

Les éléments en traces dans les sols agricoles du Nord - Pas de Calais

II. Cartographie des enrichissements dans les horizons de surface

Cet article reprend des résultats initialement publiés en anglais dans *Geoderma* (Bourennane *et al.*, 2010).
Nous remercions les Editions Elsevier pour leur autorisation.

T. Sterckeman^(1*), E. Villanneau⁽²⁾, H. Bourennane⁽³⁾, F. Douay⁽⁴⁾, H. Ciesielski⁽⁵⁾, D. King^{(3)†}
et D. Baize⁽³⁾

1) Université de Lorraine, INRA, UMR 1120 Sols et Environnement - F- 54505 Vandœuvre-lès-Nancy CEDEX, France

2) INRA US1106 Infosol, F- 45075 Orléans, France

3) INRA, UR0272 Science du Sol, F- 45075 Orléans, France

4) Groupe ISA, Equipe Sols et Environnement, Laboratoire Génie Civil et géoEnvironnement Lille Nord de France (LGCgE), EA 4515, 48, boulevard Vauban, F- 59046 Lille CEDEX, France

5) INRA, US 0010 Laboratoire d'Analyses des Sols - 273 rue de Cambrai, F- 62000 Arras, France

* : Auteur correspondant : Thibault.Sterckeman@ensaia.inpl-nancy.fr

RÉSUMÉ

La région Nord - Pas de Calais est une région très densément peuplée qui a été profondément affectée par des industries lourdes, l'exploitation minière du charbon dans le passé et une agriculture intensive, toujours active. Un jeu de données a été constitué en rassemblant des teneurs en éléments en traces mesurées dans le cadre de différentes études menées sur les sols agricoles de la région. Des facteurs d'enrichissements (FE) ont été calculés en chaque site pour 18 éléments en traces et 250 solums en utilisant l'aluminium comme élément géochimique de référence et un horizon profond ou le matériau parental supposé non contaminé par les activités humaines. L'analyse variographique a révélé que seulement huit métaux traces (Bi, Cd, Cu, In, Pb, Sn, Tl, Zn) sont spatialement corrélés, ce qui a permis d'utiliser la simulation séquentielle gaussienne pour la spatialisation de leurs FE. Le Cd montre un net enrichissement (FE le plus souvent compris entre 3 et 10, parfois plus) sur la quasi-totalité du territoire régional tandis que le Zn et le Pb montrent de forts enrichissements localement (FE de 3 à 30) à proximité immédiate d'usines de production de ces métaux (Auby, Noyelles-Godault, Mortagne-du-Nord) ou de grandes agglomérations (Dunkerque, Lille, Valenciennes, Est du bassin minier). Le Bi, le Cu et le Sn montrent des enrichissements modérés (de 1,5 à 3) sur la moitié du territoire régional, principalement autour des plus grandes villes et des usines de production de Pb et Zn. L'indium et le Tl présentent des FE de 1 à 1,5 sur l'ensemble du territoire avec des valeurs plus élevées en certaines zones urbanisées ou industrialisées. Les cartes de spatialisation des FE, rapprochées de celle de l'occupation du territoire par les activités humaines, montrent les origines principalement industrielle, urbaine et routière des enrichissements en Pb et Zn, de même que ceux, nettement plus faibles en Bi, In et Tl. Les enrichissements en Cu, Sn et Cd comporteraient quant à eux une origine agricole plus importante que ceux des précédents éléments. Certains éléments non spatialement corrélés présentent des FE nette-

ment supérieurs à 1 en moyenne. C'est le cas de Hg, Mn, Mo, Sb et Se. Ces enrichissements ont probablement en partie une origine humaine mais l'impossibilité de modéliser leur distribution spatiale n'a pas permis de les relier aux activités anthropiques. Enfin, As, Co, Cr, Ni et V ne semblent pas avoir été apportés dans les sols par les activités humaines, puisqu'ils présentent des FE proches de 1 et, de plus, non reliés à l'occupation du territoire. Pour certains éléments, les quantités apportées par les activités humaines et stockées dans l'horizon de surface ont été estimées. Les plus importantes sont celles du Pb et du Zn, de l'ordre de 60 000 t. Viennent ensuite le Cu, avec environ 15 000 t, le Sn (environ 2 000 t) et le Cd (environ 1 100 t).

Mots clés

Sol, élément en traces, contamination, facteurs d'enrichissement, cartographie.

SUMMARY

TRACE ELEMENTS IN AGRICULTURAL SOILS FROM THE NORD - PAS DE CALAIS REGION (FRANCE)

II. Mapping of topsoil enrichments

The Nord - Pas de Calais region is densely populated. It was deeply affected by industry and coal mining in the past, and intensive agriculture, still active. A data set was created by collecting trace element concentrations from different studies on agricultural soils in the region. Enrichment factors (EF) were calculated at each site for 18 trace elements and 250 sola using aluminum as geochemical reference element and a deep horizon or parent material supposedly uncontaminated by human activities. The variogrammes showed that only eight trace metals (Bi, Cd, Cu, In, Pb, Sn, Tl, Zn) were spatially correlated, which allowed to use sequential Gaussian simulation for the spatialization of their EF. Cadmium showed a marked enrichment (EF usually between 3 and 10, sometimes more) in almost all the regional territory, while Zn and Pb showed strong local enrichments (EF from 3 to 30) in the immediate vicinity of former or still working Pb and Zn smelters (Auby, Noyelles-Godault, Mortagne-du-Nord) or large cities (Dunkerque, Lille, Valenciennes, eastern mining area). Bismuth, Cu and Sn showed moderate enrichment (1.5 to 3) on half of the regional territory, mainly around major cities and Pb and Zn production plants. Indium and Tl exhibited EF ranging from 1 to 1.5 over the whole territory with higher values in urban and industrial areas. Maps of EF, compared to those of land use showed the primarily industrial, urban and traffic origin of Pb and Zn enrichments, as well as those significantly lower in Bi, In and Tl. The enrichments in Cu, Sn and Cd would include an agricultural origin higher than those of previous elements. Certain non-spatially correlated EF were significantly higher than 1 on average. This is the case of Hg, Mn, Mo, Sb and Se. These enrichments are probably partly anthropogenic, but the inability to model their spatial distribution did not enable to link them to human activities. Finally, As, Co, Cr, Ni and V appeared not to have been introduced in soils by human activities, since they had EF close to 1 and again, unrelated to the occupation of the territory. For some elements, the amounts contributed by human activities and stored in the surface horizon were estimated. The most important were those of Pb and Zn, in the order of 60 000 t, followed by Cu, with about 15 000 t, Sn (about 2 000 t) and Cd (about 1 100 t).

Key-words

Soil, trace element, contamination, enrichment factor, mapping

RESUMEN

LOS ELEMENTOS TRAZA EN LOS SUELOS AGRÍCOLAS DEL NORTE-PASO DE CALAIS

I. Cartografía de los enriquecimientos en los horizontes de superficie

La región Norte-Paso de Calais está una región muy densamente poblada que fue profundamente afectada por industrias pesadas, explotación minera del carbón en el pasado y una agricultura intensiva todavía activa. Se constituyó un juego de datos agrupando contenidos en elementos traza medidos en el cuadro de diferentes estudios realizados sobre los suelos agrícolas de la región. Se calcularon factores de enriquecimientos (FE) en cada lugar para 18 elementos traza y 250 perfiles (solums) usando aluminio como elemento geoquímico de referencia y un horizonte profundo o el material parental que se supone no contaminado por las actividades humanas. El análisis variográfico reveló que solamente ocho metales traza (Bi, Cd, Cu, In, Pb, Sn, Tl, Zn) están espacialmente correlacionados, lo que permitió usar la simulación secuencial gaussiana para la espacialización de sus FE. El Cd muestra un neto enriquecimiento (FE muy a menudo entre 3 y 10, a veces más) sobre la casi-totalidad del territorio regional mientras que el Zn y el Pb muestran fuertes enriquecimientos localmente (FE de 3 a 30) a proximidad inmediata de fábricas de producción de estos metales (Auby, Noyelles-Godault, Mortagne-du-Nord) o de grandes aglomeraciones (Dunkerque, Lille, Valenciennes, Este de la cuenca minera). El Bi, el Cu y el Sn muestran enriquecimientos moderados (de 1,5 a 3) sobre la mitad del territorio regional, principalmente alrededor de las más grandes ciudades y de las fabricas de producción de Pb y Zn. El indium y el Tl presentan FE de 1 a 1,5 en la totalidad del territorio con valores más elevados en ciertas zonas urbanizadas o industrializadas. Los mapas de espacialización de FE, comparados a los del uso del territorio por actividades humanas, muestran los orígenes principalmente industriales, urbanas y carreteras de los enriquecimientos

en Pb y Zn, como los, claramente más pequeños en Bi, In y Tl. Los enriquecimientos en Cu, Sn, y Cd tendrían en cuanto a ellos un origen agrícola más importante que los de los elementos precedentes. Ciertos elementos no espacialmente correlacionados presentan FE claramente superiores a 1 en promedio. Es el caso de Hg, Mn, Mo, Sb, y Se. Estos enriquecimientos tienen en parte un origen humano pero la imposibilidad de modelizar su distribución espacial no permitió ligar a las actividades antrópicas. En fin, As, Co, Cr, Ni, y V no parecen estar aportados en los suelos por las actividades humanas, porque presentan FE cerca de 1 y, además, no ligados al uso del territorio. Para ciertos elementos se estimaron las cantidades aportadas por las actividades humanas y almacenadas en el horizonte de superficie. Las más importantes están las del Pb y del Zn, del orden de 60 000T. Después vienen el Cu, con 15 000 T, el Sn (aproximadamente 2 000 T) y el Cd (aproximadamente 1 100 T).

Palabras clave

Suelo, elementos traza, contaminación, factores de enriquecimiento, cartografía.

Les activités humaines ont dispersé, sur de grandes étendues des éléments en traces dans l'atmosphère, les eaux, les sols et la biosphère (Nriagu et Pacyna, 1988). Cette contamination engendre des risques pour la santé humaine et celle des écosystèmes, car nombre d'éléments en traces sont potentiellement toxiques. La contamination des sols par les éléments en traces métalliques (ETM) est susceptible de perturber le fonctionnement des sols et des écosystèmes associés, du fait de la toxicité des ETM pour la microflore, la flore et la faune. Cette pollution peut limiter l'utilisation des sols agricoles, notamment du fait d'une exposition excessive des populations aux polluants, par ingestion de productions agricoles contaminées (Académie des Sciences, 1998).

Pour évaluer ce risque et le contrôler, il est nécessaire de se représenter l'extension spatiale des contaminations de sols. C'est dans ce but que des cartographies de la composition des sols ont été réalisées (voir par exemple Holmgren *et al.* (1993) ou McGrath *et al.* (1992)). Ces cartes donnent une information sur la distribution des teneurs en éléments en traces dans les horizons de surface des sols et fournissent de premières valeurs de références pour évaluer la contamination d'un site suspect. Ces valeurs sont toutefois entachées d'incertitudes car les teneurs cartographiées intègrent une part de contamination anthropique. Ces cartes peuvent néanmoins mettre en évidence des zones où les sols présentent des teneurs particulièrement élevées, c'est-à-dire anormales. Cependant, en l'absence d'informations précises sur la lithologie et les activités humaines, il est difficile d'établir si ces anomalies sont d'origine géogénique ou anthropique.

Pour évaluer le degré de contamination par un ETM d'un horizon de surface, son facteur d'enrichissement (FE) peut être calculé au regard de la composition d'un horizon sous-jacent non contaminé (Sterckeman *et al.*, 2006a). La comparaison de la cartographie des facteurs d'enrichissement avec celle des activités humaines passées et présentes peut permettre d'expliquer l'origine des variations et les anomalies des teneurs dans l'horizon de surface des sols (Baize *et al.*, 2010).

C'est ce que nous avons tenté de réaliser à partir des données de composition de sols disponibles dans le Nord - Pas de Calais, en particulier celles produites par le Référentiel Pédogéochimique (Sterckeman *et al.*, 2007), par le Réseau de Mesure de la Qualité des Sols (Douay *et al.*, 2005) et par le Programme de Recherches Concertées (Sterckeman *et al.*, 2005). Nous avons ainsi utilisé les analyses d'horizons de surface et de profondeur pour calculer les FE de 18 ETM sur plus de 250 sites répartis sur toute la région. Une technique stochastique de simulation a permis de cartographier les facteurs d'enrichissement quand ils étaient spatialement structurés. Un rapprochement de la carte des FE de celle des principales activités humaines a conduit à proposer une origine aux enrichissements constatés. Enfin, l'outil géostatistique a été utilisé pour estimer les stocks d'ETM exogènes dans les sols.

Nous présentons ici l'essentiel des résultats obtenus, repris pour la plupart d'un article publié en anglais (Bourennane *et al.*, 2010) ; ils complètent ceux précédemment exposés dans un premier article sur la cartographie des teneurs en ETM des horizons de surface de sols agricoles en Nord - Pas de Calais (Baize *et al.*, 2010).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le territoire étudié

On trouvera dans l'article de Baize *et al.* (2010) une présentation détaillée des paramètres physiographiques de la Région Nord - Pas de Calais. Rappelons que la région est très densément peuplée et qu'elle a été profondément affectée par l'exploitation minière du charbon et par des industries lourdes et que l'agriculture y est intensive. Cette région regroupe près de 4 000 000 d'habitants sur 12 400 km².

Le substrat géologique est constitué de sédiments marins déposés depuis le Primaire jusqu'au Crétacé. Ces substrats affleurent rarement car ils sont généralement recouverts par

des formations superficielles quaternaires, le plus souvent des lœss ou des lœss sableux, mais également des colluvions ou des alluvions récentes fluviatiles et marines.

Dans cette région, les processus pédogénétiques ont peu modifié la composition héritée des matériaux parentaux. C'est en effet cette composition initiale qui gouverne la part naturelle des teneurs totales en éléments traces mesurées dans les sols. Par ailleurs, il n'existe pas d'anomalies géochimiques naturelles. En revanche, un certain nombre de sources de pollutions sont bien identifiées, ponctuelles ou diffuses (agglomérations). Les trois « sites critiques » (*hot spots*) les mieux étudiés sont les alentours des usines Metaleurop Nord à Noyelles-Godault (fermée en 2003), Nyrstar (anciennement Umicore) à Aubry (Sterckeman et al., 1996, 2002a ; Douay et al., 2001), et la zinguerie de Mortagne-du-Nord dont l'activité a cessé en 1962 (van Oort et al., 2002).

Construction du jeu de données

Le jeu de données a été construit en rassemblant des informations collectées dans le cadre de quatre programmes de recherche distincts menés avec différentes stratégies d'échantillonnage (*tableau 1*). Ces programmes ont été décrits dans notre précédent article (Baize et al., 2010). Il n'y a pas eu de plans préétablis d'échantillonnage des sols comme pour une étude géostatistique unique mais fusion et utilisation des nombreuses données disponibles. Les différentes stratégies d'échantillonnage des quatre programmes se complètent et permettent une assez bonne couverture du territoire régional et des diverses causes de contaminations anthropiques (sources diffuses aussi bien que ponctuelles). Au regard des données disponibles, la démarche a porté sur les concentrations totales en dix-huit éléments en traces et deux éléments majeurs (Al et Fe) (*tableau 2*).

Quel que soit le programme, l'échantillonnage des sols a consisté en des prélèvements dans des fosses pédologiques, de deux à six échantillons représentatifs des principaux horizons superposés en respectant leurs limites. Toutes les analyses ont été réalisées selon les mêmes protocoles par le Laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras.

Plus récemment (début 2008), une campagne complémentaire de prélèvements et d'analyses a été réalisée pour disposer d'un jeu de données indépendant pour la validation des cartes de facteurs d'enrichissement. Ainsi, les sols de 50 sites ont été échantillonnés à la tarière (horizon de surface et horizon profond, soit 100 horizons). Ces sites ont été choisis en suivant une sélection aléatoire stratifiée selon les petites régions naturelles.

Méthodes analytiques : détermination des teneurs totales

Les teneurs totales en Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, V, Zn ont été mesurées après calcination de la prise d'essai suivie par une digestion à 180 °C par un mélange

d'acide fluorhydrique (HF) et d'acide perchlorique (HClO₄) selon la norme NF ISO 14869-1. Les dosages ont été réalisés sur les extraits par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit d'argon (ICP-OES) ou spectrométrie de masse à plasma induit d'argon (ICP-MS).

Les teneurs totales en mercure (Hg) ont été déterminées après digestion par un mélange acide sulfo-nitrique à 60 °C et dosage par spectrométrie de fluorescence atomique en vapeurs froides (CVAFS). Les teneurs totales en As et Se résultent d'une digestion par un mélange acide sulfo-nitrique contenant V₂O₅ et d'un dosage par spectrométrie d'absorption atomique en vapeurs froides - méthode INRA (CVAAS).

Les facteurs d'enrichissement : principes et calculs

Les facteurs d'enrichissement des horizons de surface ont été calculés pour 258 fosses (celles des programmes Référentiel Pêdo-Géochimique et RMQS régional) et les 18 éléments traces en utilisant l'aluminium comme élément de référence géochimique et une couche profonde supposée non contaminée par les activités humaines :

$$FE = \frac{[ET]_{surf} / [Al]_{surf}}{[ET]_{prof} / [Al]_{prof}}$$

où [ET] et [Al] représentent les concentrations en élément en traces (ET) et en Al respectivement. Les indices *surf* et *prof* indiquent que les concentrations sont celles respectivement des horizons de surface et de profondeur.

En chaque site, nous disposons souvent de l'analyse de 3, 4 ou 5 horizons ou matériaux superposés. Le calcul du FE pour un solum passe donc d'abord par la sélection d'un couple : l'horizon de surface et un horizon profond de référence. Cette sélection a nécessité un codage des horizons en fonction de leur type pédogénétique (*tableau 3*), puis la définition de règles pour sélectionner le meilleur horizon profond de référence. Pour ce faire, nous disposons d'une description et d'analyses détaillées des solums.

Seuls les horizons codés 1 (surface), 3, 4, 5 ou 6 (profondeur) (*tableau 3*) ont été utilisés pour constituer les couples, les autres étant écartés à cause de leurs conditions pédogénétiques trop particulières (par exemple les horizons tourbeux H ou les horizons réductiques G) ou leur trop grande proximité de la surface et donc le risque de contamination.

Nous avons également éliminé des roches calcaires dures (tels les craies ou les calcaires du Jurassique, du Carbonifère et du Dévonien) pour deux raisons. D'une part, il n'est pas toujours certain qu'elles constituent le véritable matériau parental des sols sus-jacents et, d'autre part, il y a dans ces cas une telle dilution des ET dans une grande masse de calcite qu'il y a une forte probabilité de faire une erreur relative importante sur les concentrations en éléments en traces.

Tableau 1 - Principales caractéristiques des quatre programmes de recherche et du jeu de validation.**Table 1** - Main features of the four research programmes and of the validation dataset.

Programme	Stratégie d'échantillonnage	Cible	ETM analysés	Nombre de sites
Référentiel Pédo-Géochimique du Nord - Pas de Calais (RPG) [1]	Fosses creusées loin de toute source de pollution connue	Contamination diffuse en zones rurales	As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V, Zn	196
Mémoire de L. Cordier [2]	Fosses	Composition géochimique des loess	Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	3
Réseau de Mesure de la Qualité des Sols (RMQS) régional adapté [3]	Selon une grille de 16 x 16 km	Monitoring aléatoire	As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, Zn	44
Programme de Recherches Concertées (PRC) [4]	A proximité d'usines hautement polluantes	Sites critiques de pollution industrielle	As, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se, Zn	11
Jeu de validation (2008)	Aléatoire stratifié	Validation	Bi, Cd, Cu, In, Pb, Sn, Ti, Zn	50

[1] Sterckeman et al., 2002

[2] Cordier, 1999

[3] Douay et al., 2005

[4] Sterckeman et al., 1996

Tableau 2 - Éléments analysés et limites de quantification. Teneurs totales exprimées en mg kg⁻¹ (à l'exception de l'aluminium et du fer qui sont exprimés en g kg⁻¹).**Table 2** - Elements analyzed and quantification limits. Total concentrations expressed as mg kg⁻¹ (with the exception of aluminium and iron which are as g kg⁻¹).

Élément	Limite de quantification	Élément	Limite de quantification
Arsenic (As)	0,5	Molybdène (Mo)	0,02
Bismuth (Bi)	0,01	Nickel (Ni)	2
Cadmium (Cd)	0,02	Plomb (Pb)	0,2
Cobalt (Co)	0,2	Antimoine (Sb)	0,05
Chrome (Cr)	2	Sélénium (Se)	0,1
Cuivre (Cu)	2	Étain (Sn)	0,05
Mercuré (Hg)	0,02	Thallium (Tl)	0,05
Indium (In)	0,01	Vanadium (V)	2
Manganèse (Mn)	10	Zinc (Zn)	2
Aluminium (Al)	0,2	Fer (Fe)	0,2

Nous avons finalement défini les priorités de sélection suivantes. Pour le matériau profond de référence, la priorité a été donnée au matériau parental (codé 5). Si celui-ci n'est pas disponible, la priorité a été donnée à la roche altérée pouvant être à l'origine du solum (codée 6), à défaut à un horizon d'altération (codé 4) et, en dernier recours, à un horizon profond enrichi en argile (codé 3). Les horizons ou matériaux profonds de référence ainsi sélectionnés se situent à des profondeurs variant entre 50 cm pour les plus proches de la surface jusqu'à 150 cm pour les plus profonds.

Cette confrontation numérique de la composition chimique entre des horizons de surface plus ou moins contaminés et des horizons et matériaux de référence profonds supposés intacts repose sur cinq hypothèses.

Hypothèse 1 : toute la colonne de matériau dans lequel le sol étudié s'est formé présente une homogénéité géochimique initiale.

Hypothèse 2 : il existe un lien pédogénétique vertical entre les deux horizons ou couches pris en considération. Il ne peut exister deux dépôts successifs géochimiquement différents.

Tableau 3 - Codification des horizons pour sélection et constitution des couples.**Table 3** - Horizon codification for selection and formation of couples.

	Types d'horizons *	Code
Horizons organo-minéraux de surface	A, LA, LE, L	1
Horizons appauvris en argile	E	2
Horizons considérés comme enrichis en argile	BT, St	3
Horizons d'altération considérés comme intermé-diaires entre matériau parental et horizon de surface	S, Sci, Sca, SC	4
Matériaux parentaux non ou très peu altérés	C	5
Roches peu altérées dont peut éventuellement dériver le solum	R, Mcr, Mm	6
Matériaux ou roches situés en profondeur mais n'étant pas à l'origine de la formation du sol	IIC, IIR, IIM, IID	7
Horizons réductiques	G	8
Horizons hologaniques	O ou H	9

* désignation selon le *Référentiel Pédologique 2008*

Hypothèse 3 : la pédogenèse n'a pas modifié les ratios $[ET]/[AI]$ originels.

Hypothèse 4 : les matériaux parentaux ou les horizons profonds qui servent d'horizons de référence sont restés intacts de contaminations liées aux activités humaines.

Hypothèse 5 : la contamination des sols par l'AI est négligeable.

Dans le contexte régional, essentiellement sédimentaire, les hypothèses 1 et 2 sont souvent respectées. Ceci a été vérifié par les descriptions pédologiques des solums étudiés. Par ailleurs, les travaux menés antérieurement (Sterckeman et al., 2006b) ont démontré que dans les horizons de profondeur, le rapport $[ET]_{prof}/[AI]_{prof}$ est peu variable, quel que soit le matériau parental ; il est proche du ratio dans la croûte continentale supérieure. Ceci renforce l'hypothèse 3 par ailleurs attestée par la pédologie, et rend en outre possible la comparaison du ratio $[ET]_{surf}/[AI]_{surf}$ d'un horizon de surface développé dans un matériau A, avec le ratio $[ET]_{prof}/[AI]_{prof}$ d'un horizon de référence développé dans un matériau B différent de A. Nous avons testé l'hypothèse 4 dans le cas de Pb dans deux profils de sols développés sur limons lacustres, l'un sous culture et l'autre sous forêt. Les mesures des rapports isotopiques du métal suggèrent que la contamination perceptible est confinée aux 30 premiers centimètres de sol (Sterckeman et al., 2006b). Le caractère carbonaté de la plupart des sols agricoles du Nord - Pas de Calais est défavorable à la solubilisation et la migration des ET. La plupart des études sur les migrations des ET dans les sols peu à modérément contaminés vont dans ce sens. On peut raisonnablement considérer que même si les ET exogènes migrent à la longue verticalement, leurs concentrations en profondeur n'augmentent pas suffisamment pour modifier sensiblement le rapport $[ET]_{prof}/[AI]_{prof}$.

Lorsque les teneurs en un ET en profondeur s'avèrent inférieures au seuil de quantification, il a été impossible de calculer un FE. Un tel cas a effectivement été rencontré dans notre étude pour quelques sites.

Finalement, le travail a porté sur 258 sites assez bien répartis spatialement (figure 1).

Procédures de cartographie et de validation

Simulation séquentielle gaussienne

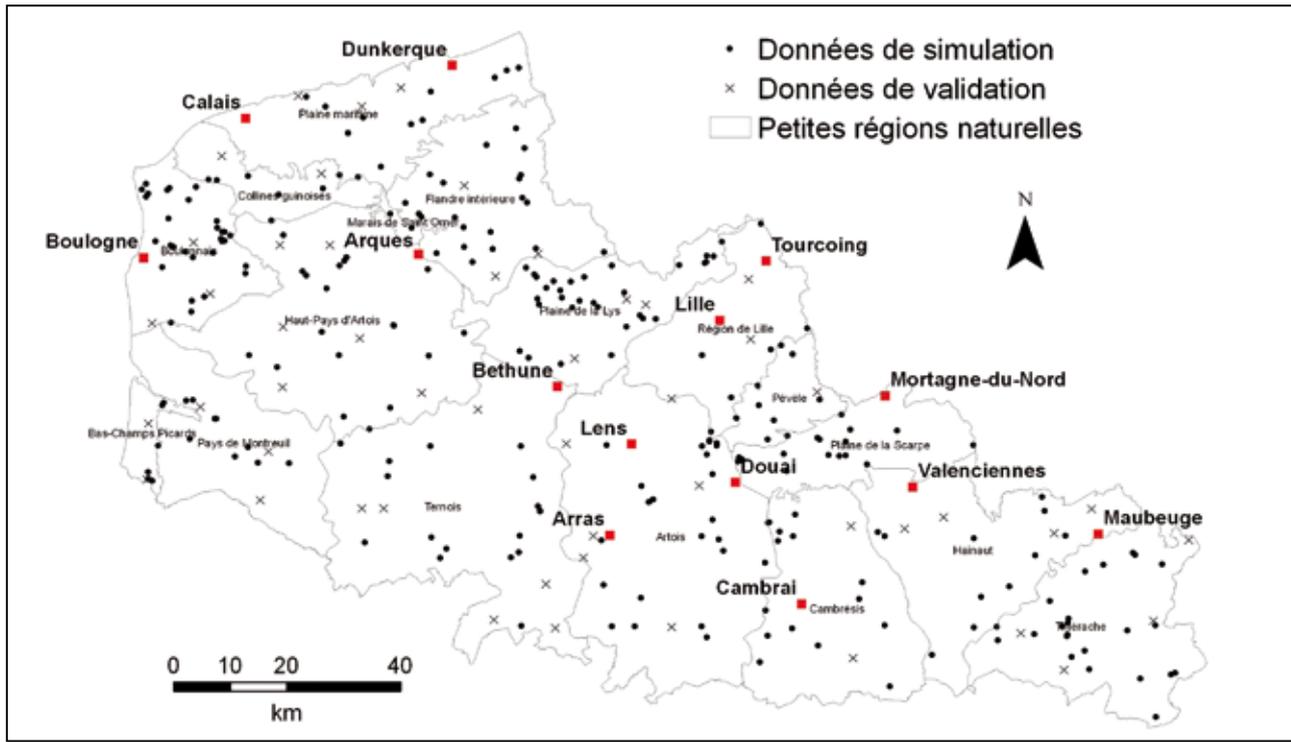
Cette section est consacrée à une brève présentation de la technique de simulation séquentielle gaussienne (SGS) utilisée pour cartographier la distribution spatiale des facteurs d'enrichissement en éléments traces (figure 2).

Nous avons opté pour une technique de simulation plutôt qu'une technique d'interpolation car il s'agit d'une solution appropriée pour pouvoir reproduire toute la gamme de variations des FE à spatialiser étant donné la forte dissymétrie de leurs distributions comme nous pouvons le voir à travers les valeurs des coefficients de variation et d'asymétrie (g_1) présentées au tableau 4.

Pour une présentation approfondie de la SGS, le lecteur peut se référer à des ouvrages sur le sujet, comme ceux de Goovaerts (1997), Deutsch et Journel (1998) ou Chiles et Delfiner (1999). Avec un minimum de formalisme mathématique, une SGS peut être décrite de la façon suivante.

Soit N points conditionnants (valeurs mesurées) et s points à simuler (s peuvent être les nœuds d'une grille de mailles régulières couvrant le domaine d'étude), l'algorithme de simulation procède en plusieurs étapes et il consiste à :

1. normaliser les points conditionnants ;
2. sur les points conditionnants normalisés, on estime le variogramme et on le modélise ;
3. on génère un chemin aléatoire permettant de visiter à tour de rôle chacun des s points à simuler ;
4. à la première position sur le chemin généré, on effectue un krigeage simple de ce point en utilisant les N points conditionnants normalisés. La valeur krigeée et la variance

Figure 1 - Localisation des sites de prélèvement.**Figure 1** - Location of the sampling sites.

de krigeage associée correspondent respectivement à l'espérance conditionnelle et la variance conditionnelle au point visité ;

5. on tire alors aléatoirement une valeur d'une loi normale de moyenne et de variance les valeurs obtenues en 4 ;
6. on ajoute le point simulé à N .

On visite le point suivant du chemin aléatoire et on répète les étapes 4 à 6 pour tous les s . Une fois que les s points sont simulés, on effectue la transformation inverse pour revenir aux valeurs initiales.

L'ensemble des étapes ainsi décrites constitue une réalisation. Lors d'une simulation, plusieurs réalisations sont produites. Pour cela, on génère plusieurs chemins aléatoires et on répète les étapes 4 à 6 décrites ci-dessus.

Critères de validation des résultats cartographiques

Avant de pouvoir discuter de l'origine des enrichissements de l'horizon de surface, une validation des cartes réalisées (figure 2) était nécessaire. Pour ce faire, nous avons utilisé le jeu de données de 50 sites prévu à cet effet et non utilisé lors des différentes simulations. Nous avons examiné deux aspects pour analyser les performances des simulations :

1. l'exactitude de la reproduction d'un point de la distribution de probabilité conditionnelle par l'ensemble des réalisations ;

2. la capacité de la réalisation moyenne d'une simulation donnée à prévoir les valeurs mesurées d'un FE du jeu de données de validation.

Pour le premier aspect de la procédure de validation, plusieurs auteurs (Deutsch, 1997; Papritz et Dubois, 1999; Goovaerts, 2001; Moyeed et Papritz, 2002; Bourennane et al., 2007) proposent de comparer la proportion de valeurs d'un ensemble de données de validation qui tombe dans le symétrique intervalle de probabilité (IP) calculé à partir de :

$$\bar{\xi}(p) = \frac{1}{N_V} \sum_{j=1}^{N_V} \xi(\mathbf{u}_j, p), \quad \forall p \in [0, 1]$$

avec

$$\xi(\mathbf{u}_j, p) = \begin{cases} 1 & \text{si } \hat{F}^{-1}(\mathbf{u}_j, (1-p)/2) < z(\mathbf{u}_j) \leq \hat{F}^{-1}(\mathbf{u}_j, (1+p)/2) \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

En pratique,

1. chaque site de validation est informé des valeurs des N réalisations générées pour un FE donné ($N = 200$ dans cette étude) ;
2. pour chaque site de validation (\mathbf{u}_j), on calcule le nombre (n_j) de valeurs simulées $< \mathbf{u}_j$ (valeur mesurée : vraie) ;
3. on définit une fonction indicatrice $x(\mathbf{u}_j, p)$ en chaque site de validation \mathbf{u}_j

Figure 2 - Cartes des FE pour les 8 métaux pour lesquels une structure spatiale a été constatée.
Figure 2 - Maps of EF for the eight metals showing a spatial structure.

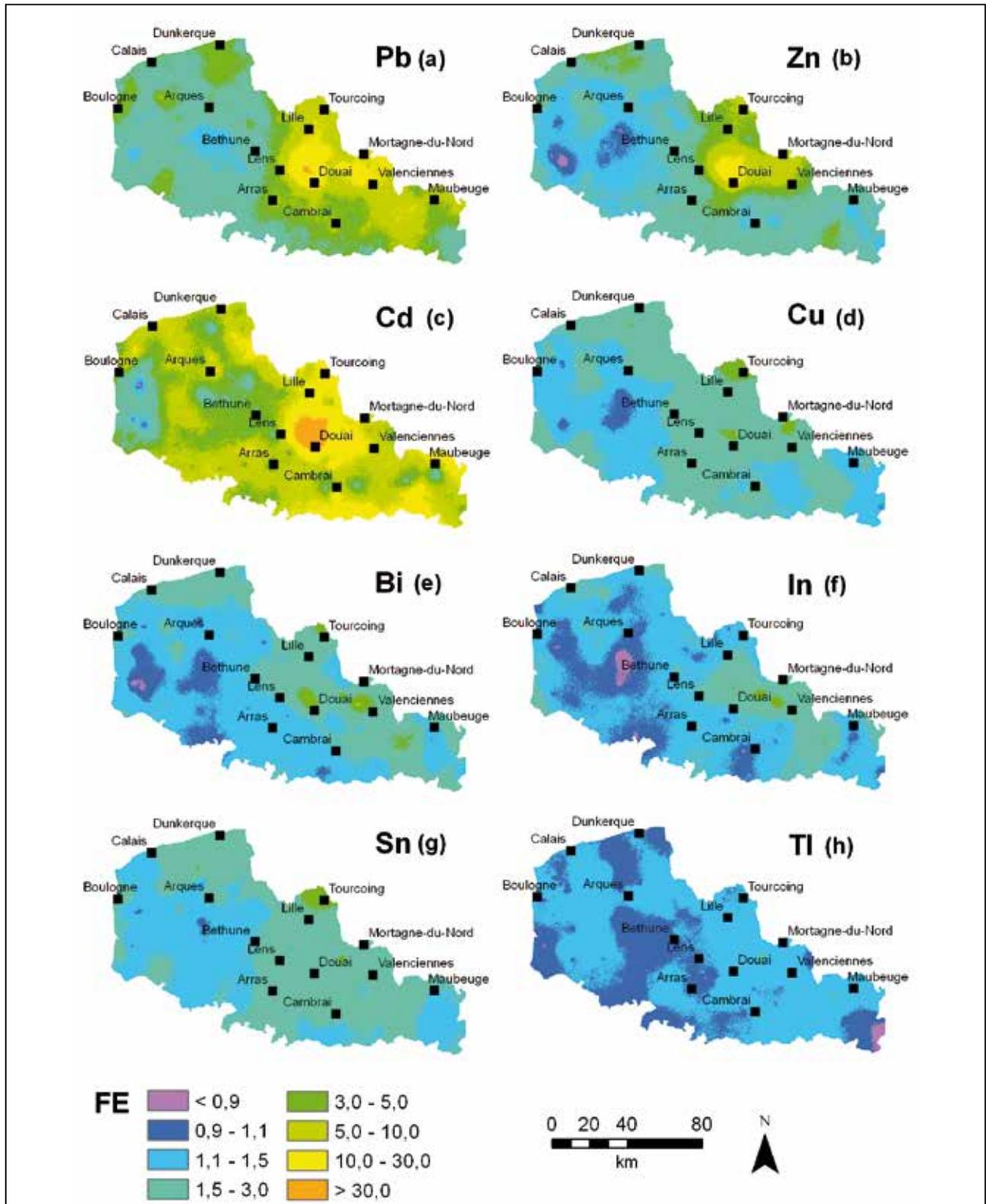


Tableau 4 - Statistiques descriptive des facteurs d'enrichissement pour les 18 éléments en traces (jeu de données de simulation). ET : écart-type ; g_1 : coefficient d'asymétrie.

Table 4 - Enrichment factors: descriptive statistics for 18 trace elements (simulation data set). ET: standard deviation ; g_1 : skewness coefficient.

	n	Min.	Max.	Médiane	Moyenne	ET	g_1	1 ^{er} décile	9 ^e décile
As	247	0,3	3,6	1,1	1,2	0,45	1,68	0,8	1,8
Bi	204	0,4	12,0	1,2	1,5	1,00	6,80	1,0	2,0
Cd	251	0,3	232,9	4,0	7,9	19,9	7,85	1,5	12,0
Co	243	0,2	2,8	1,0	1,1	0,33	1,49	0,7	1,4
Cr	254	0,4	2,0	1,0	1,0	0,18	0,98	0,8	1,2
Cu	250	0,6	8,0	1,5	1,7	0,87	3,22	1,0	2,4
Hg	164	0,3	39,8	2,4	3,3	3,66	6,56	1,1	6,0
In	194	0,4	10,9	1,1	1,3	0,91	7,58	0,9	1,5
Mn	249	0,3	17,0	1,3	1,8	1,80	4,14	0,7	3,2
Mo	227	0,3	8,0	1,3	1,5	0,92	4,20	0,8	2,1
Ni	243	0,4	4,0	0,9	1,0	0,33	3,87	0,7	1,3
Pb	254	0,3	70,2	2,1	3,6	6,87	7,35	1,4	5,3
Sb	201	0,2	12,2	1,6	1,8	1,19	4,89	1,1	2,6
Se	156	0,3	10,5	1,8	2,0	1,44	3,25	0,9	6,0
Sn	201	0,7	8,4	1,3	1,5	0,75	4,98	1,1	2,1
Tl	223	0,4	3,4	1,1	1,1	0,23	4,70	1,0	1,3
V	201	0,6	3,2	1,0	1,1	0,25	3,66	0,9	1,3
Zn	254	0,4	33,8	1,4	2,1	3,56	6,15	1,0	2,4

$$\xi(\mathbf{u}_j, p) = \begin{cases} 1 & \text{si } p \geq \text{seuil}(t_j) \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Cette fonction indicatrice, qui est fonction de la valeur du FE en u_j et d'une valeur de probabilité donnée, prendra la valeur de 1 si $p \geq$ à un seuil t_j , sinon ξ sera égale 0.

Le seuil vaut $1 - \frac{n_i}{N/2}$ si $n_i < N/2$ ou bien $\frac{n_i + 1}{N/2} - 1$ si $n_i \geq N/2$.

Comme nous avons 50 sites de validation, la fonction indicatrice ξ est calculée 50 fois pour chaque intervalle de probabilité. Pour chaque intervalle de probabilité, on calcule la fonction indicatrice moyenne. Enfin, le diagramme des valeurs moyennes de x en fonction des intervalles de probabilité donne ce que l'on appelle le diagramme d'exactitude, et les simulations sont considérées exactes quand $\bar{\xi}(p) > p$ pour tout p dans $[0, 1]$.

Enfin, nous avons quantifié l'exactitude des réalisations générées pour les FE qui ont été spatialisés. Pour cela, l'écart entre les points et la bissectrice sur le diagramme d'exactitude a été évalué grâce à la statistique G initialement proposée par Deutsch (1997) :

$$G = 1 - \int_0^1 [3a(p) - 2[\bar{\xi}(p) - p]] dp$$

où la fonction indicatrice $a(p)$ est définie par :

$$a(p) = \begin{cases} 1 & \text{si } \bar{\xi}(p) \geq p, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

G prend la valeur 1 quand il y a adéquation maximale entre les points et la bissectrice et la statistique G prend la valeur 0 quand $\bar{\xi}(p) = 0 \quad \forall p \in [0, 1]$.

Un autre aspect de la validation a consisté à examiner la capacité de la réalisation moyenne d'une simulation donnée à prévoir les valeurs mesurées d'un FE du jeu de données de validation.

Ainsi, chaque site de validation a été informé de la valeur de la réalisation moyenne de chaque FE. Par la suite, le biais et la précision pour chaque carte ont été évalués par le calcul de : (1) diagrammes de dispersion des valeurs réelles versus valeurs simulées, (2) l'erreur moyenne (ME), (3) l'erreur absolue moyenne (MAE), et (4) la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (RMSE).

Calculs des stocks des principaux ETM anthropogènes

L'objectif de ces calculs est d'estimer les quantités (ou stocks) des éléments apportés par les activités humaines et qui se trouvent encore dans les horizons de surface, pour l'ensemble de la région Nord - Pas de Calais. Pour cela, on a considéré uniquement les ETM présentant des FE spatialement corrélés, dont les valeurs supérieures à 1 pouvaient être expliquées par les activités humaines : Bi, Cu, Cd, In, Pb, Sn, Tl, Zn. On a d'abord calculé la concentration géogène en ETM dans l'horizon de surface ($[ETM]_x$) en chaque site et pour chaque élément en faisant l'hypothèse qu'il n'y a eu ni enrichissement ni appauvrissement de l'horizon de surface, ce qui revient à écrire :

$$FE = \frac{[ETM]_x / [AI]_{surf}}{[ETM]_{prof} / [AI]_{prof}} = 1$$

Les concentrations massiques $[ETM]_{surf}$ et $[ETM]_x$ (en mg kg⁻¹) ont été converties en concentrations surfaciques (en mg m⁻²) en considérant que l'horizon de surface contaminé avait une épaisseur de 0,2 m et une masse volumique de 1,3 10³ kg m⁻³. Un traitement spatial par simulation stochastique a permis une estimation du stock géogène et du stock total (stock d'ETM géogène et anthropogène au moment de l'échantillonnage) en chaque pixel élémentaire de 62 500 m². Une sommation des stocks par pixel (199 874 pixels pour l'ensemble de la région) a permis d'estimer les stocks géogènes et totaux sur l'ensemble de la région. Enfin, la différence entre le stock total et le stock géogène a permis d'évaluer le stock anthropogène.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Facteurs d'enrichissement : statistiques descriptives

Le *tableau 4* présente des informations relatives aux valeurs des facteurs d'enrichissement (FE) obtenues pour les 18 éléments traces étudiés. Certains éléments tels As, Bi, Cu, In, Mn, Mo, Sb, Se, Sn, Tl, et Zn montrent des FE faibles avec des médianes variant entre 1,0 et 1,8. Les moyennes comprises entre 1,0 et 2,0 sont égales ou à peine plus élevées que les médianes ce qui montre une faible influence des valeurs extrêmes. De plus, les écarts-types sont peu élevés, variant entre 0,2 et 1,8. Cela signifie que les enrichissements en chaque site sont faibles mais existants sur l'ensemble de la zone étudiée. Seul le Se fait exception : le 9^e décile étant de 6,0, on peut en conclure qu'il compte 10 % de sites fortement enrichis.

Les FE en Ni varient peu avec un écart-type de 0,3 et 80 % des sites s'échelonnent entre 0,7 et 1,3. Le Ni compte plus de la moitié des FE calculés inférieurs à 1, ce qui signifie que

plus de la moitié des sites sont considérés comme légèrement appauvris ou du moins non enrichis. Pour des raisons similaires, les horizons de surface apparaissent en moyenne non ou très faiblement enrichis en Co, Cr et V.

Les FE des autres éléments, Cd, Hg et Pb ont des médianes supérieures à 2 (comprises entre 2,1 et 4,0) ce qui signifie que plus de la moitié des sites en ces trois éléments sont considérés comme enrichis de façon non négligeable. Leur moyenne (entre 3,3 et 7,9) est différente de leur médiane, et les écarts-types sont élevés (variant entre 3,7 et 19,9). Les 9^{es} déciles sont aussi assez élevés et sont compris entre 5,3 et 11,9. Ceci est la conséquence de maxima très élevés, notamment pour le Cd qui présente un FE extrême de 232,9. Ces observations montrent que les sols de l'ensemble du Nord - Pas de Calais sont enrichis de façon non négligeable en Cd, Hg et Pb, mais aussi que 10 % des sites sont fortement enrichis.

On notera qu'il faut apporter beaucoup moins de polluant pour obtenir des FE de l'ordre de 3 à 10, voire de 20 ou 200 lorsque les teneurs naturelles initiales sont de l'ordre de 0,04 mg kg⁻¹ (cas du Cd et du Hg) que lorsque les teneurs naturelles initiales sont de l'ordre de 25 mg kg⁻¹ (cas du Pb) ou 80 mg kg⁻¹ (cas du Zn). Ceci justifie de compléter l'évaluation de la contamination basée sur les rapports de teneurs, d'une évaluation des quantités ou stocks d'éléments exogènes.

Spatialisation des facteurs d'enrichissement

La cartographie des FE a nécessité d'abord une analyse variographique qui a montré que seuls ceux de huit éléments (Bi, Cd, Cu, In, Pb, Sn, Tl et Zn) sont spatialement corrélés. Les cartes des facteurs d'enrichissement n'ont donc été tracées que pour ces éléments.

L'échelle des couleurs est la même pour toutes les cartes présentées. Les teintes bleues correspondent à des facteurs d'enrichissement proches de 1, la teinte verte à ceux compris entre 1,5 et 5,0. Le jaune correspond à des FE compris entre 5 et 30 et l'orange à des FE > 30.

Le jeu de données de validation a permis d'élaborer les diagrammes d'exactitude, les valeurs de la statistique G (*figure 3*) ainsi que de comparer les simulations aux valeurs mesurées (*figure 4*) des huit FE cartographiés. Les diagrammes d'exactitude indiquent que les modèles probabilistes pour les facteurs d'enrichissement en Bi, Cd, Pb, Zn et Sn sont exacts. Tous les points se situent au-dessus de la bissectrice. Pour Cu, In et Tl, les résultats ne sont pas aussi bons : les points se trouvant en dessous de la bissectrice signifient que la proportion des vraies valeurs qui font partie des intervalles de probabilité est plus faible que prévue, ce qui reflète une modélisation moins précise pour ces éléments. Toutefois, les écarts entre les fractions expérimentales et théoriques sont faibles, puisque les valeurs de la statistique G sont toutes proches de 1. Les diagrammes

d'exactitude et les valeurs de la statistique G prouvent que les cartes simulées des facteurs d'enrichissement varient dans une même gamme que les données de validation. Ainsi, l'incertitude de simulation est vraiment très faible et les cartes simulées des FE peuvent être considérées comme exactes.

Les statistiques résumées sur la *figure 4* révèlent des relations fortes entre les valeurs mesurées et les valeurs simulées obtenues à partir de la réalisation moyenne de chaque simulation. Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire varient entre 0,93 et 0,97. Les erreurs moyennes (ME) ainsi que les diagrammes de dispersion montrent que les réalisations moyennes surestiment les vraies valeurs des FE à l'exception du Tl. Selon les valeurs de ME, la réalisation moyenne la plus biaisée est celle de facteur d'enrichissement Cd et à moindre degré celles des facteurs d'enrichissement en Pb et Zn. Les valeurs de l'erreur absolue moyenne (MAE) confirment le classement observé à travers la statistique ME, et les valeurs de RMSE montrent que la réalisation moyenne la moins biaisée est la plus précise. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus au moyen des diagrammes d'exactitude. En outre, ils montrent que les FE du thallium, qui présentent l'intervalle de variation le plus étroit, génèrent comme prévu la carte la plus précise. Dans tous les cas, les résultats de validation permettent de conclure que les cartes des FE présentent des niveaux élevés de certitude par rapport à l'échantillon de validation. Leur utilisation pour élucider l'origine et l'extension spatiale de l'enrichissement des

horizons de surfaces par des apports exogènes en éléments traces est raisonnable.

Spatialisation des facteurs d'enrichissement : relations avec les activités humaines

Plomb

La quasi-totalité du territoire régional semble affectée par des contaminations diffuses en plomb (FE compris entre 1,5 et 5,0). Une étude isotopique faite précédemment (Sterckeman *et al.*, 2006b) a indiqué que l'origine des contaminations par cet élément dans les sols de la région est une moyenne de différentes sources (essence, combustion des fiouls, incinération des déchets, métallurgie, etc.) non significativement différente de celles relevées par ailleurs en Europe occidentale. Localement, on note cependant des enrichissements encore plus élevés (FE allant de 5 jusqu'à 30, voire plus) dans les parties centrale et Est de l'ancien bassin minier et dans la région de Lille. On remarque notamment les plus forts enrichissements dans les alentours de fonderies de Pb et Zn de Noyelles-Godault, Aubry et Mortagne du Nord, ainsi que dans le Hainaut.

Figure 3 - Diagrammes d'exactitude et valeurs de la statistique G pour les simulations des facteurs d'enrichissement en éléments en traces.

Figure 3 - Accuracy plots and goodness statistics (G) for simulations of enrichment factor of trace elements.

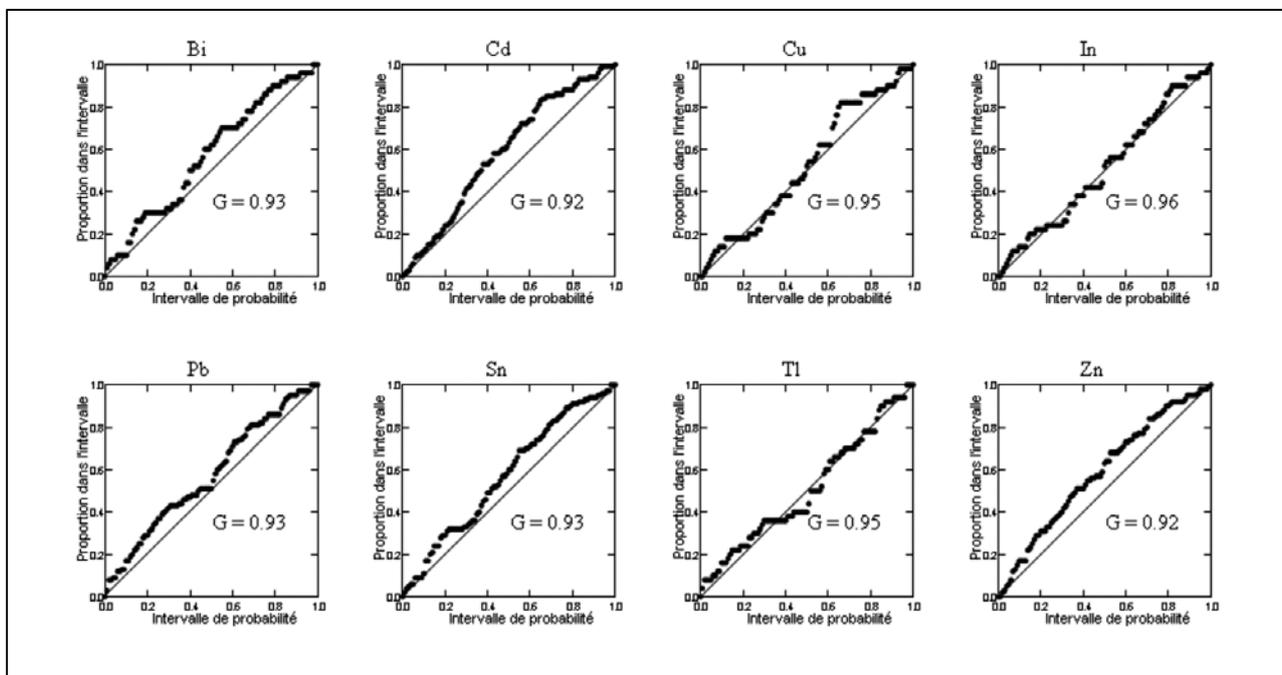
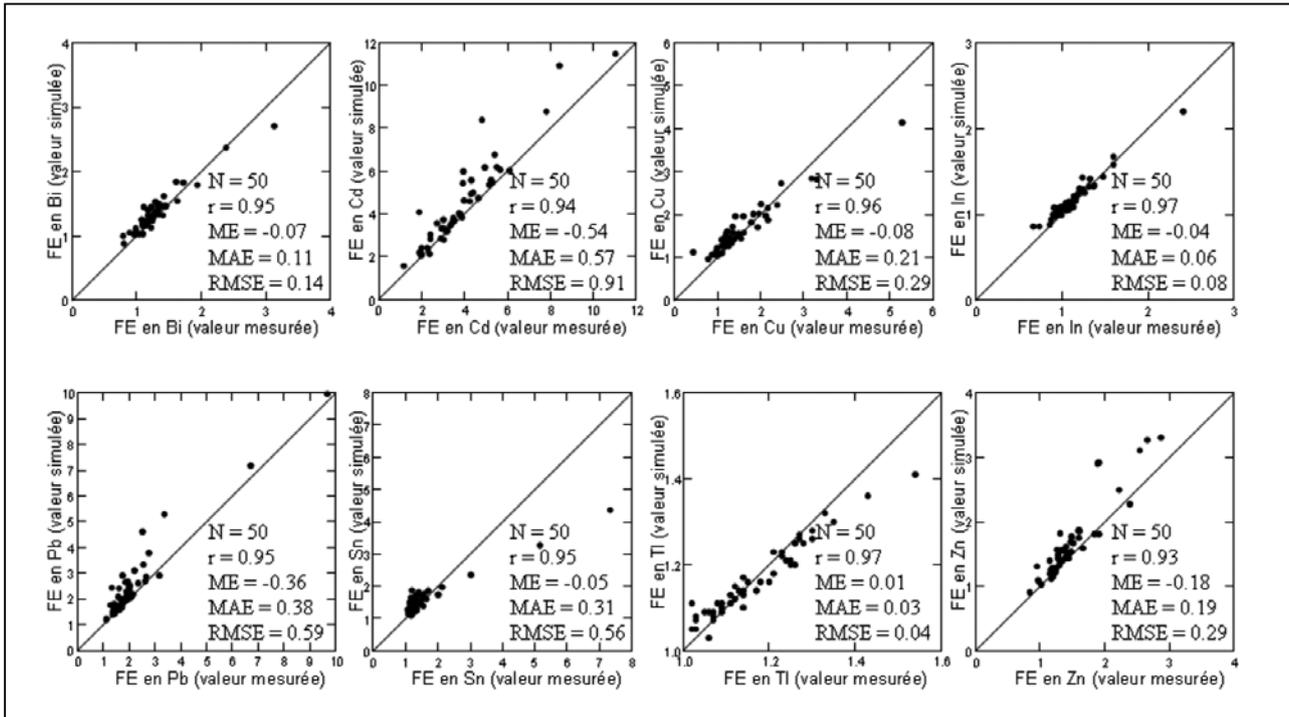


Figure 4 - Erreur moyenne (ME); erreur absolue moyenne (MAE), racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et coefficient de corrélation linéaire (r) pour les prédictions basées sur la réalisation moyenne des simulations par SGS versus les valeurs mesurées du jeu de données de validation.

Figure 4 - Mean error (ME), mean absolute error (MAE), root mean square error (RMSE), and linear correlation coefficient (r) for predictions based on the E-type estimates of simulations achieved by sGs.



Zinc

La cartographie des enrichissements en Zn présente des similitudes avec celle de Pb, même si dans l'ensemble, les enrichissements en Zn sont moins intenses. On retrouve en effet les FE les plus élevés dans les environs des fonderies de Noyelles-Godault, Aubry et Mortagne du Nord et de façon plus générale, dans les parties centrale et Est de l'ancien bassin minier et dans la région de Lille. On note cependant pour Zn des enrichissements marqués sur le littoral, entre Calais et Dunkerque, zone assez fortement urbanisée et industrialisée. Cette répartition est cohérente avec l'hypothèse que la contamination en Zn des sols provient de sources diverses : d'une part, de la métallurgie du Zn, mais également d'autres activités industrielles, de l'agriculture, de l'incinération des déchets ou de combustions en lien avec le chauffage urbain.

Cadmium

C'est le métal qui montre les enrichissements les plus élevés, avec des FE supérieurs à 3 dans presque toute la région et supérieurs à 5 sur une portion majeure de celle-ci. Les enrichissements supérieurs à 10 dessinent une auréole autour des fonderies de Noyelles-Godault et d'Aubry et s'étendent

dans la région de Lille. L'effet de la zinguerie de Mortagne du Nord est moins net. Par ailleurs, on constate des FE élevés à la bordure Sud-Est de la région, dans une zone plutôt agricole et peu touchée par l'industrialisation. Ici encore, la cartographie des FE est cohérente avec les diverses sources connues de ce métal : d'une part la métallurgie du Pb et Zn, mais également l'agriculture au travers des engrais phosphatés, le recyclage et l'incinération des déchets ou les combustions de chauffage. Les apports anthropiques de Cd sont, relativement aux teneurs naturelles dans les sols (de l'ordre de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$), nettement plus importants que ceux des autres ETM, ce qui conduit à des FE plus importants que ceux du Pb ou du Zn.

Cuivre

Environ la moitié du territoire régional montre un certain niveau d'enrichissement (FE compris entre 1,5 et 3). Celui-ci semble dû à des dépôts péri-urbains et péri-industriels par voie atmosphérique, notamment dans les environs de la métropole lilloise, du bassin minier, de la région de Valenciennes et du Hainaut (bassin de la Sambre). Ces zones sont ou ont été parmi les plus urbanisées et industrialisées de la région. En zones rurales, notamment dans la Plaine de la Lys, en Flandre

Tableau 5 - Estimation des stocks totaux, géogènes et anthropogènes d'éléments en traces sur l'ensemble de la région Nord - Pas de Calais. La méthode d'estimation des stocks totaux et géogènes est présentée dans le texte. Le stock anthropogène résulte de la différence entre les deux précédents.

Table 5 - Quantification of total, natural and anthropogenic estimated stocks of trace elements on the whole Nord - Pas de Calais region. The assessment method of the actual and natural stocks is presented in the text. The anthropogenic stock is the difference between the two previous ones.

Élément	Stock total en T	Stock géogène en T	Stock anthropogène en T
Bismuth (Bi)	547	443	104
Cadmium (Cd)	1 423	331	1 091
Cuivre (Cu)	49 918	34 929	14 989
Indium (In)	124	113	11
Plomb (Pb)	109 570	48 853	60 717
Étain (Sn)	7 056	5 092	1 964
Thallium (Tl)	1 425	1 269	156
Zinc (Zn)	217 607	152 982	64 625

intérieure, dans la Plaine maritime des Wateringues, l'Artois et le Cambrésis, cette contamination pourrait provenir des traitements fongicides, en particulier contre le mildiou de la pomme de terre et des épandages d'effluents d'élevage.

Étain

La carte des FE présente à peu près le même aspect que celle du cuivre. On peut donc faire l'hypothèse que les deux contaminants ont une origine similaire. Ce rapprochement évoque également l'utilisation du Sn en alliage au Cu dans le bronze, le laiton ou le « métal anglais » utilisé pour la vaisselle. Cela renforce l'hypothèse d'une contamination urbaine et industrielle qui pourrait être relativement ancienne.

Bismuth

Les plus forts enrichissements se situent à nouveau dans les zones urbanisées et industrialisées : aux alentours de la métropole lilloise et dans le bassin minier, dans le Valenciennois et le bassin de la Sambre. La Plaine maritime des Wateringues présente également des FE de 1,5 à 3. Les enrichissements sont beaucoup plus faibles voire inexistantes en zone rurale. Cette répartition laisse supposer une origine essentiellement urbaine et industrielle de la contamination en Bi des sols.

Indium

Il montre des niveaux d'enrichissement supérieurs à 1,5 dans un secteur restreint correspondant encore une fois aux alentours de la métropole lilloise, au bassin minier, au Valenciennois et au bassin de la Sambre. Les sols du reste de la région ne semblent pas touchés par un enrichissement en cet élément.

Son origine semble donc urbaine et industrielle. Les fonderies de Noyelles-Godault, d'Auby et de Mortagne-du-Nord pourraient être à l'origine d'une partie de la contamination (Sterckeman *et al.*, 2002), le minerai de zinc contenant cet élément. La combustion du charbon, pour le chauffage urbain comme pour la production d'électricité, pourrait être une autre source d'indium. Une des deux zones ponctuelles où les FE sont de 5 à 10 semble correspondre à une centrale thermique au charbon de la commune d'Hornaing, à l'ouest de Valenciennes. A cette zone correspondent également des enrichissements en Bi, Sn et Tl. Une seconde zone ponctuelle, à l'est de la précédente, correspond au sud de l'agglomération de Valenciennes.

Thallium

En superficie, plus de la moitié des sols présentent des FE de 1,1 à 1,5, indiquant une faible contamination des horizons de surface. Cela est conforme à ce qui avait été constaté sur les sols du Nord - Pas de Calais (Sterckeman *et al.*, 2006a). Les zones non contaminées correspondent en partie au Ternois, à l'Artois, au Haut-Pays d'Artois, à la Plaine maritime des Wateringues, aux Bas-Champs Picards ainsi qu'à l'est de la Thiérache. Ce sont des zones essentiellement agricoles, ce qui indiquerait une origine urbaine et industrielle de la contamination en Tl. La zone ponctuelle où les FE sont de 1,5 à 3, correspondant à la centrale thermique d'Hornaing, plaide également pour cette origine. Cependant, de vastes zones agricoles semblent elles aussi légèrement contaminées en Tl, en Flandre intérieure, dans l'ouest du Pas de Calais, l'Artois, le Cambrésis et la Thiérache. La contamination, faible et presque généralisée, plaide en faveur d'apports diffus, c'est-à-dire d'une multitude de sources peu

intenses et réparties sur tout le territoire (au cours du temps), soit de retombées atmosphériques d'une source lointaine dans le panache de laquelle se trouverait la région Nord - Pas de Calais.

Comparaison à d'autres données

Il n'est pas possible de rapprocher cette cartographie des facteurs d'enrichissement d'autres travaux comparables car un tel travail n'a pas d'équivalent dans d'autres régions du monde. Le FE a été peu utilisé pour les sols, et le plus souvent à des échelles très ponctuelles, c'est-à-dire du profil, et pour quelques profils uniquement (Blaser *et al.*, 2000 ; Hernandez *et al.*, 2003), ce qui n'a pas permis l'élaboration de cartographies.

On peut éventuellement comparer la spatialisation des FE faite ici et l'interprétation qui en est tirée des données concernant les teneurs des ETM dans l'horizon de surface. Nous avons publié récemment des cartes des teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn dans les horizons de surface de la région Nord - Pas de Calais (Baize *et al.*, 2010). On remarque que les valeurs extrêmes se trouvent aux mêmes endroits, c'est-à-dire aux alentours des fonderies de Noyelles-Godault, Aubry et Mortagne-du-Nord ainsi que de l'agglomération lilloise. Sur le territoire restant, il est difficile d'établir une corrélation entre les teneurs totales en ETM et leurs FE.

Nous avons examiné les cartes produites à l'échelle de l'Europe par le FOREGS (Plant *et al.*, 1997) (<http://www.gsf.fi/foregs/geochem/>), en espérant y distinguer une zone plus particulièrement chargée en Cd, Pb et Zn dans laquelle la région s'insérerait. Il est en effet à penser que les régions voisines d'Angleterre, de Belgique, d'Allemagne et des Pays-Bas, du fait de leurs fortes urbanisations et industrialisations, constituent un ensemble plus contaminé que des zones plus rurales et moins peuplées. Mais les zones incriminées n'apparaissent pas plus contaminées, à l'échelle européenne. Il n'est pas possible d'y distinguer le Nord - Pas de Calais des régions voisines aux géographies approchantes.

Stocks des principaux ETM anthropogènes

Rappelons que l'objectif de ces calculs est d'estimer, pour les éléments présentant un FE supérieur à 1 et spatialement structuré (Bi, Cd, Cu, In, Pb, Sn, Tl et Zn), les quantités (ou stocks) présentes dans l'horizon de surface, sur l'ensemble de la région, en distinguant celles provenant des activités humaines (stock anthropogène) de celles provenant du sol originel (stock géogène).

On remarque une grande variabilité des stocks géogènes, allant de 113 t pour l'In à près de 153 000 t pour le Zn. Le stock anthropogène est tout aussi variable, puisqu'il va de 11 t pour l'In à 64 624,9 t pour le Zn. Les éléments qui ont été apportés dans les plus fortes quantités par les activités humaines sont le Zn (64 625 t), le Pb (60 717 t) et le Cu (14 989 t). Dans le cas de Cd, le stock anthropogène est nettement plus faible (1 091 t) mais il représente environ le triple du stock géogène (331 t), ce qui signifie que les trois quarts du stock total seraient d'origine anthropogène.

Les quantités initiales étant faibles, tout apport même minime pèse fortement dans la répartition de l'origine du métal. Dans le cas de Zn, les proportions sont différentes : le stock anthropogène (64 625 t) représente environ un tiers du stock total (217 607 t). Pour le Pb, le stock anthropogène (60 717 t) correspond presque aux deux tiers du stock total (109 570 t). L'apport en Pb (60 717 t) paraît plus important avec cette méthode de calcul que la première estimation de 45 000 t de Sterckeman *et al.* (2006). Cette dernière estimation avait été réalisée à partir de l'enrichissement médian (en g par ha de sol cultivé), calculé pour une épaisseur des horizons de surface variant peu autour de 0,2 m et une masse volumique de 1,4 t m⁻³. Le calcul de Sterckeman *et al.* (2006) a probablement conduit à une sous-estimation puisque les concentrations avaient été mesurées uniquement dans des sols le plus possible éloignés de sources potentielles de contamination, comme convenu par la méthodologie du Référentiel Pédologie-Géochimie du Nord - Pas de Calais.

Il est probable que les stocks anthropogènes de métaux calculés ici soient également sous-estimés car dans l'échantillonnage ne sont pas ou très peu pris en compte les sols urbains (connus pour présenter des concentrations notamment en Cd, Pb et Zn supérieures à celles des sols agricoles) et industriels ou encore ceux situés en bordure immédiate des voies à grande circulation, généralement marquées par des enrichissements en Pb provenant de l'essence.

CONCLUSIONS

Les cartes de spatialisation des FE, rapprochées de celle de l'occupation du territoire par les activités humaines, montrent l'origine principalement industrielle, urbaine et routière des enrichissements en Pb et Zn, de même que ceux, nettement plus faibles en Bi, In et Tl. Les enrichissements en Cu, Sn et Cd comporteraient quant à eux une origine agricole plus importante que ceux des précédents éléments.

Certains éléments non spatialement corrélés présentent des FE nettement supérieurs à 1 en moyenne. C'est le cas de Hg, Mn, Mo, Sb et Se. Ces enrichissements ont probablement en partie une origine humaine, comme le suggèrent les résultats de Sterckeman *et al.* (2006). Mais l'impossibilité de modéliser leurs distributions spatiales n'a pas permis de relier leurs FE aux activités anthropiques.

Enfin, certains éléments tels que As, Co, Cr, Ni et V ne semblent pas avoir été apportés dans les sols par les activités humaines, puisqu'ils présentent des FE proche de 1. On peut s'en étonner. C'est notamment le cas pour Cr ou Ni, éléments fréquemment utilisés pour l'industrie et les produits humains. L'explication pourrait être dans la géochimie de ces éléments qui arrivent au sol ou prennent dans celui-ci des formes mobiles au point de quitter l'horizon de surface, par exemple avec les eaux percolant.

Les enrichissements anthropiques des sols en éléments en traces dans la région Nord - Pas de Calais sont très variables, selon l'élément. Les plus importants sont ceux du Pb et du Zn, de l'ordre de 60 000 t dans l'horizon de surface pour l'ensemble de la région. Viennent ensuite le Cu, avec environ 15 000 t le Sn (environ 2 000 t) et le Cd (environ 1 100 t).

Des résultats aussi nets n'ont pu être obtenus que grâce à un schéma d'échantillonnage adéquat : des échantillons suffisamment nombreux et assez bien répartis dans l'espace, des échantillons de profondeur prélevés dans des fosses, représentatifs d'horizons bien identifiés au plan pédogénétique. Ils ont été rendus possibles également grâce à la détermination des concentrations totales en 20 éléments, dont l'aluminium pouvant servir de référence géochimique. Outre la validation empirique du modèle de spatialisation, la cohérence des résultats constitue une validation des méthodes géostatistiques utilisées pour la modélisation.

Ils démontrent également la sensibilité du facteur d'enrichissement à détecter les apports exogènes dans les sols, en révélant de façon claire, par exemple, l'apport diffus de seulement 11 t d'In sur l'ensemble d'une région de 12 400 km². Ils font de cet outil un indice précieux pour l'évaluation de la contamination du sol en tout point d'un territoire et en l'absence de données sur le fond pédo-géochimique.

REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont à l'ADEME pour son co-financement dans le cadre du programme « Spatialisation des éléments traces dans les sols en région Nord - Pas de Calais - Identification de leurs origines naturelles et anthropiques » (dit aussi « NICOSIA »). Nous remercions également les éditions Elsevier de nous avoir autorisés à présenter en français des résultats précédemment publiés dans *Geoderma* (Bourennane *et al.*, 2010).

BIBLIOGRAPHIE

Académie des Sciences, 1998. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport 42. Institut de France, Paris, 440 pp.

Baize D., Douay F., Villanneau E., Bourennane H., Sterckeman T., Ciesielski H. et King D., 2010 - Les éléments en traces dans les sols agricoles du Nord - Pas de Calais. I. Étude et cartographie des teneurs des horizons de surface. *Étude et Gestion des Sols*, 3-4, pp. 213-237.

Blaser P., Zimmermann S., Luster J. et Shotyck W., 2000 - Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *The Science of The Total Environment*, 249, 1-3, pp. 257-280.

Bourennane H., King D., Couturier A., Nicoulaud B., Mary B. et Richard G., 2007 - Uncertainty assessment of soil water content spatial patterns using geostatistical simulations: an empirical comparison of a simulation accounting for single attribute and a simulation accounting for secondary information. *Ecological Modelling*, 205, pp. 323-335.

Bourennane H., Douay F., Sterckeman T., Villanneau E., Ciesielski H., King D., et Baize D., 2010 - Mapping of anthropogenic trace elements inputs

in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors. *Geoderma*, 157, pp. 165-174.

Chilès J.P. et Delfiner P., 1999 - *Geostatistics Modeling Spatial Uncertainty*. Wiley Series in Probability and Statistics.

Cordier L., 1999 - Les éléments en traces dans les limons du Nord Pas-de-Calais (France). Contribution à l'établissement d'un référentiel pédo-géochimique. Fac. Univ. Sc. Agronomiques de Gembloux, Belgique.

Deutsch C., 1997 - Direct assessment of local accuracy and precision. In: Baafi, E.Y., Schofield, N.A. (Eds.), *Geostatistics Wollongong '96*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, pp. 115-125.

Deutsch C. et Journel A., 1998 - *GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide*. Oxford University Press, Oxford. UK.

Douay F., Fourrier H., Pruvot C., Schwartz C., Deram A. et Descamps M., 2005 - Programme complémentaire au Réseau de Mesures de la Qualité des Sols dans la Région Nord - Pas de Calais. Conseil Régional Nord - Pas de Calais, ADEME, Agence de l'Eau Artois Picardie, DIREN. 49 p., annexes.

Goovaerts P., 1997 - *Geostatistics for Natural resources Evaluation*. Oxford University Press.

Goovaerts P., 2001 - Geostatistical modeling of uncertainty in soil science. *Geoderma*, 103, pp. 3-26.

Hernandez L., Probst A., Probst J.L., Ulrich E., 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *The Science of the Total Environment*, 312, pp. 195-219.

Holmgren G.G.S., Meyer M.W., Chaney R.L. et Daniels R.B., 1993 - Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. *Journal of Environmental Quality*, 22, pp. 335-348.

McGrath S.P. et Loveland P.J., 1992 - *The soil geochemical atlas of England and Wales*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 101 pp.

Moyeed R.A. et Papritz A., 2002 - An empirical comparison of kriging methods for nonlinear spatial point prediction. *Mathematical Geology*, 34, pp. 365-386.

Nriagu J.O. et Pacyna J.M., 1988 - Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, pp. 134-139.

Papritz A. et Dubois J.P., 1999 - Mapping heavy metals in soil by (non-) linear kriging: An empirical validation, in Gomez-Hernandez, J., Soares, A., and Froideveaux, R., eds., *geoENV II: Geostatistics for environmental applications*: Kluwer, Dordrecht, pp. 429-440.

Pédro G. et Delmas A.B., 1970 - Les principes géochimiques de la distribution des éléments-traces dans les sols. *Annales Agronomiques*, 21, pp. 483-518.

Plant J.A., Klaver G., Locutura J., Salminen R., Vrana K. et Fordyce F.M., 1997 - The forum of European geological surveys geochemistry task group inventory 1994-1996. *Journal of Geochemical Exploration*, 59, pp. 123-146.

Sterckeman T., Douay F., Proix N. et Fourrier H., 1996 - Programme de Recherches Concertées. Étude d'un secteur pollué par des métaux. Typologie et cartographie des sols, inventaire des polluants minéraux, étude de la migration verticale de Cd, Cu, Pb et Zn. Rapport Conseil Régional Nord Pas de Calais. Secrétariat d'état à la Recherche. - ISA - INRA, Lille.

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

Sterckeman T., Douay F., Proix N., Fourrier H. et Perdrix E., 2002 - Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 135, pp. 173-194.

Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N. et 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., Fourrier H., Proix N. et Schwartz C., 2006a - Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma*, 136, pp. 912-929.
- Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N., Schwartz C. et Carignan J., 2006b - Trace element distributions in soils developed in loess deposits from Northern France. *European Journal of Soil Science*. 57, 3, pp. 392-410.
- Sterckeman T., Douay F., Baize D., Fourrier H., Proix N. et Schwartz C., 2007 - Référentiel pédo-géochimique du Nord - Pas de Calais. Méthode et principaux résultats. *Étude et Gestion des Sols*, 14, 2, pp. 153-168.