

Référentiel Pédo-Géochimique du Nord-Pas de Calais

Méthode et principaux résultats

T. Sterckeman⁽¹⁾, F. Douay⁽²⁾, D. Baize⁽³⁾, H. Fourier⁽²⁾, N. Proix⁽⁴⁾ et C. Schwartz⁽²⁾

(1) INPL(ENSAIA)/INRA, Laboratoire Sols et Environnement, BP 172, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

(2) ISA, Laboratoire Sols et Environnement, 48, boulevard Vauban, 59046 Lille Cedex, France

(3) INRA, Unité de Science du Sol, BP 20619, 45166 Olivet cedex, France

(4) INRA, Laboratoire d'Analyses des Sols, 273, rue de Cambrai, 62000 Arras, France

RÉSUMÉ

Le Référentiel Pédo-Géochimique (RPG) est le résultat d'un inventaire géochimique des sols du Nord-Pas de Calais, réalisé selon une approche typologique. Ces sols sont issus uniquement de matériaux sédimentaires. Les concentrations totales en Al, Fe et en 18 éléments en traces, ainsi que les paramètres pédologiques habituels, ont été mesurés dans les échantillons de 271 horizons de surface et 487 de profondeur issus de 22 types de roches et de formations superficielles. Les facteurs d'enrichissement calculés par rapport à Al ou Fe montrent que les matériaux parentaux sont enrichis en presque tous les éléments en traces au regard de la croûte continentale supérieure. Les roches calcaires du Carbonifère, du Crétacé et du Jurassique sont particulièrement enrichies en Cd, probablement par substitution du métal au Ca de la calcite. Dans les horizons profonds, les éléments les moins mobiles géochimiquement (Bi, Co, Cr, Cu, In, Ni, Pb, Sn, Tl, V, Zn, dont le potentiel ionique, Z/r , se situe entre 3 et 7) sont associés à la fraction $< 2 \mu\text{m}$. Les éléments plus mobiles (As, Cd, Hg, Mn, Mo, Sb, Se) sont moins, voire non corrélés à cette fraction. Le cadmium est particulièrement associé au manganèse. Le mercure, Pb, Sb et surtout Se montrent de fortes affinités pour la matière organique. Les horizons de surface sont enrichis en tous les éléments en traces, à l'exception de Co, Cr et Ni. Cet enrichissement est essentiellement dû aux contaminations anthropiques, la matière organique agissant comme un puits vis-à-vis des éléments exogènes. Rapporter les teneurs en éléments en traces à celles en Al ou Fe permet de réduire la variation du fond pédo-géochimique liée au matériau parental. De ce fait, la distribution des ratios [élément en traces]/([Al] ou [Fe]) donne une estimation du fond pédo-géochimique qui peut être appliquée à tous les sols du Nord-Pas de Calais.

Mots clés

Sol, élément en traces, fond pédo-géochimique, inventaire géochimique, facteur d'enrichissement, contamination diffuse.

SUMMARY**PEDO-GEOCHEMICAL REFERENCE SYSTEM OF NORD-PAS DE CALAIS: Methods and main results**

The pedo-geochemical reference system (RPG) is the result of the geochemical survey of the soils from Nord-Pas de Calais, carried out according to a typological approach. These soils are all developed in sedimentary materials. Total concentrations of Al, Fe and 18 trace elements, as well as common pedological parameters, were determined in samples from 271 surface and 487 deep horizons developed in 22 types of rocks and superficial deposits. Enrichment factors calculated against Al or Fe show that the parent materials are enriched with nearly all the trace elements, compared to the upper continental crust. Calcareous rocks from Carboniferous, Cretaceous and Jurassic eras are enriched in Cd, probably because the metal substitutes for Ca of calcite. In the deep horizons, the least geochemically mobile (i.e. ionic potential, Z/r , ranges from 3 to 7) elements (Bi, Co, Cr, Cu, In, Ni, Pb, Sn, Tl, V, Zn) seem mainly associated with the $<2 \mu\text{m}$ fraction. More mobile elements (As, Cd, Hg, Mn, Mo, Sb, Se) are less or not correlated to this fraction. Cadmium is particularly associated with Mn. Mercury, Pb, Sb and Se show strong affinities with organic matter. Topsoils are enriched with all the trace elements, except Co, Cr, and Ni. This enrichment is mainly due to human contamination, organic matter acting as a sink for exogenous elements. Normalising the trace element contents against that of Al or Fe allows to reduce the variability of the background content due to parent material. Therefore, the distribution of $[\text{Trace element}]/([\text{Al}] \text{ or } [\text{Fe}])$ in the deep soil horizons gives an estimation of the background content which can be applied to all soils from Nord-Pas de Calais.

Key-words

Soil, trace element, background content, geochemical survey, enrichment factor, diffuse contamination.

RESUMEN**REFERENCIAL PEDO-GEOQUÍMICO DE LA REGIÓN NORTE-PAS DE CALAIS: Método y principales resultados**

El Referencial Pedo-Químico (RGP) es el resultado de un inventario geoquímico de los suelos de la región "Norte-Pas de Calais" realizado según un enfoque tipológico. Estos suelos son únicamente resultantes de materiales sedimentarios. Las concentraciones totales en Al, Fe y en 18 elementos en trazas, así que los parámetros pedológicos habituales, fueron medidos en las muestras de 271 horizontes de superficie y 487 de profundidad resultantes de 22 tipos de rocas y de formaciones superficiales. Los factores de enriquecimiento calculados en relación a Al o Fe muestran que los materiales parentales se enriquecieron en casi todos los elementos en trazas en cuanto a la costra continental superior. Las rocas calcáreas del carbonífero, del cretácico y del jurásico se enriquecieron en Cd, probablemente por sustitución del metal al Ca de la calcita. En los horizontes profundos, los elementos los menos móviles geoquímicamente (Bi, Co, Cr, Cu, In, Ni, Pb, Sn, Tl, V, Zn cuyo potencial iónico, Z/r se sitúa entre 3 y 7) se asociaron a la fracción < 2 . Los elementos más móviles () son menos, quizás no asociados a esta fracción. El cadmio es perfectamente asociado al manganeso. El Hg, Pb, Sb y sobre todo Se muestran fuertes afinidad para la materia orgánica. Los horizontes de superficie se enriquecieron en todos los elementos en trazas, excepción de Co, Cr, y Ni. Este enriquecimiento es esencialmente debido a las contaminaciones antrópicas, la materia orgánica que actúa como un pozo en frente de los elementos exógenos. Si se liga los contenidos en elementos en trazas a los en Al o Fe permite reducir la variación del fondo pedo-geoquímico ligado al material parental. De hecho, la distribución de los ratios [elementos en trazas] / ([Al] o [Fe]) da una estimación del fondo pedo-geoquímico que puede ser aplicada a todos los suelos de la región Norte – Pas de Calais..

Palabras clave

Suelo, elemento en trazas, fondo pedo-geoquímico, inventario geoquímico, factor de enriquecimiento, contaminación difusa.

Dans une région aussi densément peuplée que le Nord-Pas de Calais, parmi les plus industrielles et les plus intensivement cultivées de France, la pression de l'activité humaine sur le sol est particulièrement forte. Les contaminations des sols par les éléments en traces y sont relativement fréquentes, du fait par exemple du régamage sur les parcelles agricoles des boues de curage des cours d'eau et canaux, des rejets des industries, du recyclage en agriculture des boues de stations d'épuration des eaux. La région a aussi hérité de nombreuses friches industrielles dont les sols sont contaminés et qu'il faut inventorier, caractériser et réhabiliter. C'est pourquoi, en 1993, les représentants du Conseil Régional du Nord-Pas de Calais exprimèrent le besoin de références qui permettent d'évaluer la qualité des sols et notamment leur niveau de contamination. Ils souhaitaient notamment que la base de connaissances sur les sols régionaux soit enrichie d'informations sur les teneurs pédo-géochimiques en éléments en traces.

Assez naïvement, car rien de tel n'avait été tenté en France ni même en Europe, nous avons alors proposé de réaliser un « Référentiel Pédo-Géochimique » (RPG) régional. Il s'agissait de fournir une appréciation des teneurs naturelles et habituelles en éléments en traces dans les principaux types de sols régionaux. La proposition était d'autant plus audacieuse que nous ne disposions que d'une cartographie très partielle des sols à moyenne échelle. Il n'était pas aisé de localiser les types de sols et d'en évaluer précisément la surface, ni de connaître précisément leurs propriétés physico-chimiques.

Nous avons élaboré le RPG dans le but d'en faire d'abord un outil de gestion, permettant d'évaluer toute contamination du sol par les éléments en traces, même faible, à l'échelle d'une parcelle. Mais le RPG a également été construit avec l'intention de mieux cerner le déterminisme de la dispersion de ces éléments dans les sols à l'échelle d'une vaste zone sédimentaire. Il était en outre l'occasion de mettre en œuvre, pour la première fois en France, une approche dite « typologique », c'est à dire fondée sur un échantillonnage stratifié selon la typologie des sols, leurs horizons et leurs usages (Pierce *et al.*, 1982 ; Baize, 1997). Cette approche est radicalement différente de celles basées sur des échantillonnages systématiques de sédiments de cours d'eau ou de sols, développées pour la prospection minière ou la cartographie géochimique à petite échelle, et parfois utilisées en géochimie environnementale. La réalisation du RPG Nord-Pas de Calais était aussi l'occasion d'évaluer l'approche typologique à une époque où était envisagée la réalisation d'un inventaire géochimique des sols sur l'ensemble du territoire français.

Concrètement, nous avons proposé de constituer un catalogue informatisé des caractéristiques physico-chimiques et teneurs en éléments en traces des principaux horizons des types de sols les plus représentés dans la région. Ce catalogue est accompagné d'une banque d'échantillons des horizons, stockés pour d'éventuelles analyses ultérieures. Le RPG n'a pas pour but de cartographier le fond pédo-géochimique, mais de constituer un élément de légende

de d'une carte des sols réalisée ultérieurement. Il doit permettre à l'utilisateur, après qu'il ait identifié et caractérisé le sol du site qu'il étudie, de rechercher dans le RPG la fourchette de teneurs en tel ou tel élément que ce sol doit normalement contenir.

C'est finalement en 1998 que le Conseil Régional et le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement notifièrent le financement du programme que nous leur avons proposé. Le rapport final fut remis en septembre 2002 après quatre années consacrées surtout à l'échantillonnage et l'analyse.

Cet article de synthèse présente la méthodologie d'élaboration du RPG et ses principaux résultats, dont le lecteur pourra trouver les détails et les références complètes dans différents textes déjà publiés (Sterckeman *et al.*, 2002a ; Sterckeman *et al.*, 2002b ; Sterckeman, 2004 ; Sterckeman *et al.*, 2004 ; Sterckeman *et al.*, 2006).

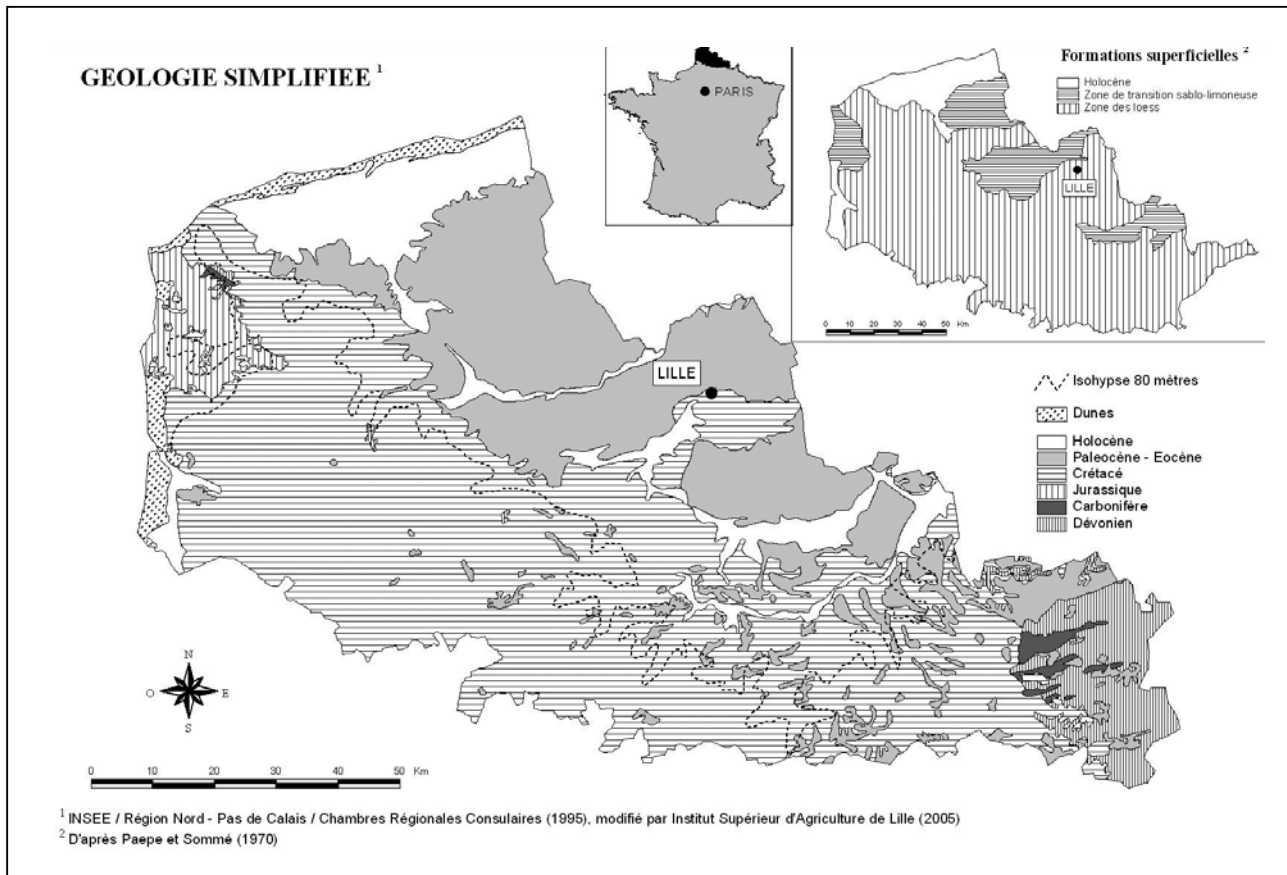
MATÉRIEL ET MÉTHODES

Région étudiée

Le Nord-Pas de Calais (12 450 km²) est limité, au nord-est par la frontière belge, au nord-ouest par la Mer du Nord, à l'ouest par la Manche et au sud par la Picardie (*figure 1*). Deux grandes unités géomorphologiques d'orientation NW-SE peuvent y être distinguées, le Haut-Pays et le Bas-Pays. L'isohypse 80 m peut être considérée comme leur ligne de séparation. Le Haut-Pays culmine à 250 m et correspond à l'anticlinal de l'Artois et à l'extrémité sud-est des Ardennes. Dans cette unité, les altitudes les plus fréquentes varient de 180 m à 220 m et les pentes de 2 % à 15 %. Le Bas-Pays est constitué de plaines basses sub-horizontales et de plaines faiblement ondulées, avec des pentes de moins de 2 %. Les altitudes des plaines basses sont inférieures à 20 m alors que celles des plaines ondulées varient entre 2 m et 50 m, sauf au niveau de buttes témoins (monts de Flandre...) dont les sommets atteignent 139 m à 176 m.

Géologiquement, le Nord-Pas de Calais est à cheval sur deux grands bassins sédimentaires : au nord, le bassin de Bruxelles-Londres, au sud, le bassin de Paris. Les formations géologiques de la région sont donc exclusivement sédimentaires et peuvent être classées en deux groupes. Le premier groupe est constitué de roches d'origine marine, datant du Primaire au Tertiaire. Ce sont des roches dures comme les calcaires, les grès ou les schistes, ou des roches tendres telles que la craie et la craie marneuse. Des roches meubles tels que l'argile et le sable sont également représentées dans ce premier groupe. Le second groupe est celui des formations superficielles, constitué principalement de matériaux loessiques, de dépôts sédimentaires marins et fluviaux et d'argile résiduelle à silex. Cette dernière est le produit de l'altération intense des formations crayeuses du Crétacé. Ce groupe compte aussi l'ensemble des produits de remaniement associant souvent des

Figure 1 - Géologie simplifiée de la région Nord-Pas de Calais.
Figure 1 - Simplified geology of the Nord-Pas de Calais region.



processus éoliens et colluviaux.

Près de 70 % de la surface régionale est utilisée par l'agriculture. Celle-ci est très diversifiée, à l'image des caractéristiques physiques et humaines des petites régions naturelles. Hormis le Bas-Boulonnais et la Thiérache où les prairies occupent plus de 50 % de la superficie, les agro-systèmes sont de type polyculture avec des productions très variées. Les céréales, la betterave sucrière, les légumes industriels, les légumes secs, les pois protéagineux et la pomme de terre occupent une place importante. La prairie permanente occupe environ 14 % de la surface régionale.

Cette utilisation intensive des terres est favorisée par une proportion importante de sols à bonne potentialité, des conditions climatiques favorables et un relief peu contraignant. Pour environ 50 % des terres, la principale contrainte est liée à un engorgement temporaire des sols en période hivernale qui résulte de la formation d'une nappe au-dessus d'un substrat imperméable. Le développement du drainage agricole a permis de pallier cette contrainte.

Les facteurs physiques et humains favorisant très fortement l'utilisation agricole des terres, le taux de boisement régional est particulièrement faible, de l'ordre de 9 %. Le maintien des massifs

forestiers (Forêts Domaniales de Boulogne, Desvres, Marchiennes, Mormal, Nieppe, Phalempin, Rihoult-Clairmarais, Saint-Amand) découle bien plus souvent des influences humaines que des contraintes liées au milieu naturel.

Sols et stratégie d'échantillonnage

Le choix des unités de sol à échantillonner a été réalisé en considérant les facteurs connus pour influencer la distribution des teneurs en éléments en traces. Ces facteurs sont le matériau parental, la pédogenèse, l'usage du sol et la distance aux sources de contamination. Ce dernier facteur a été pris en compte lors du choix des sites d'échantillonnage. N'ont en effet été retenus que des points de prélèvement éloignés des sources potentielles connues de contamination (usines, routes à trafic intense, zones urbanisées, etc.). Les usages de sol retenus sont la culture annuelle, largement dominante avec 232 sites échantillonnés, la prairie permanente (25 sites) et la forêt (14 sites).

Les sols régionaux présentent fréquemment une évolution pédogénétique peu marquée. La pédogenèse a donc peu affecté la composition des matériaux sur lesquels se sont développés les

sols. C'est évidemment le cas pour certains des sols, tels que les FLUVIOSOLS, les THALASSOSOLS ou les PELOSOLS (selon la typologie AFES (1995) qui de fait présentent un développement peu marqué. Des sols calci-magnésiques (RENDOSOLS, CALCOSOLS) issus de calcaires et de marnes sont aussi largement présents. Dans ces sols, les horizons sont peu différenciés et les minéraux argileux sont essentiellement hérités.

La plupart des autres sols sont formés à partir de matériaux plus ou moins carbonatés, ce qui exclut toute acidolyse. Quand les matériaux parentaux ne sont pas calcaires, les sols peuvent être acides sous forêt ou sous prairie permanente, mais le sont rarement sous culture annuelle, du fait d'un chaulage régulier. Dans les conditions du climat de type tempéré atlantique, l'altération est tout au plus une hydrolyse neutre modérée. Les argiles sont généralement héritées ou légèrement transformées et les néoformations assez restreintes. Le lessivage des argiles est peu important. La podzolisation est exceptionnelle et la pédogenèse est généralement orientée vers la brunification, donnant souvent des BRUNISOLS et plus rarement des NÉOLUVISOLS. On doit cependant noter deux exceptions à ce caractère général de faible altération : les sols développés dans les argiles à silex, et ceux sur les calcaires du Jurassique et du Carbonifère, qui résultent de la décarbonatation totale ou partielle des matériaux parentaux. L'évolution de ces sols est le résultat de processus pédogénétiques anciens.

L'hydromorphie, fréquente dans la région, particulièrement dans le Bas-Pays, conduit à la formation de BRUNISOLS rédoxiques, de RÉDOXISOLS-BRUNISOLS et plus rarement de RÉDOXISOLS.

Finalement, compte tenu du contexte régional, la typologie des sols - ou plus précisément des horizons - retenue pour l'élaboration du RPG est principalement basée sur la nature des matériaux parentaux, dont 22 ont été sélectionnés et échantillonnés (tableau 1).

Echantillonnage et analyse

La description selon STIPA (1982) et l'échantillonnage des sols ont été réalisés en fosse pédologique. Après séchage et tamisage, 1100 échantillons ont été stockés en pédothèque.

Dans chaque solum, trois échantillons ont été analysés : l'horizon de surface organo-minéral (horizon LA pour les sols cultivés, A pour les sols sous forêt ou prairie permanente), l'horizon C ou l'horizon le plus profond, ainsi qu'un horizon de profondeur intermédiaire aux deux précédents, le plus souvent un horizon argilluvial BT, structural S ou de transition SC. Cet horizon intermédiaire a été choisi parmi ceux n'étant pas en contact direct avec l'horizon de surface, afin d'éviter la contamination pouvant provenir de ce dernier. Dans le cas de sols superficiels, par exemple des RENDOSOLS, l'horizon intermédiaire, inexistant ou trop près de la surface, n'a pas été échantillonné.

En plus des paramètres classiques de caractérisation pédologique, les teneurs totales en deux éléments majeurs, Al et Fe, ainsi qu'en 18 éléments en traces ont été déterminées.

Les méthodes d'analyses sont présentées au tableau 2. La mise en solution des métaux a été réalisée par calcination de la prise d'essai à 450 °C, suivie d'une attaque par un mélange de HF et HClO₄ à chaud. Cette méthode conduit à la dissolution des silicates. Remarquons que le dosage des teneurs *totales* permet de mettre en évidence les relations géochimiques entre les éléments et d'expliquer au mieux la variabilité de leurs teneurs, ce que ne permet pas ou beaucoup moins le dosage des teneurs *pseudo-totales* telles qu'obtenues par exemple, après dissolution à l'eau régale.

Enfin, en marge du RPG, les isotopes du plomb ont été dosés dans tous les horizons de deux solums issus de limons loessiques, l'un sous culture annuelle, l'autre sous forêt (Sterckeman *et al.*, 2006). Ceci a été mené dans le but de rechercher l'origine de l'enrichissement des horizons de surface en Pb et d'évaluer la profondeur de la migration du métal exogène. Les deux solums ont été choisis dans le matériau parental le plus fréquent dans la région (environ 80 % des sols cultivés), sous des couvertures conférant aux horizons des propriétés physico-chimiques (notamment le pH et la teneur en carbone organique) nettement différentes.

Traitement statistique des données

Le traitement des résultats a principalement consisté en un examen des distributions de fréquence, des matrices de corrélations et des analyses en composantes principales (ACP). La forme des distributions observées a été étudiée par le calcul des coefficients de symétrie et d'aplatissement et le test de normalité de Shapiro-Wilk.

Le moyen qui nous a semblé le plus puissant pour dégager les facteurs de la variabilité des teneurs élémentaires a été l'examen visuel de simples diagrammes bivariés, ayant en abscisse une variable potentiellement explicative, comme la teneur en Al, Fe ou carbone organique dans les horizons de sol, et en ordonnée leurs teneurs en un élément en traces. De l'information concernant le type d'horizon (profondeur, type de matériau parental ou occupation du sol) ou la composition de la croûte continentale, a été également portée sur le diagramme, au moyen du symbole de représentation des données élémentaires.

Calcul des facteurs d'enrichissement

L'enrichissement des horizons de surface par rapport au matériau parental (FEP_{Al}) a été calculé en utilisant les relations suivantes :

$$FEP_{Al} = \frac{[E]_{HS}/[Al]_{HS}}{[E]_{HP}/[Al]_{HP}}$$

où [E] est la teneur totale en un élément choisi, [Al], la teneur totale en Al. HS indique un horizon de surface et HP un horizon de profondeur du même solum et dont la nature est la plus proche du matériau parental de l'horizon de surface. Ces facteurs d'enrichissement sont dits pédologiques de façon à les différencier des facteurs

Tableau 1 - Matériaux parentaux des sols échantillonnés.**Table 1 - Parent materials of the sampled soils.**

Période	Époque	Étage	Matériau parental	Code	Nombre d'horizons analysés	
NÉOGÈNE	Holocène		Alluvions marines (sable, limon et argile)	AM	65	
			Alluvions fluviatiles (argile, limon, sable et tourbe)	AFR	35	
				Alluvions de la plaine de la Lys (argile à limon argileux)	ATG	65
				Limons loessiques	LL	159
				Limons sableux loessiques	LSL	33
				Limons loessiques à silex	LLS	13
				Sables de couverture (sable et limon sableux)	SC	15
				Matériaux complexes des plaines basses (sable, sable argileux, limon, argile sableuse)	MCPB	50
				Matériaux à dominante argileuse (limon argileux, argile limoneuse)	MDA	16
				Matériaux sableux et argileux issus des formations du Tertiaire	MDSFT	28
				Formations résiduelles à silex du Boulonnais (argile à silex)	FRSB	10
				Formations résiduelles à silex du Haut-Pays, issues de l'altération de la craie (argile à silex)	FRSHP	53
	PALÉOGÈNE	Éocène	Yprésien	Argile	AT	27
Paléocène		Thanétien (Landénien)				
CRÉTACÉ	Supérieur	Sénonien	Campanien	Craie	CCS	44
			Santonien			
			Coniacien			
	Inférieur	Wealdien	Turonien	Craie marneuse, marnes, argile marneuse	MCM	22
			Cénomaniens			
			Barrémien			
Hauterivien						
Valanginien						
Berriasien						
JURASSIQUE	Supérieur	Oxfordien	Kimméridgien	Argile, sable, grès	FK	15
			Séquanien	Calcaire	CS	18
			Rauracien			
			Argovien			
	Moyen		Oxfordien s.str.	Argile et marne	FAMCO	18
			Callovien			
		Bathonien	Calcaire	CB	14	
CARBONIFÈRE	Mississipien	Moy.	Viséen	Calcaire, calcaire dolomitique	CC	16
		Inf.	Tournaisien			
DÉVONIEN	Supérieur		Famennien	Schistes micacés et calcaires	SDS	28
			Frasnien			

Tableau 2 - Méthodes d'analyse de terre utilisées. Pour les normes NF et NF ISO, consulter AFNOR (2004).**Table 2** - Methods of soil analysis. For the NF and NF ISO standards, see AFNOR (2004).

Paramètre	Principe	Norme
Préparation	Séchage à température ambiante, tamisage à 2 mm, broyage à 0,250 mm pour la mise en solution totale	NF ISO 11464
Teneur en humidité résiduelle	Pesée de la prise d'essai avant et après chauffage à 105 °C	NF ISO 11465
Granulométrie	Sédimentation (0 à 50 µm) et tamisage (> 50 µm)	NF X31-107
Carbone organique	Combustion ou oxydation sulfo-chromique (quand CaCO ₃ > 50 g kg ⁻¹)	NF ISO 10694 NF ISO 14235
Calcaire total	Mesure du volume de CO ₂ dégagé par réaction avec HCl	NF ISO 10693
pH	pH d'une suspension dans l'eau	NF ISO 10390
CEC	Percolation d'une solution d'acetate d'ammonium à 1,0 mol l ⁻¹ , à pH = 7	NF X31-130
Cations échangeables	Extraction avec une solution à 1,0 mol l ⁻¹ d'acétate d'ammonium, à pH = 7	NF X31-108
Teneurs totales en Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn	Calcination suivie par une dissolution par HF + HClO ₄ digestion à 180 °C. Dosage par ICP-OES ^b ou ICP-MS ^c .	NF ISO 14869-1
Teneur totale en Hg	Dissolution par un mélange d'acides sulfurique et nitrique à 60 °C. Dosage par CVAFS ^d	Méthode INRA ^a
Teneurs totales en As et Se	Dissolution par un mélange d'acides sulfurique et nitrique contenant V ₂ O ₅ . Dosage par CVAAS ^e	Méthode INRA ^a

^a Sterckeman et al. (2002b)^b ICP-OES : Spectrométrie d'émission atomique en plasma induit d'argon^c ICP-MS : Spectrométrie de masse couplée à un plasma induit d'argon^d CVAFS : Spectrométrie de fluorescence atomique en vapeur froide^e CVAAS : Spectrométrie d'absorption atomique en vapeur froide

d'enrichissement lithologiques (FEL_{Al}). Ceux-ci permettent d'évaluer l'enrichissement des horizons de sols, notamment des matériaux parentaux, par rapport à la composition moyenne de la croûte continentale supérieure. Ils sont calculés par l'équation suivante :

$$FEL_{Al} = \frac{[E]_s/[Al]_s}{[E]_{CSU}/[Al]_{CSU}}$$

où S se rapporte à un horizon de sol (en surface ou en profondeur) et CSU à la croûte continentale supérieure.

Les facteurs d'enrichissement ont aussi été calculés en utilisant

Fe à la place de Al. Ces éléments ont été choisis comme référence car (i) ils sont parmi les éléments les moins mobiles géochimiquement, (ii) il existe dans la croûte continentale supérieure et dans les matériaux parentaux un rapport constant entre ces éléments et de nombreux autres éléments en traces, notamment les moins mobiles, (iii) ils sont abondants et donc leur teneurs est peu modifiée par les activités humaines et (iv) il peuvent être dosés aisément par la même mise en solution que les autres éléments étudiés ici (ce qui n'est pas le cas d'éléments conservatifs comme Ti ou Zr qui demandent des dissolutions spécifiques).

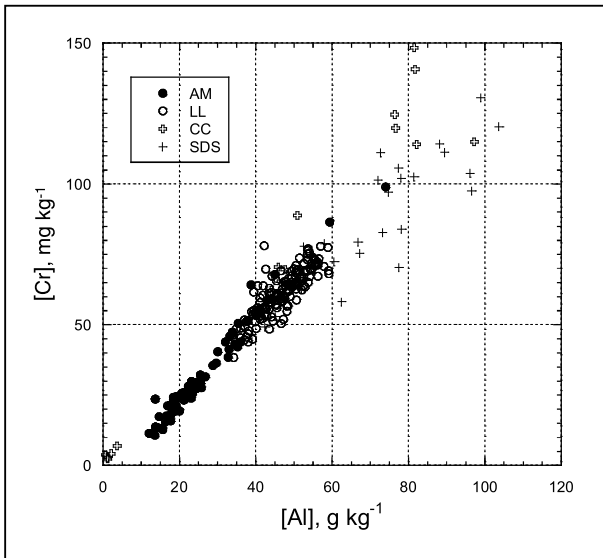
Tableau 3 - Caractéristiques physico-chimiques des horizons de sols du Nord-Pas de Calais ainsi que de la crôte continentale supérieure (CSU).
Table 3 - Physico-chemical characteristics of the Nord-Pas de Calais horizons, and of the upper continental crust (CSU).

Paramètre	Unité	Horizons de surface (A et LA)						Horizons de profondeur (E, S, BT, SC, C, H, G, R)						CSU ^a					
		n	Moyenne	Médiane	Valeurs extrêmes Min Max	5 ^{ème}	25 ^{ème}	75 ^{ème}	95 ^{ème}	n	Moyenne	Médiane	Valeurs extrêmes Min Max		5 ^{ème}	25 ^{ème}	75 ^{ème}	95 ^{ème}	
Lutum (< 2 µm)	g kg ⁻¹	271	228	204	64 640	100	151	300	410	435	284	244	21	838	81	181	352	601	-
Limons (2-50 µm)	g kg ⁻¹	271	500	515	75 784	217	379	635	741	435	441	463	22	878	62	272	652	714	-
Sables (50-2000 µm)	g kg ⁻¹	271	271	190	24 837	58	110	416	676	435	275	137	6	953	28	62	496	818	-
C organique	g kg ⁻¹	271	21,5	14,7	7,1 222,1	9,4	12,4	20,7	60,7	486	8,4	2,3	0	473,9	0,5	1,3	3,8	9,0	-
CaCO ₃	g kg ⁻¹	271	75	4	0 721	0	2	40	512	487	148	2	0	1009	0	1	148	909	-
CEC	cmol+ kg ⁻¹	271	13,64	11,48	4,14 72,85	6,17	9,15	16,35	25,01	435	13,66	11,25	1,24	169,82	3,02	7,80	16,34	28,24	-
pH		271	7,4	7,8	3,8 8,6	5,2	6,9	8,2	8,4	435	7,7	8,0	4,1	9,1	5,2	7,5	8,4	8,8	-
Al	g kg ⁻¹	271	37,3	38,0	12,1 78,1	17,7	26,9	45,6	58,9	487	42,3	43,7	0,1	125,6	4,0	25,8	55,2	85,6	72,2
Fe	g kg ⁻¹	271	21,9	20,3	4,0 101,5	9,1	15,0	26,4	39,7	487	26,1	24,9	0,3	151,8	3,0	15,9	31,7	55,5	39,9
As	mg kg ⁻¹	271	10,0	8,3	1,4 110,2	3,4	5,8	10,9	19,5	487	10,1	8,3	0,3	124,1	1,2	5,4	11,3	22,7	4,4
Bi	mg kg ⁻¹	271	0,18	0,16	0,07 0,63	0,09	0,13	0,21	0,30	487	0,15	0,14	0,01	0,60	0,03	0,08	0,19	0,32	0,23
Cd	mg kg ⁻¹	271	0,44	0,40	0,03 1,39	0,18	0,29	0,53	0,88	487	0,16	0,11	0,01	8,98	0,03	0,07	0,16	0,34	0,079
Co	mg kg ⁻¹	271	9,6	9,0	1,8 47,9	3,2	6,3	11,9	16,9	487	11,3	10,1	0,8	118,9	1,9	5,7	13,0	24,3	17
Cr	mg kg ⁻¹	271	53,1	53,0	13,7 199,8	24,4	38,1	64,0	86,5	487	60,0	61,8	1,0	305,7	7,7	41,0	74,3	117,0	80
Cu	mg kg ⁻¹	271	15,4	14,0	4,0 74,0	6,6	10,8	17,8	28,6	487	11,4	11,0	1,0	61,4	1,0	6,3	15,0	24,9	32
Hg	mg kg ⁻¹	271	0,079	0,062	0,010 0,489	0,030	0,051	0,083	0,190	487	0,036	0,023	0,010	0,515	0,010	0,010	0,040	0,118	0,0123
In	mg kg ⁻¹	271	0,039	0,038	0,010 0,107	0,020	0,030	0,048	0,063	487	0,039	0,041	0,003	0,189	0,005	0,020	0,051	0,084	-
Mn	mg kg ⁻¹	271	550	505	50 2575	178	300	705	1179	487	445	338	29	8298	81	188	533	927	774
Mo	mg kg ⁻¹	271	0,60	0,53	0,11 3,31	0,18	0,41	0,67	1,29	487	0,56	0,47	0,03	8,22	0,09	0,31	0,60	1,31	0,78
Ni	mg kg ⁻¹	271	20,9	18,9	4,5 84,4	7,0	13,2	26,4	39,6	487	27,3	23,8	1,0	489,5	3,5	12,6	32,6	65,5	38
Pb	mg kg ⁻¹	271	35,8	29,7	13,4 188,1	16,5	24,2	38,3	81,5	487	16,2	16,2	0,4	130,2	2,8	10,9	19,7	29,2	18
Sb	mg kg ⁻¹	271	0,81	0,71	0,05 3,48	0,43	0,59	0,87	1,54	487	0,51	0,47	0,03	4,40	0,14	0,35	0,62	0,88	0,3
Se	mg kg ⁻¹	271	0,34	0,28	0,05 3,13	0,15	0,22	0,37	0,69	487	0,27	0,14	0,04	12,66	0,05	0,05	0,27	0,64	0,15
Sn	mg kg ⁻¹	271	2,24	2,10	0,92 8,57	1,11	1,68	2,62	3,70	487	1,65	1,72	0,06	4,24	0,24	1,02	2,19	3,14	1,73
Tl	mg kg ⁻¹	271	0,42	0,42	0,18 1,12	0,22	0,33	0,50	0,64	487	0,43	0,43	0,01	3,61	0,05	0,28	0,52	0,76	0,47
V	mg kg ⁻¹	271	64,8	58,5	17,3 369,8	27,9	43,9	80,2	114,6	487	73,0	68,6	1,0	522,1	10,4	41,0	87,4	156,2	98
Zn	mg kg ⁻¹	271	69,7	67,1	24,2 310,0	32,3	53,9	80,7	110,8	487	54,2	48,2	2,1	481,9	12,0	31,5	64,1	121,0	70

Moyenne dans la crôte continentale supérieure, d'après Gao et al. (1998)

Figure 2 - Relation entre Al et Cr dans les horizons développés dans quelques matériaux parentaux de sols, illustrant l'effet de ces derniers sur la distribution des éléments en traces (pour la légende, voir le tableau 1).

Figure 2 - Relationship between Al and Cr in the horizons developed in some soil parent materials, illustrating the effect of the latter in the distribution of trace elements (see table 1 for the legend).



PRINCIPAUX RÉSULTATS ET DISCUSSION

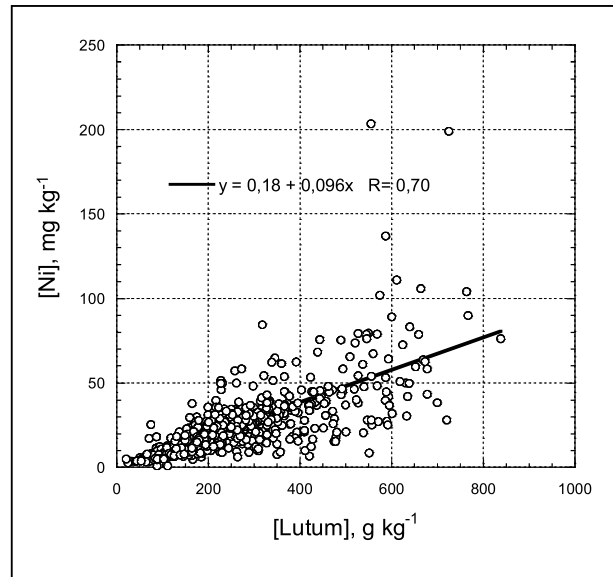
Distributions de fréquence

Les distributions des teneurs en éléments en traces, dont les principaux paramètres sont donnés au tableau 3, montrent généralement une forte dissymétrie positive. Quand elles sont log-transformées, les données montrent des distributions plus symétriques. D'après le test d'ajustement de Shapiro-Wilk, aucune distribution ne peut être considérée comme strictement normale, même après log-transformation. Cependant, la distribution log-normale est celle qui visuellement s'ajuste le mieux aux distributions observées. C'est pour cette raison que les traitements statistiques, en particulier les ACP et les matrices de corrélations, ont été réalisés sur les données log-transformées.

Par ailleurs, les teneurs en éléments en traces peuvent varier selon le matériau parental, l'horizon et l'occupation du sol. La figure 2 illustre en montrant comment la distribution de Cr dans les horizons développés dans divers matériaux parentaux varie en dispersion et/ou en position.

Figure 3 - Relation entre Ni et lutum dans les horizons (de surface et profondeur) de sols issus de tous les matériaux parentaux.

Figure 3 - Relationship between Ni and lutum in surface and deep soil horizons developed in all parent materials.



Effet des constituants minéraux majeurs sur la distribution des éléments en traces

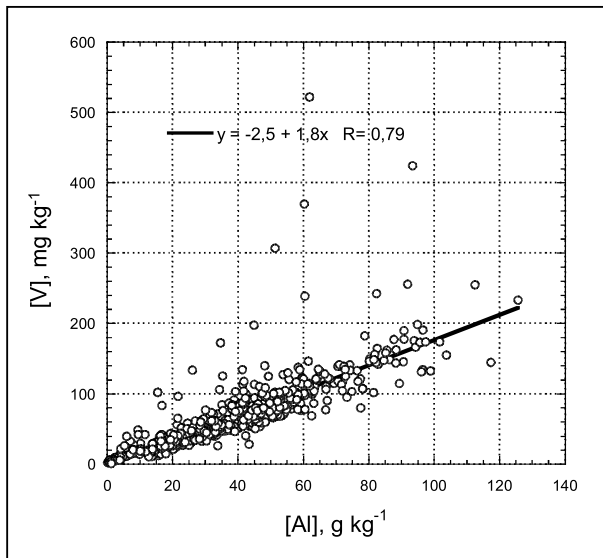
Pour de nombreux éléments en traces, il existe des corrélations positives entre leurs teneurs et le lutum¹ (figure 3), le limon fin, le fer ou l'aluminium (figure 4), et des corrélations négatives avec les sables (figure 5), et ceci indépendamment des matériaux parentaux des horizons. Cela suggère que les éléments en traces sont particulièrement associés aux phyllosilicates et aux oxydes et hydroxydes de fer de la fraction fine, inférieure à 2 µm. La fraction sableuse, constituée en grande partie de quartz, peut être considérée comme un diluant des phases porteuses, car elle contient très peu d'éléments en traces (Sterckeman, 2004 ; Hardy et Cornu, 2006). De plus, les horizons C et R des sols développés dans des roches calcaires, comme les calcaires du Crétacé Supérieur, du Séquanien, du Bathonien et du Carbonifère, contiennent à la fois peu de Fe, de Al et d'éléments en traces (sauf de Cd, comme on le verra plus loin), ce qui confirme que le carbonate de calcium agit également comme un diluant des phases porteuses (Baize, 1997).

Dans les horizons de profondeur, ces associations avec les constituants minéraux expliquent l'essentiel de la variabilité des teneurs en éléments en traces, sauf celles de Cd, Hg, Mn et Se. L'arsenic et le Mo se distinguent également, dans la mesure où leurs teneurs sont moins corrélées à Al et Fe que celles des autres élé-

1 : Du mot latin signifiant « boue ». Nous proposons d'utiliser ce terme pour désigner la fraction granulométrique comprise entre 0 et 2 µm (Collectif, 1965. De Boden van Nederland. Stichting voor Bodemkartering, Wageningen, 292 pp).

Figure 4 - Relation entre Al et V dans l'ensemble des horizons de sols.

Figure 4 - Relationship between Al and V for the soil horizons.



ments en traces, et qu'ils sont plus corrélés à Fe qu'à Al, alors que c'est l'inverse qui est observé pour les autres éléments en traces.

Dans les horizons de surface, les relations entre Al ou Fe avec As, Co, Cr, Mo, Ni, Ti et V sont identiques et aussi étroites que celles trouvées dans les horizons profonds. Les corrélations avec les deux métaux majeurs expliquent nettement moins la variabilité de Bi, Cu, In, Pb, Sb, Sn, et Zn dans les horizons de surface que ceux de profondeur (figure 6). Ces éléments montrent les enrichissements les plus élevés dans les horizons de surface, comme on le verra ci-après. Le processus d'enrichissement a probablement conduit à une modification des phases porteuses des éléments en traces dans les horizons de surface, par rapport aux horizons de profondeur.

Effet de la matière organique

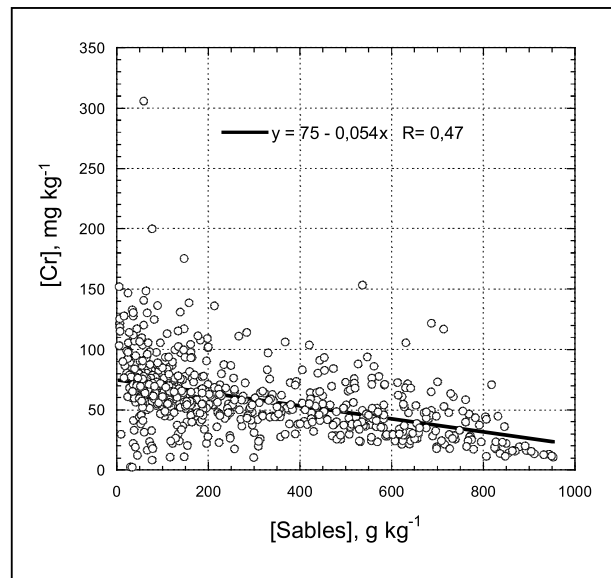
L'arsenic, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Ti et V ne montrent aucune corrélation avec le carbone organique et semblent principalement associés avec les phases minérales de la fraction fine, même dans les horizons hémi-organiques. Par contre, les matrices de corrélation et les ACP, menées en discriminant les horizons de surface et de profondeur suggèrent que Hg, Pb, Sb et Se montrent une forte affinité, voire une préférence, pour la matière organique. Le bismuth, Cu, In, Mo, Sn et Zn ont des affinités partagées en proportions variables avec les phases minérales et la matière organique.

Le sélénium présente une forte corrélation avec le carbone organique, dans les horizons contenant peu de matière organique comme dans les horizons tourbeux, qu'ils soient situés en surface ou en profondeur.

Le mercure, Pb, Sb, et Se montrent à la fois une forte association

Figure 5 - Relation entre sables et Cr dans les horizons (de surface et de profondeur) issus de tous les matériaux parentaux.

Figure 5 - Relationship between sand and Cr in surface and deep horizons developed in all parent materials.



avec la matière organique et un enrichissement important dans l'horizon de surface. Le bismuth, Cu, In, Mo, Sn et Zn montrent des enrichissements modérés dans l'horizon de surface et des corrélations plus faibles avec la matière organique. Ceci suggère que la matière organique du sol pourrait constituer un puits pour la plupart des éléments exogènes. Cependant, cet effet ne s'applique pas à Cd, qui montre de forts enrichissements dans les horizons de surface et aucun lien apparent avec la matière organique.

Les horizons tourbeux en profondeur montrent un enrichissement en Hg, Mo, Sb et Se. Cela confirme l'affinité de ces éléments pour la matière organique et suggère qu'ils pourraient provenir d'apports exogènes naturels atmosphériques (d'origine marine, volcanique, etc.), captés à l'époque où ces horizons étaient en surface.

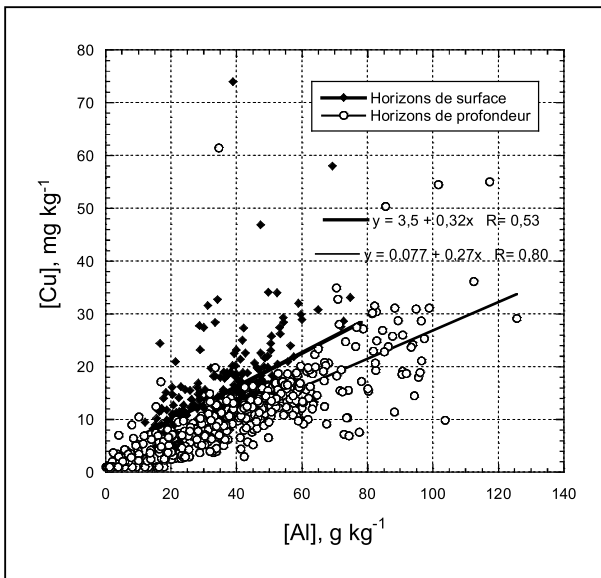
Relations de Cd avec Mn et CaCO₃

Dans les horizons profonds, la corrélation linéaire qui explique le mieux la variance de Cd est celle avec Mn ($R = 0,73$), alors que dans les horizons de surface, Cd est principalement corrélé avec Zn ($R = 0,66$).

La relation spécifique de Cd avec les oxydes de manganèse du sol est difficile à étudier car les oxydes de manganèse sont généralement intimement associés avec ceux du fer. Cependant, on peut dire que l'adsorption de Cd sur les oxydes de manganèse est réversible et augmente avec le pH (Adriano, 1986 ; Alloway,

Figure 6 - Relation entre Al et Cu dans les horizons de sols issus de l'ensemble des matériaux parentaux.

Figure 6 - Relationship between Al and Cu in the soil horizons developed in all the parent materials.



1995). Didier *et al.* (1993) et Mench *et al.* (1994) ont démontré que l'addition d'oxydes de manganèse hydratés réduit l'extractibilité et la phytodisponibilité du Cd de sols basiques contaminés, et ceci bien plus que l'ajout d'oxydes de fer ou de calcaire. Sterckeman (2000) a observé au moyen de corrélations multiples, que le Cd extrait de divers horizons de surface cultivés par une solution de CaCl_2 ou de NH_4NO_3 était proportionnel à la teneur totale en Cd et inversement proportionnel à celle en Mn. Cette tendance n'était pas visible dans les horizons acides. En outre, Baize et Tomassone (2003) ont montré que le Cd qui passe dans le grain de blé est inversement proportionnel à la teneur totale en Mn du sol. Ces résultats suggèrent donc que dans les horizons profonds des sols du Nord-Pas de Calais, pour la plupart basiques, Cd serait spécifiquement lié aux oxydes de manganèse. La nature de ces liens est inconnue. Cependant, l'instabilité des oxydes de manganèse avec les conditions d'oxydo-réduction pourrait avoir des répercussions sur la dynamique du Cd.

Les horizons C et R des sols développés dans les roches calcaires présentent souvent des teneurs en Cd plus élevées que celles des autres horizons de profondeur. En 1958, Goldschmidt prédisait que du fait de fortes similarités de rayon ionique, Cd pourrait se substituer à Ca dans les sédiments calcaires marins. Plus tard, des teneurs anormales en Cd ont été observées dans des sols développés sur des roches de calcaires du Jurassique et du Crétacé, en France et en Suisse (Baize *et al.*, 1999 ; Baize et Sterckeman, 2001). L'affinité de Cd pour CaCO_3 a été confirmée dans différents travaux (Alloway, 1995). Ainsi, Martin-Garin *et al.* (2003) rapportent qu'à court terme, Cd s'adsorbe sur la calcite et qu'à plus long terme,

il diffuse dans le cristal de carbonate pour former une solution solide de calcite-otavite. Ces informations expliquent les fréquents enrichissements en Cd que nous avons constatés dans les horizons C et R développés sur roches carbonatées.

Enrichissement des horizons de surface

Tous matériaux parentaux et occupations de sol confondus, les FEP_{Al} pour Co, Cr, Ni et V sont proches de 1, indiquant que les horizons de la surface des sols ne sont ni enrichis ni appauvris en ces éléments. Il semble cependant qu'un léger enrichissement en V existe dans les sols issus de limons loessiques (Sterckeman *et al.*, 2006). L'arsenic, Bi, In, Mo et Tl montrent des FEP_{Al} allant de 1,1 à 1,5 alors que ceux de Cu, Mn, Sb, Sn et Zn vont de 1,5 à 2. Des FEP_{Al} supérieurs à 2 ont été trouvés pour Cd, Hg, Pb et Se.

Les FEP_{Al} supérieurs à 1 peuvent être classés selon l'usage du sol dans l'ordre suivant : forêt > prairie permanente > culture annuelle. Ce classement est cependant essentiellement dû à la différence d'épaisseur des horizons. En effet les facteurs d'enrichissement sont calculés à partir des concentrations. Un mince horizon forestier ayant accumulé un métal exogène montre alors un enrichissement plus fort qu'un horizon labouré plus épais où la même quantité de métal a été diluée. Quand l'enrichissement est calculé en s'affranchissant de l'épaisseur de l'horizon, l'effet de l'occupation du sol est différent. Ainsi, dans les sols développés sur limons loessiques, les enrichissements ont été rapportés à l'unité de surface, de façon à pouvoir les comparer dans le cas d'horizons d'épaisseurs différentes (tableau 4). Il s'avère alors que les enrichissements en Cd, Cu, Hg, Mn, Pb, Sn et Zn sont sensiblement plus élevés sous prairie permanente, et surtout sous culture annuelle que sous forêt. Ceci suggère une origine pour partie agricole des enrichissements en ces éléments. Celle-ci demeure cependant incertaine, car par ailleurs, l'acidité des sols sous forêt peut favoriser la lixiviation d'éléments en traces (Heinrichs et Mayer, 1977 ; Bergkvist *et al.*, 1989).

On peut considérer qu'il n'y a pas d'apport exogène, et notamment pas de contamination humaine notable des sols par Co, Cr et Ni. Différents arguments indiquent que l'enrichissement en surface par tous les autres éléments est dû, en majeure partie, aux activités anthropiques (agriculture, retombées atmosphériques, recyclage des déchets, etc.). L'analyse isotopique du Pb dans deux profils de sols loessiques, l'un sous forêt, l'autre sous culture a ainsi montré que la totalité de l'enrichissement en Pb était exogène (Sterckeman *et al.*, 2006) et essentiellement lié à l'activité humaine. De plus, l'enrichissement en Pb des horizons de surface des sols issus de limons loessiques s'est révélé corrélé à celui de Cu, Hg, Mo, Sb, Se et Sn. Comme les sols sur limons loessiques couvrent plus de la moitié de la surface du Nord-Pas de Calais, on peut admettre que les sols développés sur d'autres matériaux parentaux ont été et sont exposés de la même façon, et que leur enrichissement a la même origine que celui des sols loessiques.

Les horizons tourbeux de profondeur ne sont pas enrichis en As,

Tableau 4 - Enrichissements des horizons de surface (A ou LA) des sols issus de limons loessiques, exprimés en gramme d'élément par mètre carré.**Table 4** - Enrichments of the surface horizons (A or LA) of the soils developed from loessic loams, in gram of element per square metre.

Occupation du sol	Paramètre g m ⁻²	As	Bi	Cd	Cu	Hg	In	Mn	Mo	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn
Toutes (n = 52)	Moyenne	0,17	0,007	0,080	1,4	0,013	0,001	45,7	0,029	5,0	0,071	0,031	0,19	0,012	0,7	5,7
	Médiane	0,18	0,005	0,080	0,9	0,009	0,001	47,3	0,022	4,0	0,069	0,029	0,11	0,012	0,6	5,6
	5 ^{ème} centile	-0,66	-0,001	0,007	-0,2	0,002	-0,001	2,6	0,002	1,9	0,020	0,010	0,05	0,004	-2,0	0,6
	95 ^{ème} centile	0,94	0,016	0,158	4,7	0,043	0,003	93,8	0,061	10,3	0,149	0,069	0,48	0,022	3,4	11,5
Culture annuelle (n = 38)	Moyenne	0,19	0,006	0,097	1,5	0,015	0,001	50,3	0,031	5,6	0,074	0,031	0,22	0,013	0,6	6,5
	Médiane	0,18	0,005	0,085	1,0	0,010	0,001	49,8	0,029	4,6	0,071	0,029	0,12	0,015	0,6	6,5
	5 ^{ème} centile	-0,67	-0,001	0,047	-0,3	0,004	-0,001	10,2	0,002	2,1	0,017	0,008	0,05	0,007	-2,3	1,5
	95 ^{ème} centile	0,97	0,015	0,181	4,2	0,049	0,003	92,4	0,065	10,5	0,145	0,065	0,69	0,023	4,0	13,1
Prairie permanente (n = 11)	Moyenne	0,12	0,008	0,048	1,5	0,008	0,000	43,1	0,024	3,8	0,063	0,034	0,13	0,009	1,1	4,3
	Médiane	0,17	0,005	0,050	0,8	0,006	0,000	34,7	0,022	3,4	0,053	0,030	0,11	0,009	1,1	3,6
	5 ^{ème} centile	-0,38	0,001	0,017	0,1	0,002	-0,001	6,8	0,001	1,5	0,025	0,016	0,05	0,004	-0,7	1,6
	95 ^{ème} centile	0,64	0,021	0,094	4,9	0,019	0,002	95,4	0,053	7,2	0,132	0,071	0,24	0,015	2,9	7,3
Forêt (n = 3)	Moyenne	0,16	0,009	0,002	0,2	0,007	0,002	2,3	0,029	2,8	0,063	0,024	0,08	0,006	0,2	0,4
	Médiane	0,21	0,009	0,001	0,2	0,007	0,002	2,2	0,030	2,4	0,071	0,024	0,08	0,006	0,2	0,3
	5 ^{ème} centile	0,05	0,007	0,001	0,2	0,005	0,001	-0,9	0,021	2,1	0,048	0,020	0,06	0,005	0,1	0,3
	95 ^{ème} centile	0,24	0,011	0,003	0,4	0,009	0,002	5,5	0,036	3,6	0,074	0,028	0,10	0,009	0,4	0,5

Bi, Cd, Cu, In, Mn, Pb, Sn, Tl ou Zn. Or ils ont été formés en surface, à une époque où les émissions liées aux activités humaines étaient probablement nettement plus faibles. Si des apports exogènes non anthropiques sont à l'origine des enrichissements constatés dans tous les horizons de surface, on devrait en retrouver la trace dans les tourbes profondes, au moins pour les éléments comme Pb dont on sait qu'ils ont de fortes affinités pour la matière organique (Shotyk *et al.*, 2003 ; Monna *et al.*, 2004). Ceci laisse donc penser que l'enrichissement des horizons de surface est postérieur à l'enfouissement des couches tourbeuses et résulterait donc majoritairement de contaminations récentes datant de l'ère industrielle.

Les quantités moyennes d'éléments exogènes par hectare de

sol sous culture ont été estimées en utilisant l'épaisseur mesurée de l'horizon et une densité apparente moyenne de 1,4 t m⁻³. Les apports les plus importants sont ceux de Zn (environ 48 kg ha⁻¹), Pb (36 kg ha⁻¹) et Cu (10 kg ha⁻¹). Si l'on considère que l'enrichissement en plomb est dû à de la contamination atmosphérique diffuse, l'enrichissement en ce métal peut être extrapolé à l'ensemble de la région, quel que soit l'usage du sol. La contamination anthropique diffuse aurait ainsi amené de l'ordre de 45 000 t de Pb à la surface des sols du Nord-Pas de Calais. Cette estimation ne tient pas compte des apports plus ponctuels, aux abords des usines, des routes à grande circulation, des zones urbanisées, etc.

Tableau 5 - Variabilité des facteurs d'enrichissement lithologique moyens des horizons profonds de chacun des matériaux parentaux.

Table 5 - Variability of the mean lithologic enrichment factors of the deep horizons of each parent material.

	Maximum	Minimum	Max-Min
As	24,9	2,36	22,5
Bi	4,74	0,88	3,85
Cd	117	0,86	117
Co	4,99	0,64	4,35
Cr	2,47	1,03	1,44
Cu	1,29	0,33	0,96
Fe	2,57	0,82	1,75
Hg	32,8	2,11	30,7
In	2,49	1,06	1,43
Mn	12,5	0,26	12,3
Mo	21,0	0,75	20,2
Ni	2,82	0,62	2,19
Pb	3,82	0,93	2,88
Sb	24,6	1,89	22,7
Se	341	1,36	339
Sn	3,96	1,49	2,47
Tl	2,93	1,17	1,76
V	2,84	0,94	1,90
Zn	7,31	1,02	6,28

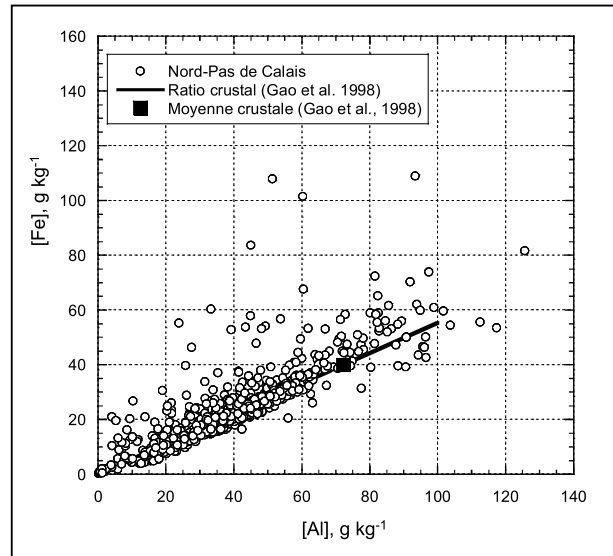
Comparaison à la composition de la croûte continentale

Les valeurs centrales des distributions de teneurs en éléments en traces des horizons de sol, en particulier ceux de profondeur, sont proches des teneurs moyennes dans la croûte continentale supérieure (CSU) (tableau 3).

Les valeurs de FEL_{Al} des horizons profonds varient grandement selon les éléments et les matériaux parentaux, mais sont dans l'ensemble supérieures à 1 (tableau 5). Les matériaux parentaux apparaissent ainsi globalement enrichis pour la plupart des éléments en traces mesurés. Ceci indique que le processus de genèse des sédiments conduit à une concentration relative des éléments en traces, probablement par adsorption sur les colloïdes et précipitation durant le transport et la sédimentation en milieux aqueux. Le cuivre est le seul élément qui montre un appauvrissement notable dans presque tous les matériaux parentaux, appauvrissement que nous ne pouvons pas expliquer. Par ailleurs, le manganèse et Mo montrent tantôt des appauvrissements, tantôt des enrichissements, selon le matériau parental.

Figure 7 - Relation entre Al et Fe dans les horizons de sols du Nord-Pas de Calais.

Figure 7 - Relationship between Al and Fe in the soil horizons from Nord-Pas de Calais.



Les teneurs en Fe et Al dans les horizons de sol sont le plus souvent inférieures à la moyenne dans la CSU, confirmant la dilution, par du quartz ou du carbonate, des phyllosilicates et des oxyhydroxydes de fer lors de la genèse des sédiments. Il est logique dans ce cas de constater que le rapport $[Fe]/[Al]$ de la plupart des horizons est proche de celui de la C, et correspond à la pente de la corrélation entre les deux métaux (figure 7). Cette relation est cohérente avec le fait que les réactions de la pédogenèse ont des effets similaires sur la dynamique de Fe et Al (Pédro et Delmas, 1970 ; Duchaufour, 1983). Leur proximité de comportement chimique fait que ces deux éléments, parmi les moins mobiles géochimiquement (voir ci-après), peuvent être employés comme références dans le calcul de facteurs d'enrichissement. Cependant, les variations dans les conditions d'oxydo-réduction des sols expliquent très probablement les déviations du rapport qui sont observées dans 10 % des horizons. Comme il peut y avoir ségrégation de Fe du fait de ses variations d'état d'oxydation, Al nous paraît être un élément plus conservatif, ce qui justifie son utilisation dans le calcul de nos facteurs d'enrichissement, en particulier vis-à-vis de la CSU.

Mobilité géochimique des éléments

Il a été montré que les valeurs de FEL_{Al} pour un élément en traces donné peuvent varier selon le matériau parental (tableau 5). Ceci permet d'évaluer la mobilité géochimique des éléments, telle que révélée au cours de la genèse des sédiments (altération, transport, sédimentation et diagenèse). En effet, plus un élément est sensible aux variations des conditions thermodynamiques de cette genèse, plus ces conditions pourront entraîner

sa ségrégation. De ce fait, plus le FEL_{Al} d'un élément varie avec le matériau parental, plus grande est la mobilité géochimique de l'élément. Le chrome, Cu, Fe, In, Tl et V montrent les plus faibles variations de FEL_{Al} et peuvent donc être considérés comme les éléments les moins mobiles. Ceci est cohérent avec leur potentiel ionique (rapport de la charge Z au rayon r de l'ion), qui pour ces éléments se situe entre 3 et 7 (Goldschmidt, 1958 ; Pédro et Delmas, 1970). C'est aussi cohérent avec le faible enrichissement des sédiments par ces éléments. La forte variabilité des FEL_{Al} de As, Cd, Hg, Mn, Mo, Sb et Se révèle la grande mobilité de ces éléments. Elle peut être expliquée par leur potentiel ionique, qui est soit inférieur à 3, soit supérieur à 7. Certains de ces éléments montrent de forts enrichissements dans la plupart des matériaux parentaux (As, Cd, Hg, Sb et Se), alors que d'autres (Mn, Mo) ne montrent aucun enrichissement en moyenne. Les autres éléments (Bi, Co, Ni, Pb, Sn, Zn) sont dans une position intermédiaire, Zn étant à la limite avec les éléments les plus mobiles et Ni à celle avec les moins mobiles. Ceci encore peut être expliqué par le potentiel ionique, aux environs de 3 pour Bi, Co, Ni, Zn ou de 7 pour Sn. Le plomb constitue une exception notable à l'explication de la mobilité géochimique par le potentiel ionique. En effet, ses valeurs de FEL_{Al} varient de façon modérée, bien que son potentiel ionique soit inférieur à 2.

Fond pédo-géochimique

Le gestionnaire de la qualité des sols a besoin de teneurs de référence pour en déduire, à partir d'une analyse du sol actuel, le niveau de contamination de celui-ci. Notre travail a permis de donner les paramètres des distributions statistiques des teneurs dans chacun des types de sols, différenciés par le matériau parental et le type d'horizon (Sterckeman *et al.*, 2002b). En dégagant les principaux facteurs de la variabilité des teneurs en élément en traces dans les horizons de sol, il permet également de proposer une méthode pour évaluer, dans la région Nord-Pas de Calais, le fond pédo-géochimique naturel en s'affranchissant de la nature du matériau parental. En effet, on a vu, notamment au travers des corrélations avec Al ou Fe, que dans les horizons profonds le ratio de nombreux éléments en traces à Al ou Fe était indifférent à la nature du matériau parental, de l'horizon et de l'occupation du sol. Ceci permet donc d'utiliser les distributions de ces ratios pour caractériser le fond pédo-géochimique naturel de chaque élément, en particulier de Bi, Co, Cr, Cu, In, Ni, Pb, Sn, Tl, V et Zn. Dans la région Nord-Pas de Calais, la contamination d'un horizon de sol en un de ces éléments (ET) peut être évaluée en comparant son ratio $[ET]/[Al]$ ou $[ET]/[Fe]$ à ceux donnés au *tableau 6*.

CONCLUSIONS

La variété des substrats géologiques et des formations superficielles du Nord-Pas de Calais a permis de comprendre les facteurs

et les règles de la distribution des éléments en traces dans les sols développés sur des matériaux sédimentaires.

Bien entendu, les teneurs élémentaires des sols dérivent d'abord de celles des matériaux parentaux dont ils sont issus. Ceux-ci sont le résultat de l'altération de la croûte continentale supérieure, au travers de la sédimentogenèse qui conduit à une composition des roches sédimentaires sensiblement différente de celle de la croûte. En effet, la plupart des éléments changent de phase porteuse, passant des minéraux primaires aux minéraux secondaires très réactifs constituant la fraction la plus fine des sédiments (phyllosilicates, oxydes et hydroxydes de fer). Par ailleurs, selon leurs propriétés chimiques intrinsèques, qui peuvent être représentées de façon pertinente par leur potentiel ionique (Z/r), les éléments sont plus ou moins ségrégués. C'est-à-dire qu'à l'occasion de différents processus physico-chimiques (dissolution, adsorption, précipitation, etc.), le ratio de leur concentration à celle des autres éléments va être plus ou moins modifié au regard du ratio correspondant dans la croûte continentale. La conséquence de ceci est, pour les matériaux parentaux du Nord-Pas de Calais, une augmentation de la proportion de la plupart des éléments en traces par rapport aux éléments majeurs Fe ou Al. L'autre conséquence de la sédimentogenèse est une dilution des teneurs en éléments en traces, en Fe et en Al par rapport aux teneurs crustales. Cette dilution est due d'une part à l'addition de carbonates par les organismes marins, et d'autre part au tri granulométrique durant le transport, la sédimentation et la formation d'horizons par illuviation. Ce tri conduit globalement à une augmentation de la fraction grossière constituée de quartz, résistant à l'altération et pauvre en éléments en traces.

Par ailleurs, dans cette région densément peuplée et industrialisée, l'activité humaine a considérablement modifié les teneurs en éléments en traces des horizons de surface, du fait des contaminations de l'agriculture, de l'industrie et des combustions des énergies fossiles. La matière organique présente dans ces horizons semble retenir en grande partie les éléments exogènes.

Les sols développés sur différents matériaux parentaux présentent des fonds pédo-géochimiques différents et le RPG a permis de bien les caractériser, de même que leurs teneurs agricoles habituelles (TAH). En outre, la variabilité du fond pédo-géochimique régional peut être réduite en rapportant les teneurs en éléments en traces à celles en Al ou Fe. Ainsi, la distribution des ratios [élément en traces]/([Al] ou [Fe]) dans les horizons profonds donne une estimation du fond pédogéochimique qui peut être appliquée à tous les sols du Nord-Pas de Calais.

Pour la suite, nous envisageons de spatialiser les données renseignant sur les teneurs en éléments en traces du RPG par méthodes géostatistiques, afin de donner une image du fond pédogéochimique naturel et des TAH et d'évaluer la qualité de cette représentation. Nous voulons également croiser la cartographie des enrichissements de surface avec les données spatialisées, actuelles et passées, de l'occupation du sol dans le but de rechercher les principales sources de ces enrichissements.

L'approche utilisée pour le RPG est probablement applicable à d'autres bassins sédimentaires. Elle pourrait par exemple être

Tableau 6 - Paramètres des distributions des rapports [élément en traces]/[Al] et [élément en traces]/[Fe] dans les horizons profonds des sols du Nord-Pas de Calais.**Table 6** - Characteristics of the distributions of the ratios [trace element]/[Al] and [trace element]/[Fe] in the deep soil horizons from Nord-Pas de Calais.

	[Élément en traces]/[Al]					[Élément en traces]/[Fe]				
	Médiane	Centile				Médiane	Centile			
		5 ^{ème}	25 ^{ème}	75 ^{ème}	95 ^{ème}		5 ^{ème}	25 ^{ème}	75 ^{ème}	95 ^{ème}
As	0,20	0,11	0,16	0,24	0,66	0,35	0,18	0,29	0,41	0,82
Bi	0,0034	0,0026	0,0031	0,0039	0,0075	0,0060	0,0033	0,0052	0,0068	0,0113
Cd	0,0027	0,0007	0,0018	0,0039	0,0385	0,0049	0,0011	0,0029	0,0073	0,0521
Co	0,23	0,12	0,20	0,29	0,85	0,41	0,23	0,35	0,49	1,41
Cr	1,35	1,05	1,26	1,56	2,57	2,44	1,43	2,24	2,68	3,41
Cu	0,27	0,12	0,22	0,31	0,56	0,47	0,19	0,35	0,53	0,91
Hg	0,0006	0,0002	0,0004	0,0011	0,0045	0,0011	0,0004	0,0006	0,0019	0,0067
In	0,0009	0,0006	0,0008	0,0010	0,0024	0,0016	0,0009	0,0014	0,0018	0,0030
Mn	9,3	2,0	5,9	13,1	67,0	17,0	3,1	9,9	22,8	98,9
Mo	0,011	0,005	0,009	0,015	0,048	0,019	0,010	0,016	0,023	0,059
Ni	0,58	0,29	0,47	0,69	1,51	0,98	0,52	0,78	1,13	2,00
Pb	0,39	0,26	0,35	0,45	0,78	0,67	0,35	0,56	0,78	1,34
Sb	0,012	0,007	0,010	0,016	0,034	0,021	0,012	0,016	0,026	0,061
Se	0,0037	0,0010	0,0023	0,0064	0,0285	0,0063	0,0019	0,0039	0,0104	0,0384
Sn	0,039	0,033	0,037	0,042	0,062	0,071	0,036	0,059	0,079	0,110
Tl	0,0099	0,0075	0,0092	0,0110	0,0160	0,0172	0,0097	0,0142	0,0199	0,0356
V	1,60	1,16	1,41	1,92	3,85	2,77	1,94	2,60	3,05	4,22
Zn	1,16	0,86	1,05	1,41	3,71	2,05	1,34	1,85	2,36	4,98

[Élément en traces] est en mg kg⁻¹ alors que [Al] et [Fe] sont en g kg⁻¹

testée sur les Bassins Parisien et de Bruxelles-Londres. Il serait intéressant d'examiner les relations entre éléments dans les zones de la couverture pédologique ayant subi des pédogenèses plus poussées, comme la podzolisation ou une pédogenèse marquée par d'intenses et anciennes variations des conditions d'oxydo-réduction. Ces situations devraient conduire à des résultats en partie différents de ceux trouvés dans le Nord-Pas de Calais, où l'évolution des sols est modérée.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Conseil Régional du Nord-Pas de Calais et le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement pour le soutien qu'ils ont apporté à l'élaboration du Référentiel Pédo-Géochimique. Nous remercions également F. Bordas, G. Colinet et le troisième correcteur anonyme pour leurs suggestions d'amélioration de notre manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- Adriano D.C., 1986 - Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York, 533 p.
- AFES, 1995 - Référentiel pédologique 1995 - Techniques et pratiques. Institut National de la Recherche Agronomique, Paris, 332 p.
- AFNOR, 2004 - Evaluation de la qualité des sols. Volume 1 - Méthodes d'analyse chimique. AFNOR, Saint-Denis La Plaine, 461 pp.
- Alloway B.J., 1995 - Cadmium. In : B.J. Alloway (Editor), Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, Glasgow, pp. 122-151.
- Baize D., 1997 - Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Institut National de la Recherche Agronomique, Paris, 409 p.
- Baize D., Deslais W., Gaiffe M., 1999 - Anomalies naturelles en cadmium dans les sols de France. Etude et Gestion des Sols, 6(2): pp. 85-104.
- Baize D., Sterckeman T., 2001 - Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. The Science of the Total Environment, 264: pp. 127-139.
- Baize D., Tomassone R., 2003 - Modélisation empirique du transfert du cadmium et du zinc des sols vers les grains de blé tendre. Etude et Gestion des Sols,

- 10(4): pp. 219-239.
- Bergkvist, B., Folkesson, L., Berggren, D., 1989 - Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 47: pp. 217-286.
- Collectif, 1965 - De Boden van Nederland. Stichting voor Bodemkartering, Wageningen, 292 p.
- Didier V.L., Mench M., Gomez A., Manceau A., Tinet D., Juste C., 1993 - Réhabilitation de sols pollués par le cadmium : évaluation de l'efficacité d'amendement minéraux pour diminuer la biodisponibilité du Cd. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 316, Série III: pp. 83-88.
- Duchaufour, P., 1983 - Pédologie. 1 - Pédogenèse et classification, 1 - Masson, Paris, 491 p.
- Gao S., Luo T.-C., Zhang B.-R., Zhang H.-F., Han Y.-W., Zhao Z.-D. and Hu Y.-K., 1998 - Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(11): pp. 1959-1975.
- Goldschmidt V.M., 1958 - *Geochemistry. The International Series of Monographs on Physics*. Oxford University Press, London, 730 pp.
- Hardy M., Cornu S., 2006 - Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. *Geoderma*, 133(3-4): pp. 295-308.
- Heinrichs H., Mayer R., 1977 - Distribution and cycling of major and trace elements in two central European forest ecosystems. *Journal of Environmental Quality*, 6(4): pp. 402-407.
- Martin-Garin A., Van Cappellen P., Charlet L., 2003 - Aqueous cadmium uptake by calcite: A stirred flow-through reactor study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(15): pp. 2763-2774.
- Mench M., Didier, V.L., Löffler M., Gomez A., Masson, P., 1994 - A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *Journal of Environmental Quality*, 23: pp. 58-63.
- Monna F., Petit C., Guillaumet J.-P., Jouffroy-Bapicot I., Blanchot C., Dominik J., Losno R., Richard H., Leveque J., Chateau, C., 2004 - History and environmental impact of mining activity in Celtic Aeduan territory recorded in a peat bog (Morvan, France). *Environmental Science & Technology*, 38(3): pp. 665-673.
- Paepe R., Sommé J., 1970 - Les loess et la stratigraphie du Pléistocène récent dans le Nord de la France et en Belgique. *Annales de la Société Géologique du Nord*, 90, pp. 191-201.
- Pédro G., Delmas A.B., 1970 - Les principes géochimiques de la distribution des éléments-traces dans les sols. *Annales Agronomiques*, 21(5): pp. 483-518.
- Pierce F.J., Dowdy R.H., Grigal D.F., 1982 - Concentrations of six trace metals in some major Minnesota soil series. *Journal of Environmental Quality*, 11(3): pp. 416-422.
- Shotyk W., Goodsite M.E., Roos-Barraclough F., Frei R., Heinemeier J., Asmund G., Lohse C., Hansen T.B., 2003 - Anthropogenic contributions to atmospheric Hg, Pb and As accumulation recorded by peat from southern Greenland and Denmark dated using ¹⁴C "bomb pulse curve". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(21): pp. 3991-4011.
- Sterckeman, T., 2000 - Comparaison de trois méthodes d'extraction chimique d'estimation de la phytodisponibilité de Cd, Cu, Pb et Zn pour le blé, INRA, Arras.
- Sterckeman T., 2004 - Caractérisation du fond géochimique en éléments en traces dans les sols issus de roches sédimentaires du Nord de la France. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandoeuvre-Lès-Nancy cedex, 250 p.
- Sterckeman T., Douay F., Baize, D., Fourier H., Proix N., Cordier, L., Schwartz C., 2002a - Constitution d'un référentiel pédogéochimique régional : méthodologie et premiers résultats. In: D. Baize and M. Tercé (Editors), *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. INRA Editions, Paris.
- Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourier H., Proix N., Schwartz C., 2004 - Factors affecting trace element concentrations in soils developed in recent marine deposits from northern France. *Applied Geochemistry*, 19: pp. 89-103.
- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourier, H., Proix, N., Schwartz, C., Carignan, J., 2006 - Trace element distribution in soils developed in loess deposits from Northern France. *European Journal of Soil Science*, 57: pp. 392-410.
- Sterckeman T., Douay F., Fourier, H., Proix N., 2002b - Référentiel pédo-géochimique du Nord-Pas de Calais, Institut National de la Recherche Agronomique. Institut Supérieur d'Agriculture, Lille.
- STIPA, 1982 - Système de Transfert de l'Information Pédologique et Agronomique. Notice pour l'entrée des descriptions et analyses de sols en banque de données. INRA-IRAT, 125 p.

PUBLICATIONS ET DOCUMENTS PUBLIÉS PAR L'AFES

Revue

Science du Sol

Revue scientifique publiée de 1952 à 1993.
Elle comporte 300 à 400 pages par an. Un index est présenté tous les ans dans le quatrième numéro.
A cessé de paraître fin 1993. Certains numéros disponibles.

La Lettre de L'Association

Publiée quatre fois par an, ce journal annonce les nouvelles de l'association, les réunions nationales et internationales ; il donne des critiques d'ouvrages, de thèses, de la documentation, etc.

La Lettre est envoyée à chaque adhérent de l'association : elle accompagne l'adhésion.

Rédacteur en chef : J.P. Rossignol, ENITH, Angers.

Etude et Gestion des Sols

Revue trimestrielle, francophone traitant de la connaissance et de l'usage des sols.

Rédacteur en chef : M. Jamagne.

Secrétariat de rédaction : Micheline Eimberck et J.P. Rossignol.

Le Comité éditorial est composé de trente membres de France et de pays francophones.

Ouvrages

Le Livre Jubilaire (1984)

Point sur les acquis à cette date en matière de science du sol et de pédologie.

Fonctionnement hydrique et comportement du sol (1984)

PODZOLS et podzolisation

par D. Righi et A. Chauvel : ouvrage publié en coédition par l'AFES et l'INRA, avec le concours du CNRS, de l'ORSTOM, et de la région Poitou-Charentes (1987).

Micromorphologie des sols/Soil micromorphology

par N. Fédoroff, L.M. Bresson, Marie Agnès Courty, publié par l'AFES avec le concours du CNRS, de l'INAPG, de l'INRA, du Ministère de l'Environnement et de l'ORSTOM (1985) (épuisé).

Carte mondiale des sols et sa légende

Présentée sous forme de deux diapositives (1984).

Le Référentiel Pédologique

Principaux sols d'Europe, deuxième édition 1995.
Ouvrage collectif publié par l'AFES et l'INRA.

Synthèse nationale des analyses de terre : Période 1990-1994

par C. Walter, C. Schwartz, B. Claudot, P.-Aurousseau et T. Bouedo, avec le concours du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche.

Actes du XVI^e Congrès Mondial de Sciences du Sol, Montpellier - Août 1998

