

Modélisation empirique du transfert du cadmium et du zinc des sols vers les grains de blé tendre

Programme GESSOL – La Châtre

D. Baize⁽¹⁾ et R. Tomassone⁽²⁾

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

(2) Département de Mathématique et Informatique - Institut National Agronomique, 16, rue Claude Bernard 75231 Paris Cedex 05

RÉSUMÉ

Est-il possible de bâtir des modèles permettant de détecter par avance les cas de concentrations excessives en éléments traces métalliques (ETM) dans les grains de blé, à partir de données pertinentes acquises sur des échantillons de sol ? C'est pour répondre à cette question, parmi d'autres, qu'a été lancée cette étude, dans le cadre du programme GESSOL.

L'étude a été réalisée dans la région de La Châtre (sud de l'Indre). Elle a porté sur cinq familles pédo-géologiques contrastées (sols issus de roches métamorphiques vs sols issus de roches sédimentaires ; sols acides vs sols calcaïques ou calcaires). Des données analytiques ont été acquises sur la composition minérale (ETM et éléments majeurs) des grains de blé tendre et sur l'horizon de surface labouré du sol portant ces blés (caractérisation agro-pédologique classique, concentrations totales en ETM, cadmium, cuivre, plomb et zinc extractibles par le DTPA et par le nitrate d'ammonium). Certains sols montrent des teneurs naturelles élevées en cadmium et zinc, d'autres en plomb.

Une telle démarche de prédiction de la composition minérale des grains de blé uniquement à partir de mesures faites sur échantillons de sols se heurte à des difficultés théoriques intrinsèques. Malgré cela, l'analyse des corrélations canoniques a montré qu'il existe un lien fort entre les 25 variables analytiques pédologiques disponibles et les 7 variables de composition des grains. En outre, de bons modèles de régression ont été obtenus pour le cadmium, très bien validés sur un autre jeu de données acquis dans la région de Limoges. Ils devraient permettre une prédiction correcte de Cd et Zn pour les variétés de blé les plus "accumulatrices".

Les calculs statistiques ont porté sur les données analytiques numériques. Les deux meilleurs modèles obtenus pour prédire les teneurs en Cd dans les grains prennent en compte seulement quatre variables pédologiques chacune hautement significative et la relation valeurs prédites/valeurs mesurées présente un excellent coefficient de corrélation. Ces variables sont le pH et la teneur totale en manganèse du sol et les quantités de Cd extractibles par les deux réactifs utilisés (DTPA et NO_3NH_4). Outre une validité statistique, ces résultats montrent une cohérence bio-géochimique : le cadmium extractible par NO_3NH_4 est supposé être échangeable, celui extractible par le DTPA est censé correspondre aux compartiments du métal associés aux matières organiques et aux oxydes de fer, tandis que le manganèse total est constitué essentiellement par ses oxy-hydroxydes, phases solides connues pour leurs propriétés de rétention des éléments traces métalliques. Ces oxy-hydroxydes de manganèse méritent donc une attention particulière et une quantification plus spécifique, afin d'élaborer finalement un indicateur pertinent et facile à mesurer en routine.

Mots clés

Grain de blé, cadmium, zinc, sols, extraction partielle, modèle prédictif, Indre

SUMMARY**EMPIRICAL MODELLING OF CADMIUM AND ZINC TRANSFER FROM SOILS INTO WINTER WHEAT GRAINS (GESSOL-La Châtre research programme)**

Is it possible to construct models which allow us to predict cases of excessive concentration of trace metals (TMs) in wheat grain, based on relevant data from soil samples? It was to answer this question, among others, that this study was launched, in the framework of the GESSOL-La Châtre research programme.

The study was carried out in the La Châtre area (in the south of the department of Indre). It focussed on five contrasting pedo-geological families; soils derived from metamorphic rock vs soils derived from sedimentary rock and acid soils vs calcic or calcareous soils. Analytic data was gathered on mineral composition (trace and macro-elements) of soft wheat grain and on the ploughed horizon of the soil in which the wheat was grown (standard soil characterisation - total TMs contents - DTPA- and ammonium nitrate-extractable concentrations of cadmium, copper, lead and zinc). Certain soils show naturally high cadmium and zinc contents, others contain high levels of lead.

Such an approach to the prediction of wheat grain mineral composition based solely on measurements carried out on soil samples faces intrinsic theoretical difficulties. Despite this, a canonical correlation analysis showed there to be a strong link between the 25 available soil analytic variables and the 7 wheat variables (grain chemical composition). Further, good regression models were obtained for cadmium, strongly checked by another data-set gathered in the Limoges area. They should allow accurate prediction of Cd and Zn for the most "accumulating" wheat varieties.

Statistical computations were carried out on the digital analytic data. The two best models found to predict grain cadmium content take into account only four soil variables, each highly significant. The relationship between predicted and measured values shows an excellent correlation coefficient. These variables are pH, total soil manganese content and quantity of Cd extractable by the two reagents used (DTPA and NO_3NH_4). Besides being statistically valid, these results demonstrate biogeochemical coherence: NO_3NH_4 -extractable cadmium is supposed to be exchangeable while that extracted by DTPA is taken to correspond to the metal pool associated with organic matter and iron oxides, whereas total manganese is essentially composed of its oxihydroxides: solid phases known for their trace metal retention properties. These manganese oxihydroxides deserve particular attention and a more specific quantification in order ultimately to produce an indicator which is both relevant and simple to measure routinely.

Key-words

Wheat grain, cadmium, zinc, soils, partial extraction, prediction model, Indre

RESUMEN**MODELIZACIÓN EMPÍRICA DE LA TRANSFERENCIA DEL CADMIUM Y DEL ZINC DE LOS SUELOS HACIA LOS GRANOS DEL TRIGO**

¿Es posible construir modelos que permiten detectar en adelante los casos de concentraciones excesivas en elementos trazas metálicos (ETM) en los granos de trigo, con datos pertinentes adquiridos sobre muestras de suelos? Para contestar a esta pregunta se inició este estudio en el cuadro del programa GESSOL

El estudio fue realizado en la región de La Châtre (sur de Indre - Francia). Se hizo sobre cinco familias pedo-geológicas contrastadas (suelos proviniendo de rocas metamórficas vs suelos de rocas sedimentarias; suelos ácidos vs suelos cálcicos o calcáreos). Datos analíticos fueron adquiridos sobre la composición mineral (ETM y elementos mayores) de los granos de trigo y sobre el horizonte arado de superficie del suelo donde se cultiva el trigo (caracterización agropedológica clásica, concentraciones totales en ETM, cadmium, cobre, plomo, y zinc que se extraen por el EDTA y por el nitrato de armonio) algunos suelos muestran tasas naturales elevadas en cadmium y zinc, otros en plomo.

Este paso de predicción de la composición mineral de los granos de trigo, únicamente a partir de medidas hechas sobre muestras de suelos se topan a dificultades teóricas intrínsecas. Mientras esto, el análisis de las correlaciones muestran que existe un ligado fuerte entre las 25 variables analíticas pedológicas disponibles y las 7 variables de composición del grano. Además, modelos buenos de regresión se obtuvieron para el cadmium, muy bien validados sobre un otro juego de datos adquiridos en la región de Limoges. Deberían permitir una predicción correcta del Cd y del Zn para las variedades de trigo más "acumuladoras".

Los cálculos estadísticos se hicieron sobre datos analíticos numéricos. Los dos mejores modelos obtenidos para predecir las tazas en Cd en los granos toman en cuenta solamente cuatro variables pedológicas, cada una altamente significativa y la relación valores predichas / valores medidas presenta un excelente coeficiente de correlación. Estas variables son el pH y la composición total en manganeso del suelo y las cantidades de Cd que se extraen por los dos reactivos usados (DTPA y NO_3NH_4). A más de una validación estadística, estos resultados muestran una coherencia biogeoquímica: El cadmio que se extrae por NO_3NH_4 se supone intercambiable, el que se extrae por el DTPA es dado corresponder a los compartimentos del metal asociados a las materias orgánicas y a los óxidos de hierro, el manganeso total es constituido esencialmente por sus oxi-hidróxidos, fases sólidas conocidas por sus propiedades de retención en elementos trazas metálicos. Estos oxi-hidroxidos de manganeso necesitan una atención particular y una cuantificación más específicas, afín de elaborar un indicador pertinente y fácil a medir en rutina.

Palabras clave

Grano de trigo, cadmium, zinc, suelos, extracción parcial, modelo de predicción, Indre.

A fin d'assurer la sûreté sanitaire des produits végétaux et en particulier celle qui concerne leur composition en éléments traces métalliques (ETM), il nous faut acquérir des valeurs de référence et élaborer des démarches d'interprétation et des méthodes pour détecter les contaminations. Pour la France, on ne peut que constater le caractère encore fragmentaire et dispersé des connaissances en cette matière. De nombreuses questions restent posées, par exemple : quelles sont les valeurs fréquentes pour les éléments traces dans les produits végétaux récoltés ? Ces valeurs fréquentes sont-elles compatibles avec les valeurs de références, recommandées ou réglementaires, établies aux niveaux français, européen et international ? Les diverses natures des sols (et particulièrement certains fonds pédogéochimiques naturels localement très élevés) ont-elles un impact sur la composition minérale des produits végétaux ? Comment détecter une contamination en éléments traces dans les produits végétaux ? Quelle est la fréquence des situations de contamination et de danger de transmission d'une charge minérale jugée excessive au regard de la santé du consommateur (animal ou homme) ? La contamination de l'horizon de surface de parcelles agricoles, en particulier par le recyclage de déchets organiques, entraîne-t-elle ou non une contamination des productions agricoles ? Quelles pratiques agricoles permettraient de remédier aux situations de danger qui pourraient être décelées ?

C'est pour acquérir des éléments de réponse à ces questions que le programme AGREDE-QUASAR a été lancé en 1998 (Sappin-Didier *et al.*, 2001 ; Mench *et al.*, 2001 ; Baize *et al.*, 2002), exclusivement consacré à la composition des grains de blé, culture d'importance économique cruciale pour notre pays et jouant un rôle majeur dans notre alimentation quotidienne. Ses principaux objectifs étaient : (i) de construire une base de données pour le blé, associant des analyses de sols et des analyses de plantes acquises sur les mêmes sites ; (ii) de rechercher des modèles permettant de prédire l'accumulation des ETM dans les organes récoltés ; (iii) de déterminer l'impact éventuel des épandages de boues d'épuration urbaines sur cette

accumulation.

En 1998, le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) a lancé le programme GESSOL (Fonctions environnementales des sols et GESTION du patrimoine SOL). Dans le cadre du sous-programme GESSOL-La Châtre (Baize *et al.*, 2004), une étude a été menée afin d'explorer les relations entre la qualité des sols (données de caractérisation agropédologique classiques, teneurs totales en ETM et leur spéciation) et la composition minérale des grains de blé.

Cet article est consacré à la présentation et à la discussion des résultats de cette étude qui consiste essentiellement en la recherche d'une modélisation statistique des données analytiques végétales à partir de données analytiques pédologiques.

Prédire la composition des grains de céréales à partir des seules données analytiques obtenues sur l'horizon de surface du sol où ces plantes ont été cultivées est une gageure. Nous savons tous que les concentrations totales en éléments traces dans un sol permettent très rarement de prévoir la composition en ces mêmes éléments de tel ou tel organe d'une plante cultivée sur ce sol. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont cherché à mettre au point des protocoles d'extractions séquentielles ou des protocoles d'extractions partielles (Lebourg *et al.*, 1996 ; Cornu et Clozel, 2000 ; Sterckeman *et al.*, 2001). Même en disposant de dosages des éléments extraits par ces réactifs dits sélectifs, il demeure très difficile de passer directement de données analytiques obtenues sur les sols (en fait obtenues sur des échantillons séchés et tamisés provenant de l'horizon de surface) à des données analytiques déterminées sur des grains. Il y a de nombreuses raisons à cela. L'une d'entre elles est que l'absorption des éléments se fait au niveau des racines et que chaque espèce de plante a ensuite sa stratégie propre de capture, de transfert et d'accumulation (ou non) des éléments ainsi absorbés vers un autre organe (tige, feuille, graine). Il peut se produire dans certains cas une absorption importante de Cd ou

de Zn sans que cela se marque nettement dans les grains. Le blé n'est d'ailleurs pas une plante qui accumule beaucoup les ETM dans ses organes de reproduction (Grant *et al.*, 1999; Tremel, 1998).

Cependant, de nombreux travaux suivent cette approche des extractions partielles car elle a le mérite d'être simple à mettre en œuvre. Parmi beaucoup d'autres travaux concernant le blé, on peut citer Sauerbeck et Styperek, 1985; Garrett *et al.*, 1998; Oliver *et al.*, 1999; Chaudri *et al.*, 2001; Sappin-Didier *et al.*, 2001. Notre approche n'est donc pas originale.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

La zone étudiée

Elle correspond à la région de La Châtre, dans le sud du département de l'Indre, pour laquelle on disposait de cartes géologique et pédologique à 1/50 000 récentes et d'une bonne caractérisation pédo-géochimique préalable (Baize *et al.*, 2004). Il s'agit d'une zone de contact entre les roches sédimentaires du Lias et du Trias (au nord) et le socle du Massif central (au sud). On y distingue 3 petites régions naturelles :

- le Boischaud sud liasique, où dominent les formations marneuses et argileuses, est une plaine agricole argileuse ;
- le Boischaud sud triasique, correspondant à des formations détritiques sablo-graveleuses plus ou moins argileuses, forme une plaine agricole et viticole ;
- la zone nord des plateaux d'Aigurande est une zone métamorphique très complexe où l'on note également la présence de plutons granitiques ; elle présente un paysage de bocage dominé par des prairies vouées à l'élevage bovin.

Certaines formations géologiques, tant sédimentaires que métamorphiques, montrent localement de grosses anomalies en Pb, Zn et Cd (minéralisations à l'occasion de failles).

Stratégie d'échantillonnage

Cinq familles pédo-géologiques (FPG) ont été choisies en collaboration avec la Chambre d'Agriculture de l'Indre de manière à pouvoir étudier des types de sols suffisamment contrastés. Les cinq FPG retenues sont :

- les sols issus de gneiss gris plagioclasiques (secteur de Sainte Sévère) ;
- les sols eutrophes issus d'amphibolites ;
- les sols argileux calcaires ou calciques développés dans des marnes ou sur des calcaires du Lias (Sinémurien, Pliensbachien).
- les sols sablo-caillouteux (en surface), issus des sables et argiles détritiques du Trias ;
- les sols limono-sableux issus des micaschistes d'Aigurande.

Aux printemps 2000 et 2001, à l'aide de la carte des sols détaillée

Tableau 1 - Nombre de sites, symboles et année de prélèvement

Table 1 - Number of sampled sites, symbols and year of sampling

	nb sites	symbole	prélevés en
"Gneiss gris"	11	G	2000
"Amphibolites"	8	A	2000
"Lias argileux"	11	L	2000
"Trias sableux"	11	T	2001
"Micaschistes"	15	X	2001

(Moulin, 1998) et de vérifications sur le terrain, des parcelles ont été sélectionnées sur trois critères : leur appartenance au type de sol souhaité ; la présence d'une culture de blé tendre d'hiver et de la seule et même variété Soissons.

56 sites ont été échantillonnés (tableau 1). Les épis de blé ont été coupés peu de temps avant la récolte (juillet), avec des ciseaux, sur une surface de 1 m². Les échantillons de sols ont été prélevés au pied des blés préalablement récoltés ; il s'agit uniquement des horizons de surface labourés (0-25 cm).

Dans le cas particulier de la FPG "Micaschistes", 5 échantillons ont été prélevés volontairement à proximité de l'anomalie géochimique de Montmarçon connue pour ses concentrations élevées en Pb, Zn, Cu et As dans les roches et les sols (échantillons X5 à X9).

Analyses agro-pédologiques et extractions partielles sur échantillons de sols

Toutes les analyses portent sur la terre fine (< 2 mm) séchée à l'air. Elles ont été réalisées au Laboratoire d'analyse des sols INRA d'Arras. Sur ces échantillons, ont été déterminés la granulométrie 5 fractions (symbolisées A, LF, LG, SF, SG), ainsi que le pH dans l'eau, la teneur en carbone organique (codée C), la capacité d'échange cationique (CEC) et le calcaire total, quand nécessaire.

Les teneurs totales en trois éléments majeurs (Fe, Mn, P) et en sept ETM (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn) ont été obtenues après mise en solution par HF + HClO₄ (selon la norme NF ISO 14869-1 d'août 2001) et dosages par spectrométrie d'émission atomique en plasma induit d'argon (ICP-AES) ou spectrométrie de masse couplée à un plasma induit d'argon (ICP-MS), selon l'élément considéré.

Les extractions partielles ont fait appel à deux réactifs couramment employés :

- le réactif de Lindsay et Norvell (1978), contenant du DTPA (DiéthylèneTriamine-PentaAcétique). L'extraction est réalisée selon la norme NF X 31-121 par une solution mixte ajustée à pH 7,3 de TEA (Triéthanolamine) + CaCl₂ + DTPA. Cd, Cu, Pb et Zn sont dosés dans les solutions d'extraction par ICP-AES. Les concentrations dans les extraits sont codées respectivement CdD, CuD, PbD, ZnD.

Le DTPA posséderait un pouvoir d'extraction plus faible que celui de l'EDTA, mais plus fort que celui des solutions salines. En tant que complexant organique, le DTPA mettrait en solution les éléments échangeables ainsi que ceux complexés principalement par les matières organiques et aussi ceux fixés sur les hydroxydes de Fe, Mn et Al susceptibles d'être eux-mêmes mis en solution par le réactif (Lebourg *et al.*, 1996; 1998);

- extraction par le sel neutre NH_4NO_3 1 mol.l⁻¹ (nitrate d'ammonium – norme DIN, 1995). Cd, Cu, Pb et Zn ont été dosés dans les solutions d'extraction par ICP-MS. Les concentrations dans les extraits sont codées respectivement CdN, CuN, PbN, ZnN.

Prüess (1992; 1997) a montré que l'extraction de nombreux ETM du sol par cette solution pouvait être corrélée significativement aux teneurs en ces éléments dans divers végétaux. De nombreux travaux ont repris et testé ce réactif (Lebourg *et al.*, 1998; Sterckeman *et al.*, 2001).

Les 25 variables analytiques mesurées sur échantillons de sols seront désignées dans la suite du texte comme étant les *variables pédologiques* (variables explicatives).

Analyses des grains de blé

Les épis ont été séchés en étuve à 40 °C puis battus. Les grains ont été analysés par le laboratoire USRAVE – INRA de Bordeaux. Après lavage et broyage, les grains ont été mis en solution par HNO_3 et H_2O_2 . Les dosages ont été réalisés par ICP-AES ou spectrométrie d'absorption atomique au four graphite (GFAAS). Les résultats sont exprimés en mg.kg⁻¹ ou g.kg⁻¹ rapportés à la matière sèche. Dans le reste de l'article, les concentrations de Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn mesurées dans les échantillons de blés seront codées respectivement CdB, CrB, CuB, FeB, NiB, PbB, ZnB et désignées comme constituant les *variables végétales ou variables "grains"*.

Traitement statistique des données

Avant de rechercher des modèles statistiques plus complexes, des statistiques élémentaires ont été calculées accompagnées de graphiques : des caractéristiques de distribution (moyennes, médianes, valeurs interquartiles, variances) qui permettent de juger de la régularité des distributions et de la présence éventuelle de données suspectes (qui sont quelquefois de simples erreurs de transcription) et des histogrammes de chaque variable et des graphiques de couples de variables.

On sait que pour avoir des résultats stables dans les analyses statistiques certaines conditions (ce sont des « *suppositions* » au sens statistique du terme) doivent être respectées autant que faire se peut. En particulier, il est indispensable que la variance de chaque variable soit constante dans tout son domaine de variation;

cette condition est généralement plus importante que celle de Normalité⁽¹⁾. Dans notre étude, les distributions sont généralement dissymétriques (elles sont décalées à droite) car les valeurs élevées sont plus rares que les valeurs faibles. Par conséquent, la solution la plus simple consiste à transformer les variables en prenant leur logarithme ce qui présente, de surcroît, l'avantage de conduire à des distributions plus normales. De plus, la transformation est intéressante pour l'interprétation des résultats puisque si deux variables apparaissent sous la forme d'une différence, comme $\log(\text{SG}) - \log(\text{SF})$, l'introduction du rapport $\log(\text{SG}/\text{SF})$ est naturelle. Cette pratique est analogue à celle utilisée dans des études de même type (Garrett *et al.*, 1998). Ce faisant, les rares points éloignés des tendances générales (dans les unités initiales), sont beaucoup moins influents, par exemple ils ne déterminent pas à eux seuls la direction d'une droite de régression, ils perturbent donc beaucoup moins les résultats.

Les graphiques de couples de variables font apparaître quelques relations curvilinéaires, mais sans évidence de forme asymptotique traduisant une limite au-delà de laquelle l'augmentation ne serait plus possible. Biologiquement, l'absorption de cadmium, ou de tout autre élément, ne peut pas croître indéfiniment; mais les observations ne paraissent pas se trouver dans une telle zone. Il aurait été possible de les modéliser par des modèles strictement non linéaires; mais, comme dans les domaines de variation étudiés, cette tendance n'était pas manifeste, nous avons préféré travailler sur des modèles linéaires plus simples avec, si nécessaire, des termes polynomiaux essentiellement quadratiques.

De manière à prendre les meilleures fonctions, nous avons au préalable effectué quelques régressions locales. Les calculs à réaliser pour faire ces régressions sont assez complexes, nous pouvons en donner une idée dans le cas d'un seul régresseur X permettant d'expliquer Y. Dans la régression classique, on utilise tous les points pour réaliser l'ajustement $Y = f(X)$; dans une régression locale, on divise l'intervalle de variation de X en plusieurs morceaux sur lesquels on fait des ajustements locaux, on obtient donc des courbes locales; il suffit d'imposer à ces ajustements d'assurer une continuité entre les courbes locales successives pour obtenir une courbe globale traduisant mieux la relation entre X et Y; les calculs pour plusieurs régresseurs, certes plus complexes, obéissent au même principe. Ces régressions que l'on classe sous le vocable de « *régressions modernes* » font appel à des calculs longs et délicats qui ne peuvent être réalisés qu'avec l'aide d'un ordinateur muni de logiciels *ad hoc*. Pour plus de détails, voir Bowman et Azzalini (1997) ou Simonoff (1996).

Si on souhaite expliquer deux variables particulières (CdB et ZnB) en fonction des variables pédologiques, leur analyse séparée fournit des informations communes, on dit que les modèles statistiques des deux variables ne sont pas indépendants; ce serait naturellement aussi vrai pour l'ensemble de toutes les variables "grains" si on analysait les sept. En prenant un peu de recul par rapport à l'analyse de variables une par une, on peut dire que l'objectif global est d'analyser l'ensemble des variables végétales en fonction de l'ensemble des variables pédologiques; formellement ceci pourrait

⁽¹⁾ Nous écrivons bien Normalité (avec une majuscule) pour indiquer qu'il s'agit d'une condition technique relative à la distribution de la variable; l'absence de Normalité peut très bien être normale dans la réalité !

s'écrire "grains" = fonction(sol). Il existe une méthode statistique, l'Analyse des Corrélations Canoniques, qui fournit une réponse à cette question de relation conjointe de deux groupes de variables. Nous n'exploiterons pas tous les résultats qu'elle fournit et nous ne les présenterons pas en détail⁽²⁾, mais nous utiliserons en particulier un de ses résultats importants : nous pouvons calculer simplement, pour chaque variable "grains", la borne supérieure du coefficient de détermination R^2 en fonction des variables pédologiques.

Munis de toutes ces indications, nous pouvons passer à la phase de modélisation proprement dite. Elle est fondée sur des **modèles de régression multiple**, pour lesquels nous avons suivi les étapes suivantes pour chaque variable végétale :

- **Sélection des variables pédologiques** par une technique dite de pas à pas (*stepwise*). Toutes les variables conservées dans le modèle final sont significatives au seuil de 5 % (c'est-à-dire que la probabilité que le coefficient de régression d'une variable soit nul est inférieure à 0,05). Nous pouvons voir si le R^2 du modèle sélectionné est proche du maximum possible avec beaucoup moins de variables, par exemple 3 ou 4 au lieu de 25⁽³⁾.

- **Validation des résultats** par l'analyse des diagnostics classiques : étude des résidus, recherche des éventuelles observations influentes.

- Utilisation de méthodes **d'ajustement robuste et résist** (M-estimation, moindres médianes des carrés) qui s'appuient sur d'autres critères de minimisation que celui des moindres carrés à la base de la régression multiple ; **ré-échantillonnages** des résultats par les deux méthodes classiques : *jackknife* (suppression de toutes les estimations l'une après l'autre et estimations associées), *bootstrap* (répétition du calcul d'estimation des paramètres avec des pondérations aléatoires des observations). Ces méthodes demandent, on l'imagine assez bien, des moyens de calcul importants. Avec 56 observations, on estime 56 fois les paramètres du modèle sélectionné pour le jackknife, alors qu'avec le bootstrap on refait les estimations 1000 fois (pour plus de détails voir Venable et Ripley, 1997). Dans tous les cas, les résultats sont pratiquement identiques aux modèles obtenus dans la première étape, ce qui confirme la qualité des modèles classiques.

- **Application** des modèles sélectionnés à de **nouveaux jeux de données**, dans notre cas à celui de Limoges et analyse des discordances des résultats.

⁽²⁾ Cette étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

⁽³⁾ Rappelons qu'il existe des critères pour sélectionner un « bon » modèle ; on peut dire en résumant : bon ajustement obtenu avec le plus petit nombre de paramètres et, naturellement, application fiable pour des données n'ayant pas servi à construire le modèle.

Tableau 2 - Principales caractéristiques pédologiques et chimiques des cinq familles
Table 2 - Main analytical properties of five pedo-geological families.

FPG	Nb		A %	SF %	SG %	pH eau
Gneiss gris	11	mini.	14,2	17,8	20,0	5,5
		méd.	19,7	22,4	24,6	6,4
		maxi.	24,9	29,3	34,3	7,0
Amphibolites	8	mini.	12,9	12,9	20,7	5,7
		méd.	16,3	17,8	29,9	6,2
		maxi.	22,1	31,5	46,6	6,6
Lias argileux	11	mini.	30,7	5,7	6,2	8,0
		méd.	35,7	8,0	10,0	8,2
		maxi.	53,2	11,0	15,4	8,3
Trias	11	mini.	9,7	7,8	39,0	5,4
		méd.	12,1	9,8	52,4	6,5
		maxi.	17,6	15,7	65,5	7,3
Micaschistes	15	mini.	16,6	15,1	21,5	5,1
		méd.	21,7	18,7	26,7	5,8
		maxi.	25,8	27,2	37,1	6,8
Valeurs de référence		mini.				
		maxi.				

Valeurs de référence : "valeurs couramment observées dans les sols ordinaires de France" (Baize, 2002)

données de validation "Limoges"

Un autre jeu de données associant variables pédologiques et variables "grains" était disponible et a été utilisé pour validation des modèles obtenus sur le jeu de données "La Châtre". 36 lots de grains de blés et les 36 horizons de surface correspondant ont été échantillonnés dans la région de Limoges et ont été analysés exactement selon les mêmes protocoles et dans les mêmes laboratoires que pour le programme GESSOL.

Les sols sont développés à partir de roches métamorphiques (gneiss, leptynites, migmatites) et de diorites. Certains d'entre eux ont été légèrement pollués par du cadmium d'origine industrielle (Courbe *et al.*, 2002). Les blés sont de la variété Trémie.

pédo-géologiques. Minimums, médianes et maximums.

Minima, medians and maxima.

g.100g⁻¹	mg.kg⁻¹								outliers "intra-familles"
Fe	Mn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn		
1,25	542	0,16	22,3	9,8	6,5	27,0	43,1	G4 (Pb = 214 - Zn = 187)	
2,83	1009	0,25	60,8	29,2	25,1	41,8	127,0		
4,46	2154	0,40	80,8	46,4	50,6	73,6	142,7		
1,75	545	0,18	46,2	6,8	13,4	14,5	42,9	A2 (Cr = 892 - Ni = 457)	
3,44	1345	0,27	68,8	16,3	23,2	21,1	70,9		
6,28	1858	0,34	244,3	31,9	74,6	28,3	85,9		
x	x	x	26,3	12,7	14,6	x	x	L8 (pH = 7,6)	
L4 à L8 : 2,84 à 5,42	2336 à 4643	0,85 à 2,54	58,6	16,5	32,0	75 à 130	309 à 515		
6 autres : 2,24 à 3,93	464 à 1546	0,19 à 0,46				22 à 43	35 à 97		
x	x	x	105,5	21,4	47,5	x	x		
0,60	468	0,13	6,4	8,7	6,0	20,2	32,7	T2 (Cu = 53 - Pb = 245 - Fe = 2,77 % - Mn = 3071)	
1,67	1667	0,26	13,4	12,1	9,2	48,1	47,3		
2,77	2647	0,33	24,2	16,6	15,2	65,0	74,9		
2,26	938	0,18	33,2	17,9	16,8	29,7	123,9	9 valeurs de Zn > 200 - X3 (Cu = 147) - X6 (Pb = 1750)	
3,60	1552	0,38	57,8	39,1	31,7	67,6	207,2		
4,27	2593	0,96	66,2	56,4	42,0	284	305,8		
		0,05	10	2	2	9	10		
		0,45	90	20	60	50	100		

RÉSULTATS DES ANALYSES DE SOLS

Les cinq FPG présentent des propriétés granulométriques et physico-chimiques assez différentes (*tableau 2*). Les sols argileux calcaires issus du Lias s'opposent aux quatre autres FPG où les fractions sableuses sont toujours abondantes et qui, dépourvues de calcaire, montrent de larges variations de pH d'une parcelle à l'autre en fonction des pratiques cumulées de fertilisation et d'amendements.

En outre, la FPG "Lias" se subdivise nettement en deux sous-familles (*figures 1 et 2*). L'une, constituée par les cinq échantillons L4 à L8 montre des concentrations en Cd, Pb, Zn et Mn très élevées et l'autre (les 6 autres échantillons) ont des teneurs courantes pour des matériaux argileux (Baize, 1997a).

La relation entre MnS et ZnS (*figure 1*) fait clairement apparaître trois groupes d'échantillons. Dix "Trias" sur onze forment un grou-

pe sur la gauche du diagramme, avec des concentrations élevées en Mn et assez faibles en Zn. Au milieu, les 15 échantillons "Micaschistes" se caractérisent par des teneurs élevées en Zn et assez élevées en Mn. En haut à droite, le groupe des cinq échantillons L4 à L8 se singularise par des teneurs très élevées à la fois en Mn et en Zn.

La *figure 2* présente la relation entre MnS et CdS. Le groupe L4 à L8 sort à nouveau complètement du reste de la population générale comme présentant en même temps des teneurs élevées en Mn et en Cd.

Malgré une sélection attentive et des vérifications sur le terrain, les cinq FPG échantillonnées montrent des variations géochimiques importantes (variabilité intra-familles) d'un point à un autre, que ces points soient distants de quelques hm ou de plusieurs km. Cela peut être la conséquence de minéralisations d'origine profonde liées le plus souvent à des failles ou

Figure 1 - Relation entre le manganèse total (MnS) et le zinc total (ZnS) dans les échantillons de sols.

Figure 1 - Relationship between total manganese (MnS) and total zinc (ZnS) in topsoil samples.

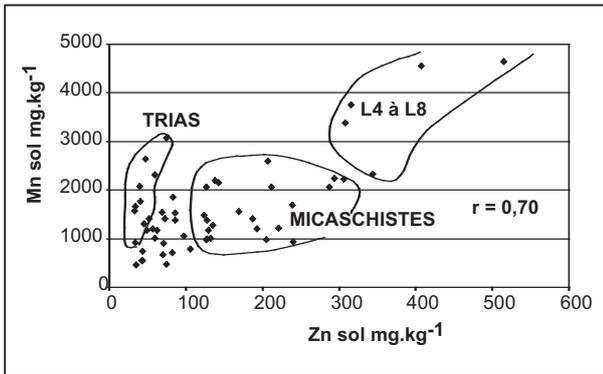
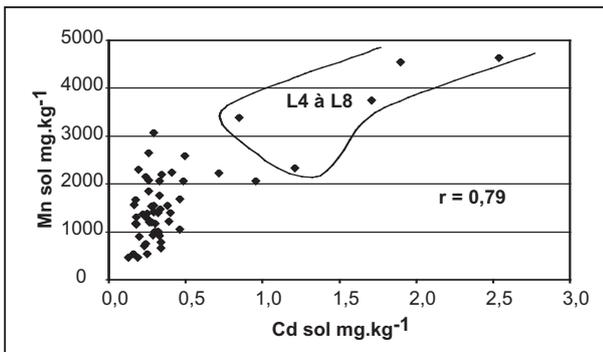


Figure 2 - Relation entre le manganèse total (MnS) et le cadmium total (CdS) dans les échantillons de sols.

Figure 2 - Relationship between total manganese (MnS) and total cadmium (CdS) in topsoil samples.



bien à des hétérogénéités pétrographiques (e.g. filons de graphite).

Les sols de micaschistes prélevés volontairement à proximité de l'anomalie géochimique de Montmarçon ne montrent pas toujours les anomalies attendues en Pb (seulement 3 sur 5) et en Zn (seulement 2 sur 5) (tableau 3). Mais, d'autres échantillons de sols issus de micaschistes, prélevés dans d'autres secteurs, montrent également des concentrations très élevées en Pb (X3 et X14), Cd (X12), Zn (X2, X3, X4, X10, X11, X12, X16) et Cu (X3).

Pour l'ensemble des 56 échantillons, on observe de nombreuses fortes corrélations semblant lier des variables sol entre elles, surtout les corrélations pédologiques habituelles (Baize, 1997a) comme $\log(A)/\log(SG)$ ($r = -0,92$), $\log(A)/\log(CEC)$ ($r = 0,88$) ou $\log(CEC)/\log(C)$ ($r = 0,86$).

La corrélation $\log(A)/\log(FeS)$, habituellement très élevée (Baize, 1997b), est ici relativement faible ($r = 0,64$) car cette relation est différente pour la FPG "Lias" et pour l'ensemble des quatre autres FPG.

Tableau 3 - Sols issus de micaschistes. Détails des teneurs totales en ETM, Fe et Mn. Les 5 échantillons marqués d'un astérisque ont été prélevés à proximité de l'anomalie géochimique de Montmarçon.

Table 3 - Soils developed in micaschists. Total contents in trace metals, iron and manganese. The five asterisked samples were taken close to the geochemical anomaly near Montmarçon.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe %	Mn
X 1	0,34	33,2	35,3	18,0	29,7	123,9	2,64	1479
X 2	0,32	58,9	50,8	26,3	41,8	205,0	3,60	973
X 3	0,41	57,8	147,4	27,0	238,0	293,6	4,16	2238
X 4	0,29	58,9	39,1	22,6	67,6	239,6	3,01	938
X 5 *	0,38	58,2	56,4	31,7	284,0	169,0	3,00	1552
X 6 *	0,35	55,3	51,4	33,8	1750,0	137,8	3,01	2201
X 7 *	0,30	63,1	34,4	16,8	66,5	127,8	2,69	991
X 8 *	0,46	40,9	31,0	25,0	52,0	239,5	3,77	1694
X 9 *	0,71	62,4	38,5	42,0	126,5	305,8	4,27	2226
X 10	0,49	47,0	17,9	35,9	39,3	212,0	3,87	2063
X 11	0,49	52,6	35,0	34,6	53,3	207,2	3,92	2593
X 12	0,96	43,6	39,2	37,9	79,9	287,6	3,76	2063
X 14	0,18	41,1	25,4	23,2	207,0	129,8	2,26	1166
X 16	0,39	66,2	46,9	38,9	70,9	220,8	3,77	1224
X 17	0,26	60,9	45,2	39,2	51,7	192,3	3,59	1208

Peu de fortes relations apparaissent entre ETM. La relation entre NiS et CrS est très étroite ($r = 0,88$), mais très lourdement influencée par l'échantillon A2 qui présente des teneurs très élevées en Ni (457 mg.kg⁻¹) et en Cr (892 mg.kg⁻¹).

RÉSULTATS - COMPOSITION MINÉRALE DES GRAINS DE BLÉS

Résultats (figure 3 et tableau 4)

■ Cadmium : malgré l'existence de teneurs élevées en Cd dans plusieurs échantillons de sols de cette FPG, les grains de blés cultivés sur "Lias" sont nettement moins chargés en Cd (médiane = 0,026 mg.kg⁻¹) que ceux des trois autres familles. C'est probablement l'effet du pH alcalin des sols (cf. également figure 4) mais également de l'abondance du manganèse dont une grande partie est certainement sous formes d'oxyhydroxydes. La médiane des blés cultivés sur "Trias" est également assez faible (0,027 mg.kg⁻¹) mais, dans ce cas, il s'agit

Figure 3 - Distribution des douze éléments dosés dans les grains de blé pour les 5 familles pédo-géologiques.

v.r. CSHPF = valeur recommandée du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France

Figure 3 - Distribution of the twelve elements in the wheat grains for five pedo-geological families. v.r. CSHPF : maximum values recommended by the French Conseil Supérieur d'Hygiène Publique.

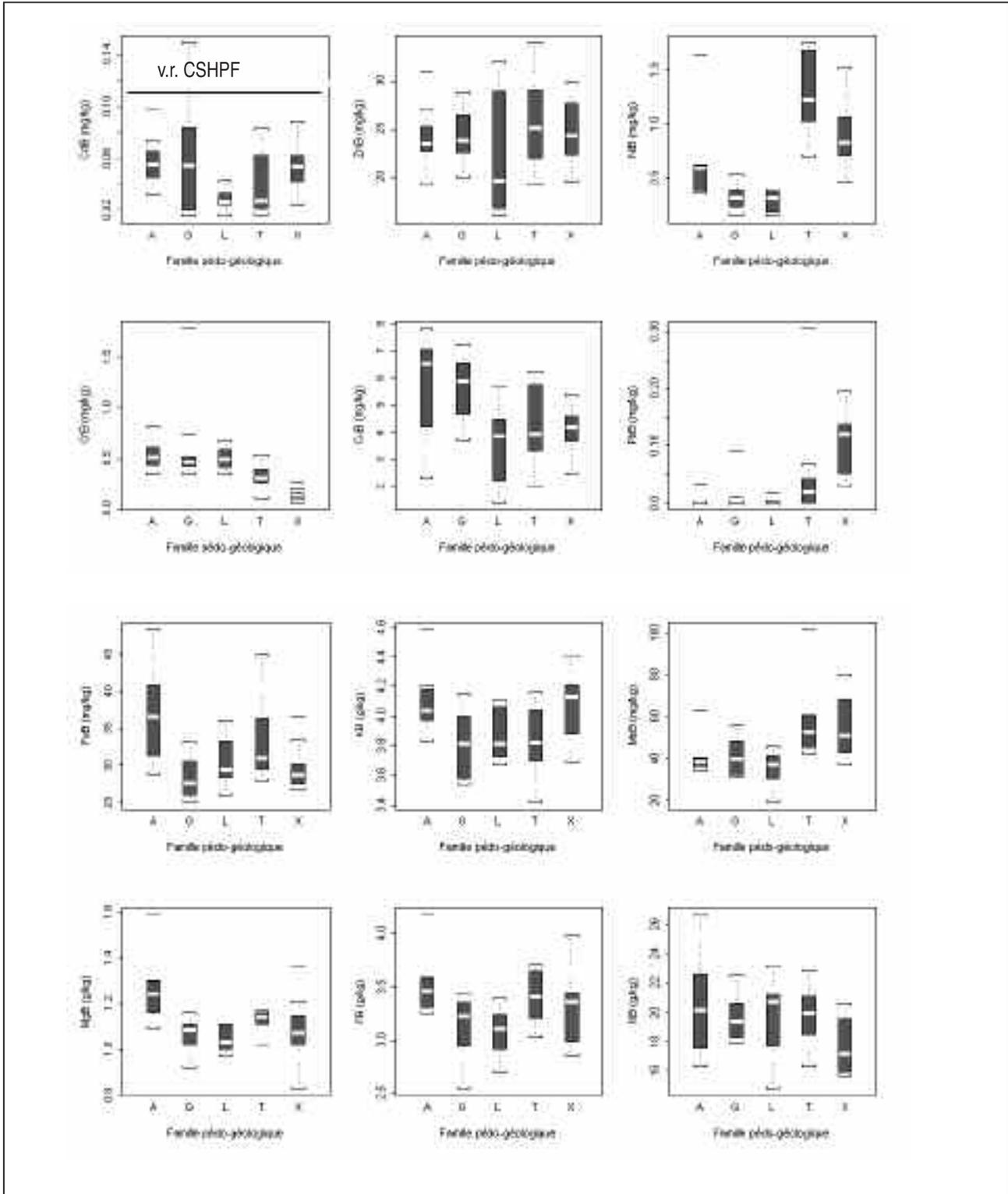


Tableau 4 - Analyses des grains de blé. Comparaison avec les résultats du programme Quasar 1998 (résultats exprimés par rapport à la matière sèche)
Table 4 - Wheat grain chemical analyses. Comparison with the results of Quasar 1998 research programme (figures expressed in dry matter)

		mg.kg ⁻¹						µg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
		ZnB	CuB	CdB	CrB	NiB	PbB	HgB	FeB
Gneiss nb = 11	valeurs < s.q.	0	0	3	0	0	11	0	0
	Minimum	20,0	3,72	0,015	0,34	0,16	0	0,947	25,0
	Médiane	23,7	5,88	0,054	0,45	0,31	0	1,780	27,6
	Maximum	28,8	7,24	0,149	1,79	0,54	0,092	2,480	33,1
Amphibolites nb = 8	valeurs < s.q.	0	1	0	0	0	8	0	0
	Minimum	19,2	2,32	0,031	0,33	0,36	0	1,000	28,8
	Médiane	23,4	6,50	0,055	0,50	0,60	0	1,180	36,6
	Maximum	31,0	7,81	0,098	0,82	1,63	0,033	1,650	48,5
Lias nb = 11	valeurs < s.q.	0	5	1	0	0	11	0	0
	Minimum	15,9	1,44	0,015	0,34	0,15	0	1,040	26,0
	Médiane	19,6	3,85	0,026	0,49	0,31	0	1,310	29,3
	Maximum	32,0	5,74	0,043	0,67	0,39	0,016	1,680	36,1
Trias nb = 11	valeurs < s.q.	0	1	2	1	0	10	0	0
	Minimum	19,1	2,04	0,016	0,10	0,70	0	0,401	28,0
	Médiane	25,1	3,92	0,027	0,30	1,22	0,018	1,010	31,0
	Maximum	34,0	6,24	0,083	0,53	1,75	0,305	6,350	45,0
Micaschistes nb = 15	valeurs < s.q.	0	1	0	4	0	15	0	0
	Minimum	19,5	2,48	0,024	0,06	0,46	0,031	0,550	26,6
	Médiane	24,2	4,20	0,053	0,13	0,82	0,120	1,160	28,6
	Maximum	29,9	5,38	0,088	0,27	1,52	0,194	1,470	36,7
Quasar 1998 nb = 128	Minimum	7,0	1,3	0,015		0,08			17,3
	Médiane	15,5	3,60	0,044	0,06	0,22	0,018		28,1
	Maximum	42,9	7,0	0,169	1,81	2,04	2,13		68,3

s.q. = seuil de quantification.

Cu = 3 Cd = 0,02
Cr = 0,10 Pb = 0,20

Rappels :

Recommandations du CSHPF

Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France - Boisset, 1996.
Valeurs maximales recommandées pour le blé (en mg.kg⁻¹ de matière brute :

Cadmium : 0,10 mg.kg⁻¹ (soit 0,11 mg.kg⁻¹ matière sèche)

Plomb : 0,50 mg.kg⁻¹ (soit 0,57 mg.kg⁻¹ matière sèche)

Directive européenne du 8 mars 2001 ("niveaux maximums")

En mg.kg⁻¹ de matière fraîche.

(céréales) Plomb : 0,20 mg.kg⁻¹ (soit 0,23 mg.kg⁻¹ MS)

(grain de blé) Cadmium : 0,20 mg.kg⁻¹ (soit 0,23 mg.kg⁻¹ MS)

de sols sableux, certes à tendance naturelle acide, mais faiblement pourvus en phases solides susceptibles d'adsorber le cadmium (minéraux argileux, oxydes de fer et de manganèse) et de ce fait contenant aujourd'hui peu de Cd.

Une seule valeur (0,149) dépasse la valeur recommandée par le Comité Supérieur d'Hygiène Public de France (CSHPF) : G4 dont le pH du sol = 6,2. Mais cette valeur reste inférieure à la valeur maxi-

male réglementaire de la Directive européenne du 8 mars 2001 (cf. encadré). Une telle concentration en Cd pourrait cependant constituer un obstacle à l'exportation vers des pays comme la Finlande ou l'Australie.

On notera que les 10 valeurs (sur 56) qui excèdent 0,065 mg.kg⁻¹ de Cd dans les grains correspondent à des pH inférieurs ou égaux à 6,4 (3 "Gneiss"; 2 "Amphibolites"; aucun "Lias"; 2 "Trias" et 3 "Micaschistes"). Il semble donc que les plus fortes teneurs en Cd dans les grains sont favorisées par des pH bas. En revanche, certains sites à pH bas ou très bas ne montrent pas de teneurs élevées en Cd dans les grains.

I Zinc : les médianes des FPG "Amphibolites", "Gneiss" et "Micaschistes" sont proches (respectivement 23,4 - 23,7 et 24,2 mg.kg⁻¹). Celle du "Lias" est nettement la plus faible (19,6 mg.kg⁻¹) mais cependant la gamme du zinc est très large dans cette FPG (16 à 32 mg.kg⁻¹). On notera que les 5 valeurs de Zn les plus fortes mesurées dans les grains de blés de la FPG Lias (> 20 mg.kg⁻¹) correspondent à 5 teneurs très élevées dans le sol (> 300 mg.kg⁻¹). La médiane de la FPG "Trias" est légèrement la plus élevée (25,1 mg.kg⁻¹).

I Cuivre : pour cet élément, les FPG "Amphibolites" et "Gneiss" présentent des médianes très supérieures à celles des trois autres FPG (6,50 et 5,88 mg.kg⁻¹).

	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹
	MgB	KB	PB	MnB	NB
0	0	0	0	0	0
0,92	3,54	2,55	30,8	17,9	
1,08	3,81	3,22	39,4	19,3	
1,16	4,15	3,44	56,1	22,5	
0	0	0	0	0	
1,09	3,83	3,25	34,3	16,3	
1,24	4,04	3,46	38,1	20,1	
1,59	4,59	4,18	62,9	26,7	
0	0	0	0	0	
0,97	3,67	2,70	19,0	14,8	
1,03	3,81	3,10	36,8	20,7	
1,11	4,11	3,39	45,9	23,2	
0	0	0	0	0	
1,01	3,42	3,03	42,3	16,3	
1,14	3,82	3,40	52,3	19,9	
1,17	4,16	3,71	102,0	22,9	
0	0	0	0	0	
0,83	3,69	2,85	36,8	15,6	
1,07	4,13	3,35	50,8	17,1	
1,36	4,41	3,99	80,3	20,6	
0,55	2,51	1,68	16,7	9,2	
0,83	4,33	2,98	32,4	16,0	
1,15	5,38	3,96	75,3	25,3	

■ **Plomb** : 55 mesures de plomb sur 56 ont été annoncées par le laboratoire d'analyse comme inférieures au seuil de quantification (soit < 0,20 mg.kg⁻¹). Une telle valeur de 0,20 mg.kg⁻¹ est à comparer avec celle recommandée actuellement par le CSHPF et au "niveau maximum" de la Directive européenne (*cf. encadré p. 228*). Seul l'échantillon de blé T7 excède le seuil de quantification (valeur = 0,305 mg.kg⁻¹ en MS soit 0,268 mg.kg⁻¹ exprimé en matière brute). Le sol de ce site se caractérise à la fois par un pH extrêmement bas (5,4) et une teneur très faible en matières organiques (0,77 % de carbone) ce qui explique peut-être cette absorption plus importante du plomb par la plante.

Nous nous sommes procuré les résultats "bruts" du laboratoire. On constate que toutes les analyses du plomb dans les grains de blé réalisées pour la FPG, "Micaschistes" sont supérieures à zéro (comprises entre 0,03 et 0,19 mg.kg⁻¹ - médiane = 0,12). Pour les autres FPG il y a de nombreuses valeurs négatives : 9 sur 11 pour "Gneiss" ; 7 sur 8 pour "Amphibolites" ; 9 sur 11 pour "Lias" et 3 sur 11 pour "Trias" (médiane = 0,027). Toutes les valeurs indécétables voire négatives ont été remplacées forfaitairement par 0,001 afin de pouvoir calculer des logarithmes.

En ce qui concerne les éléments dosés dans les grains et pour les cinq FPG confondues (*tableau 5*), huit corrélations seulement sont hautement significatives (au seuil de 1 %). Au sein de chaque FPG,

un certain nombre de corrélations significatives apparaissent dans lesquelles les éléments majeurs (et particulièrement le magnésium) sont souvent impliqués.

Relations directes entre variables pédologiques et variables végétales

L'influence du pH des sols a été recherchée sur l'accumulation des métaux dans les grains de blé (toutes familles confondues). Cette influence est assez nette pour le cadmium (*figure 4*). Pour ce métal et pour toutes les FPG, on constate qu'un pH d'environ 6,5/6,8 constituerait une sorte de seuil en dessous duquel l'accumulation de Cd dans les grains de blé commencerait à augmenter nettement, indépendamment des teneurs en Cd dans le sol. A pH 6,0 cependant la concentration en cadmium varie largement entre 0,03 et 0,10 mg.kg⁻¹. A l'évidence, d'autres facteurs sont à rechercher.

En ce qui concerne le zinc, on note également une tendance générale à l'augmentation des concentrations dans les grains quand le pH du sol baisse. Les quatre sites L5 à L8 font exception à la règle générale : malgré des pH alcalins, ils montrent des teneurs en Zn dans les grains élevées, en lien avec des teneurs également élevées dans les sols (> 300 mg.kg⁻¹).

Pour l'ensemble de la population, il n'y a pas de bonne relation générale entre les paramètres mesurés sur échantillons de sols (dont les teneurs totales en éléments) et les teneurs en ETM dosées dans les grains. Ceci est désormais un constat bien établi et plaide en faveur du développement des études portant directement sur la solution du sol ou sur les mécanismes de capture, redistribution et stockage des éléments dans les plantes.

Seules 5 relations sont significatives (au seuil de 1 %). Ce sont CdB/pH ($r = -0,59$) ; NiB/pH ($r = -0,49$) ; NiB/LF ($r = -0,53$) ; NiB/A ($r = -0,56$) ; NiB/SG ($r = 0,62$)

Impact des fortes teneurs en ETM dans les sols sur la composition des grains

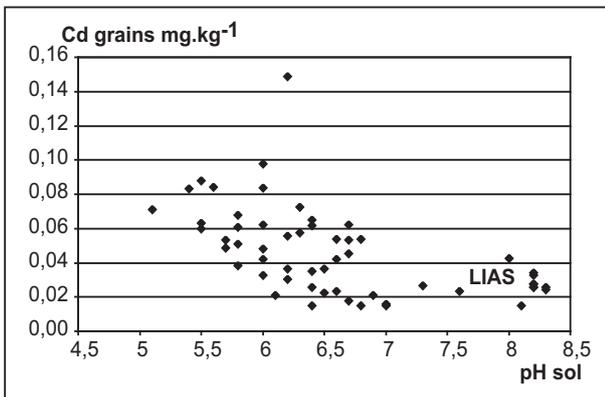
■ **Cadmium** : aucun des 5 sites montrant des teneurs en Cd anormales dans le sol (L4 à L8 et X12 – teneurs comprises entre 0,85 et 2,54 mg.kg⁻¹ – Baize *et al.*, 1999) ne montre une teneur en Cd élevée dans les grains, bien au contraire : aucun de ces 5 blés n'excède 0,05 mg.kg⁻¹ MS.

■ **Plomb** : aucun des échantillons de blé provenant des 15 sites qui montrent des teneurs élevées ou très élevées en Pb dans le sol (de 70 à 1 750 mg.kg⁻¹) n'excède le seuil de quantification du laboratoire (0,20 mg.kg⁻¹). Ce point est rassurant pour l'agriculture locale : le plomb, pourtant abondant dans certains sols, ne vient pas s'accumuler dans les grains de blé.

Tableau 5 - Corrélations significatives (au seuil de 1 %) entre les éléments dosés dans les grains. Valeurs initiales (mg.kg⁻¹)**Table 5** - Significant correlations (at the 1% level) between element contents determined in grains. Initial figures (mg.kg⁻¹)

	Effectif	correl.	r =
Ensemble de la population	56	Mg/P	0,85
		K/P	0,62
		Ni/Mn	0,54
		Zn/Mn	0,53
		Mg/K	0,46
		Cd/Mn	0,41
		Fe/Mg	0,39
		Cr/Ni	-0,39
Gneiss	11	Mg/P	0,84
		Cd/Fe	0,83
		Cd/Cr	0,80
		Fe/Mn	0,78
		Zn/Mn	0,75
		Cd/Hg	0,72
Micaschistes	15	Mg/P	0,89
		K/P	0,71
		Cd/Mn	0,67
Lias	11	Cd/Fe	0,74

	Effectif	correl.	r =
Amphibolites	8	Hg/Mg	0,95
		K/P	0,94
		Mg/P	0,94
		Zn/Hg	0,93
		Zn/Mg	0,92
		Hg/K	0,92
		Cd/Mg	0,91
		Mg/K	0,90
		Cd/P	0,90
		Mg/K	0,90
		Hg/P	0,88
		Zn/P	0,86
		Cd/Hg	0,86
Zn/Cd	0,85		
Zn/K	0,84		
Mn/P	0,82		
Trias	11	Mg/Mn	-0,83
		Cu/Cr	0,77

Figure 4 - Relation entre les concentrations en Cd dans les grains de blé (CdB) et le pH du sol**Figure 4** - Relationship between Cd concentrations in wheat grains (CdB) and topsoil pH

■ **Zinc** : les 9 sites de la famille "Micaschistes" dont les sols dépassent 200 mg de Zn par kg ne se singularisent pas des autres sites de la même famille, ni des sites des FPG "Trias", "Gneiss" et "Amphibolites" en ce qui concerne la composition des grains de blé : ils suivent la règle générale et semblent sensibles à l'influence des pH dans les sols. En revanche, les 5 sites de la famille "Lias" net-

tement anormaux en Zn dans le sol (309 à 515 mg.kg⁻¹) présentent des teneurs en Zn dans les grains de blé relativement élevées (i.e. plus élevées que la relation générale) malgré des pH de 7,6 ou ≥ à 8,0.

■ **Nickel** : deux valeurs sortent nettement de la population générale : A8 (75 mg.kg⁻¹) et A2 (457 mg.kg⁻¹). Seul A2 montre une valeur élevée en Ni dans le grain (1,63 mg.kg⁻¹), mais cette teneur est sensiblement de même valeur que celle obtenue pour cinq autres sites (T2, T5, T7, T9, X17) qui ne présentent pas de teneurs élevées en nickel dans le sol.

Effet "type de sol"

Les concentrations en métaux dosés dans les grains de blé subissent, dans une certaine mesure, l'influence du "type de sol" intégrant à la fois des propriétés variant largement dans le temps (comme le pH) et des propriétés quasi-permanentes comme la nature et l'abondance des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, la proportion des minéraux argileux, les synergies ou antagonismes entre différents éléments traces, etc.). Ceci transparait par le fait que, pour un métal donné, une ou deux FPG se démarquent franchement par rapport aux autres par la valeur de sa (ou de leur) médiane(s). Ceci est clairement visible pour Cd (figures 3 et 4), mais également pour Zn, Ni, Cr, Cu, Pb, Fe, K et N (figure 3).

Tableau 6 - Éléments extractibles par le DTPA et le nitrate d'ammonium dans les échantillons de sol**Table 6** - Elements extractable by DTPA and ammonium nitrate in topsoil samples

		par le DTPA en mg.kg ⁻¹				par le NH ₄ NO ₃ en µg.kg ⁻¹			
		CuD	ZnD	PbD	CdD	CdN	CuN	PbN	ZnN
Gneiss	< s.q.	0	0	0	0	0	0	8	0
	mini	0,83	0,99	1,20	0,06	1,6	20,0	< 5	20,6
	médiane	2,03	1,43	2,41	0,09	6,3	29,1	< 5	55,4
	maxi	2,71	2,20	16,46	0,14	31,0	46,9	33,2	585,7
Amphibolites	< s.q.	0	0	0	0	0	2	5	0
	mini	0,54	0,69	1,06	0,06	4,4	< 15	< 5	45,0
	médiane	1,29	1,26	1,55	0,10	16,2	17,8	< 5	210,8
	maxi	2,62	2,64	2,49	0,14	25,1	26,9	5,9	432,5
Lias	< s.q.	0	0	0	0	9	0	11	6
	mini	1,01	0,44	1,29	0,05	< 1	29,4	< 5	< 5
	médiane	1,28	1,52	2,55	0,10	< 1	33,3	< 5	< 5
	maxi	1,99	14,00	6,95	0,37	1,7	40,7	< 5	200,6
Trias	< s.q.	0	0	0	0	3	0	11	2
	mini	1,32	1,15	0,75	0,04	< 1	17,2	< 5	< 5
	médiane	2,17	2,39	1,42	0,06	2,7	23,9	< 5	56,4
	maxi	2,83	4,46	6,66	0,14	58,4	47,9	< 5	1476,8
Micaschistes	< s.q.	0	0	0	0	0	0	5	0
	mini	1,08	0,79	1,16	0,06	2,2	17,8	< 5	18,1
	médiane	1,60	1,68	2,60	0,10	16,4	20,8	7,1	377,4
	maxi	7,50	2,99	20,96	0,15	49,1	145,4	101,0	1042,7
Population générale	< s.q.	0	0	0	0	12	2	40	8
	mini	0,54	0,44	0,75	0,04	< 1	< 15	< 5	< 5
	médiane	1,47	1,68	1,93	0,09	5,5	26,7	< 5	62,9
	maxi	7,50	14,00	20,96	0,37	58,4	145,4	101,0	1476,8

s.q. = seuil de quantification

RÉSULTATS DES EXTRACTIONS PARTIELLES

Les métaux extraits par le DTPA ont pu être dosés dans tous les échantillons (tableau 6). Il n'en va pas de même pour le nitrate d'ammonium pour lequel les quantités de métaux extraites n'ont été supérieures au seuil de quantification que 16 fois pour Pb, 44 fois pour Cd, 48 fois pour Zn et 54 fois pour Cu.

Il est clair que le pH de l'échantillon de sol a une nette influence sur CdN et ZnN [figures 5 et 6 – coefficients de corrélation entre log(pH) et respectivement log(CdN) et log(ZnN) $r = -0,92$ et $-0,86$]. Ceci a déjà été souvent observé (Prüess, 1997; Mench *et al.*, 1997; Sterckeman *et al.*, 2001).

La figure 7 présente la relation entre CdD et CdS. Le coefficient de corrélation r vaut 0,83 grâce aux 5 échantillons L4 à L8 pour les-

quels il y a une bonne corrélation dans un domaine de valeurs élevées. Dans cette sous-famille "Lias" aux sols si particuliers (aux concentrations en Cd, Pb, Zn et Mn élevées), le DTPA extrait du cadmium proportionnellement à l'abondance du Cd total.

Une relation positive apparaît nettement entre CdB et CdN et la présentation sous forme logarithmique (figure 8) permet d'obtenir un nuage assez régulier.

La figure 9 présente la relation entre CdB et MnS. La relation négative est assez nette, surtout sous l'expression logarithmique laquelle montre une variabilité assez homogène dans tout le domaine de variation. Une grande quantité de Mn total ($\log(\text{MnS}) > 7,8$ soit $\text{MnS} > 2500 \text{ mg.kg}^{-1}$) semble être une garantie de faibles teneurs en Cd dans les grains. Mais le pH joue également un rôle important. En règle générale, en dessous de ce seuil, les $\text{pH} < 6,8$ semblent nettement favoriser des teneurs en Cd plus élevées dans les grains de blé ($\text{CdB} > 0,04$), mais il y a des exceptions.

Figure 5 - Relation entre les concentrations en Cd extrait par le nitrate d'ammonium (CdN) et le pH du sol

Figure 5 - Relationship between Cd extracted by ammonium nitrate (CdN) and topsoil pH

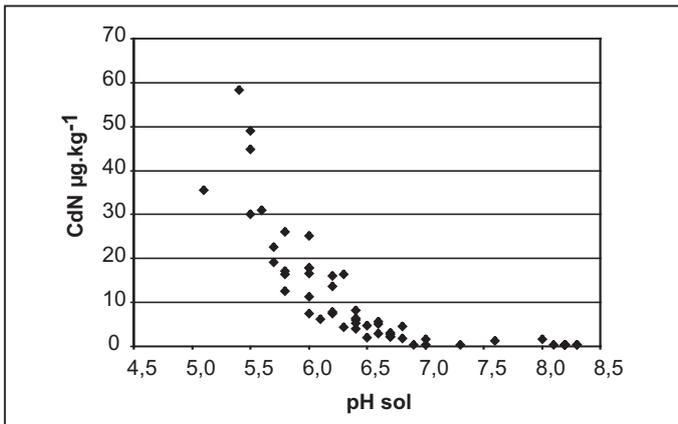
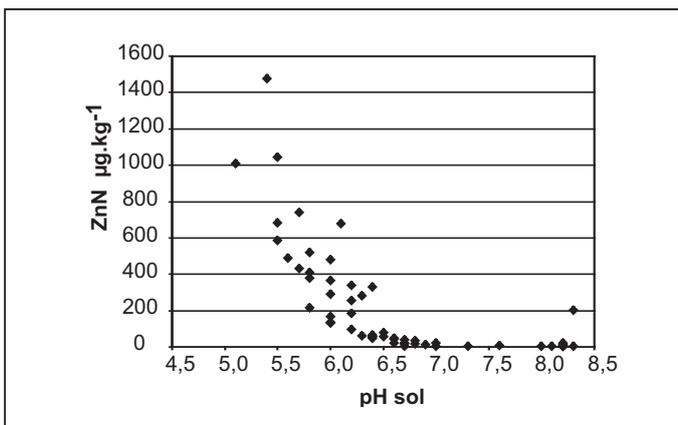


Figure 6 - Relation entre les concentrations de Zn extrait par le nitrate d'ammonium (ZnN) et le pH du sol.

Figure 6 - Relationship between Zn extracted by ammonium nitrate (ZnN) and topsoil pH



En ce qui concerne le plomb, seuls les échantillons dont le pH est inférieur ou égal à 6,2 montrent une quantité extractible supérieure au seuil de quantification.

MODÉLISATION STATISTIQUE - PRÉDICTION DES TENEURS EN Cd ET Zn DANS LES GRAINS

Nous avons réalisé les analyses statistiques selon le schéma exposé au paragraphe «*Traitements statistiques des données*» sur les variables ana-

lytiques suivantes⁽⁴⁾:

- *Variables pédologiques*: A, LF, LG, SF, SG, CeS, CO₃Ca, CS, pH, CdS, CrS, CuS, FeS, MnS, NiS, PbS, ZnS, CdD, CuD, PbD, ZnD, CdN, CuN, PbN, ZnN (variables explicatives)

- *Variables "grains"*: CdB, CrB, CuB, FeB, NiB, PbB, ZnB (variables à expliquer ou à prédire).

Puis, nous avons bâti des modèles de régression uniquement pour CdB et ZnB.

Relations globales entre les ensembles de variables pédologiques et végétales

L'analyse des corrélations canoniques fournit des résultats très intéressants dont nous n'exploiterons qu'une partie. Globalement, nous pouvons dire que plus des deux tiers (69,3 %) de la variabilité de l'ensemble des variables végétales est expliquée par les variables pédologiques. Les deux premiers coefficients de corrélation canonique, qui traduisent l'intensité de la liaison entre des combinaisons linéaires des deux groupes de variables pédologiques et végétales, valent respectivement 0,954 et 0,908: ils sont fortement significatifs. En fait, ces valeurs élevées sont un peu trompeuses: la taille de l'échantillon (56) est faible par rapport au nombre total de variables (25+7 = 32) de l'analyse, ce qui est un argument supplémentaire pour choisir, ultérieurement, un modèle de régression multiple avec le plus petit nombre possible de variables.

Le graphique des deux premiers couples de combinaisons linéaires (que l'on appelle *variables canoniques*) fournit une bonne image de ces liaisons (*figure 10*); les types de sols reportés sur le graphique montrent bien que la FPG Lias (symbole L), sols argileux calcaires, est bien isolée dans la partie haute du premier graphique. Le problème essentiel est que l'on sait que ces liaisons existent mais leur interprétation agronomique est délicate. Naturellement, on peut déceler les variables pédologiques les plus importantes (pH, SF, SG, CuS, MnS, ZnS, ZnD, CdN, ZnN), mais ces variables contiennent des informations communes. Par exemple les coefficients de corrélation du pH sont forts avec certaines d'entre elles: SF (-0,65), SG (-0,59), CdN (-0,92) ou ZnN (-0,86); ceci conduira dans les modèles individuels à choisir uniquement l'une d'entre elles. Toutefois, dès maintenant on peut dire que:

- CdB est essentiellement expliqué par les extractions au nitrate d'ammonium,

- ZnB est lié aux deux types d'extraction (i.e. au DTPA et NH₄NO₃).

Enfin les R² maximaux que l'on peut atteindre pour CdB et ZnB sont respectivement 0,86 et 0,67; nous allons voir comment ces résultats sont confirmés par les modèles de régression.

⁽⁴⁾ Rappelons que nous travaillons sur des logarithmes. Afin d'alléger les notations quand nous donnons le code d'une variable comme CdB il s'agit de log(CdB)

Figure 7 - Relation entre le cadmium extrait au DTPA (CdD) et le cadmium total du sol (CdS) (logarithmes).

Figure 7 - Relationship between Cd extracted by DTPA (CdD) and total cadmium content in the topsoil (CdS) (logarithms)

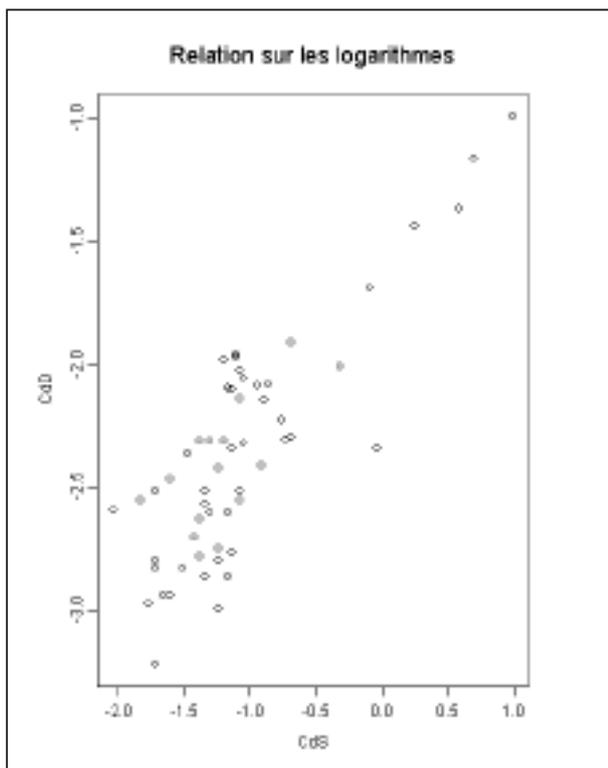
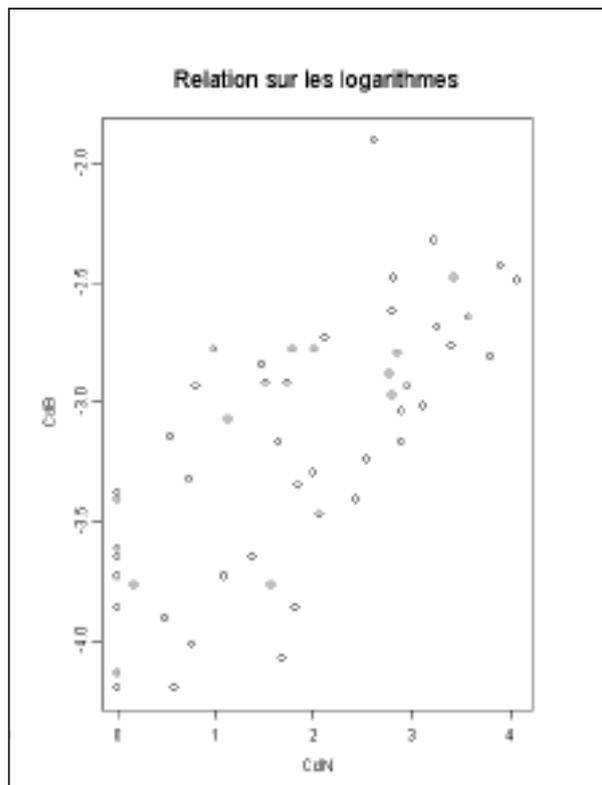


Figure 8 - Relation entre teneur en cadmium dans le blé (CdB) et Cd extrait par le nitrate d'ammonium (CdN) (logarithmes).

Figure 8 - Relationship between Cd concentrations in wheat grains (CdB) and Cd extracted by ammonium nitrate (CdN) (logarithms)



Modèles pour CdB

Une caractéristique importante dans le choix d'un modèle est naturellement son R^2 , mais il ne faut pas oublier que, pour qu'il puisse être un bon outil de prédiction, la valeur de son écart type résiduel S_R l'est tout autant. Ainsi l'écart type de CdB sans aucun modèle est égal à 0,54. Le meilleur modèle de régression multiple fait intervenir MnS, CdD et CdN dans l'équation :

$$\text{CdB} = 0,6048 - 0,4176 \cdot \text{MnS} + 0,4995 \cdot \text{CdD} + 0,2390 \cdot \text{CdN} \quad (1)$$

$$R^2 = 0,72 ; S_R = 0,29$$

Son coefficient de détermination est élevé et l'écart type passe de 0,54 à 0,29. La borne supérieure de R^2 que fournit l'analyse des corrélations canoniques vaut 0,86, la valeur 0,72 fournie par le modèle en est assez éloignée ; mais avec moins de variables toutes significatives sa précision est aussi bonne puisque l'écart type résiduel du modèle à 25 variables vaut 0,28, donc équivalente à celui du modèle précédent. De plus, dans le modèle à 25 variables aucun coefficient de régression n'est significatif ce qui se traduit par une très grande instabilité

des coefficients, donc l'impossibilité de l'utiliser pour faire des prédictions.

La *figure 11* présente (dans les unités initiales) la relation entre les teneurs en cadmium (CdB) prédites par le modèle et celles effectivement mesurées. Seul l'échantillon G4 pose problème (CdB = 0,149). L'existence d'une forte corrélation négative entre CdN et le pH, conduit à un modèle concurrent tout aussi acceptable d'un point de vue statistique, dans lequel le pH remplace CdN :

$$\text{CdB} = 5,9789 - 0,5010 \cdot \text{MnS} + 0,6719 \cdot \text{CdD} - 2,1074 \cdot \text{pH} \quad (2)$$

$$R^2 = 0,69 ; S_R = 0,31$$

Son coefficient de détermination est pratiquement égal et l'écart type résiduel tout juste un peu plus élevé. Toutes les méthodes complémentaires (*évoquées p. 228*) appliquées aux deux modèles aboutissent au même résultat, les modèles sont donc validés. On notera le signe négatif pour MnS et pour le pH du sol. En revanche, la teneur en cadmium dans les grains est directement proportionnelle à CdD et CdN (affectés du signe plus).

Un autre constat intéressant est que le modèle donne aussi de bons résultats quand il est appliqué au jeu de données de Limoges

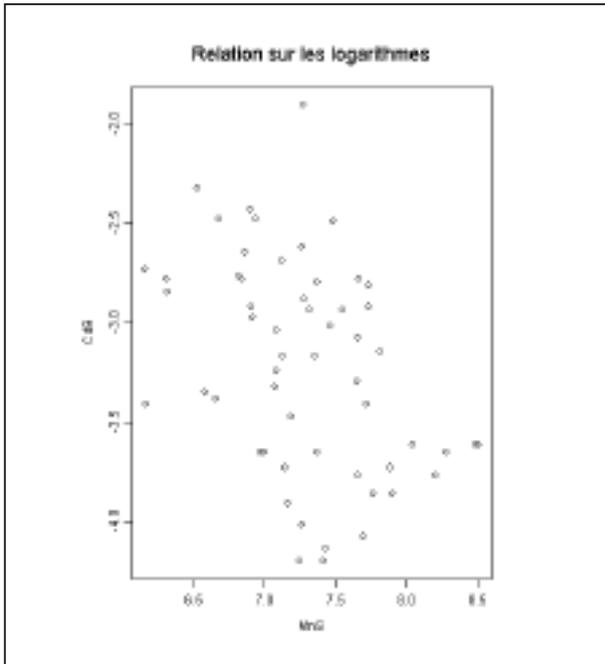


Figure 9 - Relation entre cadmium dans le blé (CdB) et manganèse total du sol (MnS) (logarithmes).

Figure 9 - Relationship between Cd concentrations in wheat grains (CdB) and topsoil total manganese (MnS) (logarithms)

(figure 12). Le carré du coefficient de corrélation entre les observations et les prédictions fournies par le modèle est étonnamment haut: 0,81 en utilisant CdN et 0,77 en utilisant le pH. C'est sans doute la meilleure des confirmations de la qualité de ces deux modèles quand ils sont appliqués dans le même domaine de variation des variables.

Modèles pour ZnB

L'écart type de ZnB sans aucun modèle est égal à 0,18. Le meilleur modèle de régression multiple fait intervenir pH, MnS, ZnD dans l'équation où le terme quadratique en MnS traduit la non linéarité de la relation du manganèse avec ZnB :

$$\text{ZnB} = 4,7803 - 0,888 \cdot \text{pH} + 0,1906 \cdot \text{MnS} - 0,5848 \cdot \text{MnS}^2 + 0,0967 \cdot \text{ZnD}$$

$$R^2 = 0,64 ; s_R = 0,11$$

Ce modèle fait donc intervenir le pH, MnS et ZnD, avec un coefficient de détermination un peu moins élevé que pour le modèle prédisant CdB (figure 13). Il présente un peu la même logique biogéochimique: rôle majeur du pH, du Zn extrait par le DTPA et du manganèse mais, cette fois, MnS est affecté du signe plus.

Ce modèle, appliqué au jeu de données Limoges, s'avère décevant puisque le carré du coefficient de corrélation entre les observations et les prédictions fournies par le modèle n'atteint que 0,16. Ceci peut donc remettre en cause sa qualité. Si on examine de plus près les caractéristiques des deux jeux de données, on s'aperçoit que les domaines de variation sont proches pour ZnD et ZnN mais pas pour MnS. En effet la plage de variation pour le jeu de données La Châtre qui a servi à l'ajustement est [472: 4918]

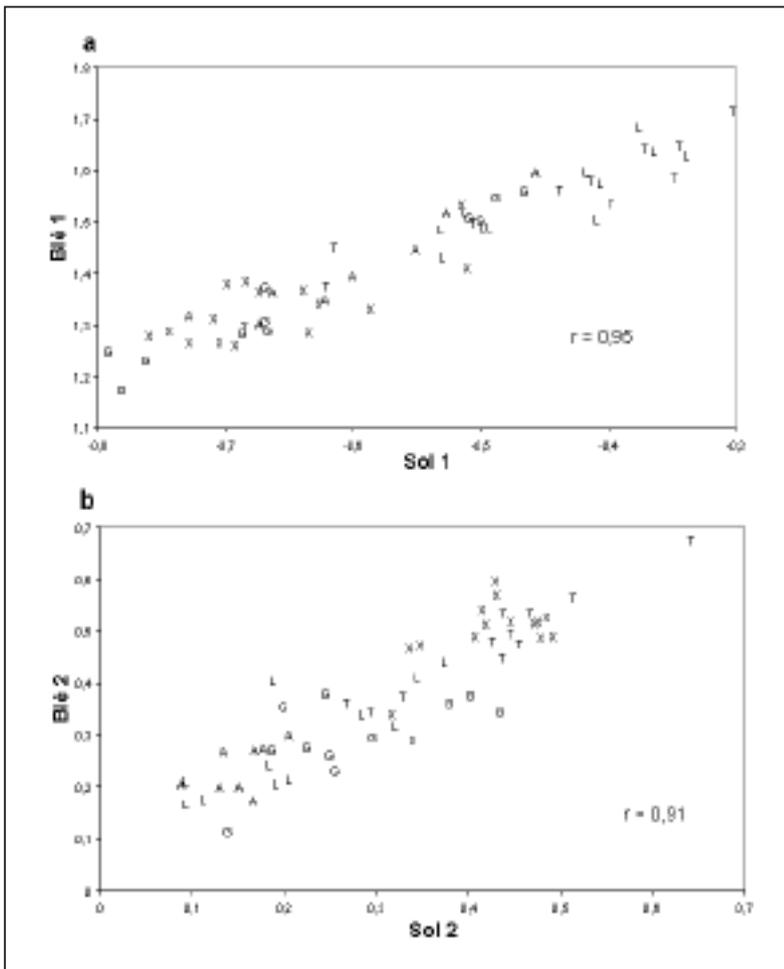


Figure 10 - Relations globales Blé1/Sol1 et Blé2/Sol2. Deux premiers couples de l'analyse des corrélations canoniques.

Figure 10 - General relationships Blé1/Topsoil 1 and Blé2/Topsoil 2. Two first couples of the canonical correlation analysis.

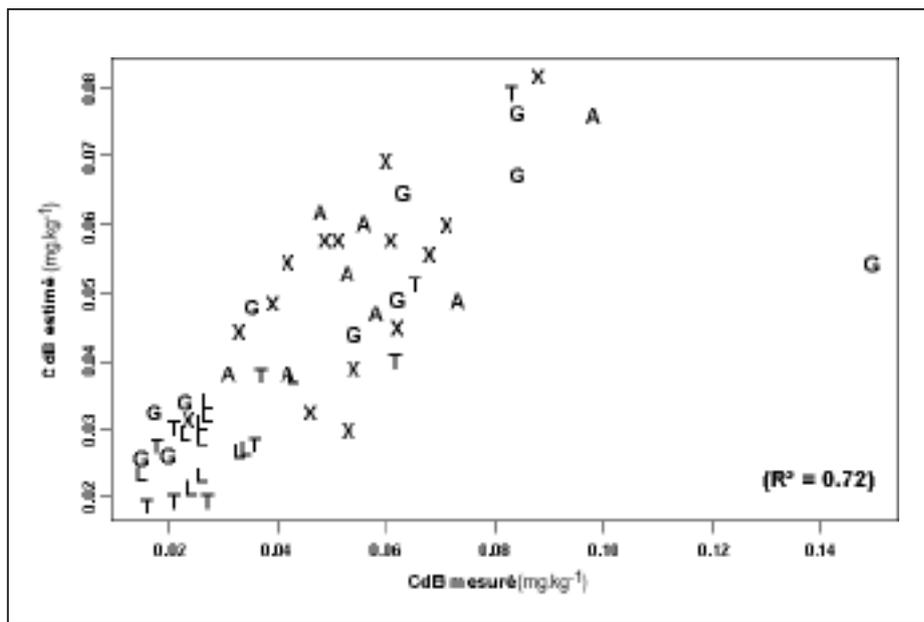


Figure 11 - Relation entre CdB calculé par le modèle et CdB effectivement mesuré. Valeurs initiales en mg.kg⁻¹

Figure 11 - Relationship between CdB calculated by the model and CdB really measured. Initial figures expressed as mg.kg⁻¹

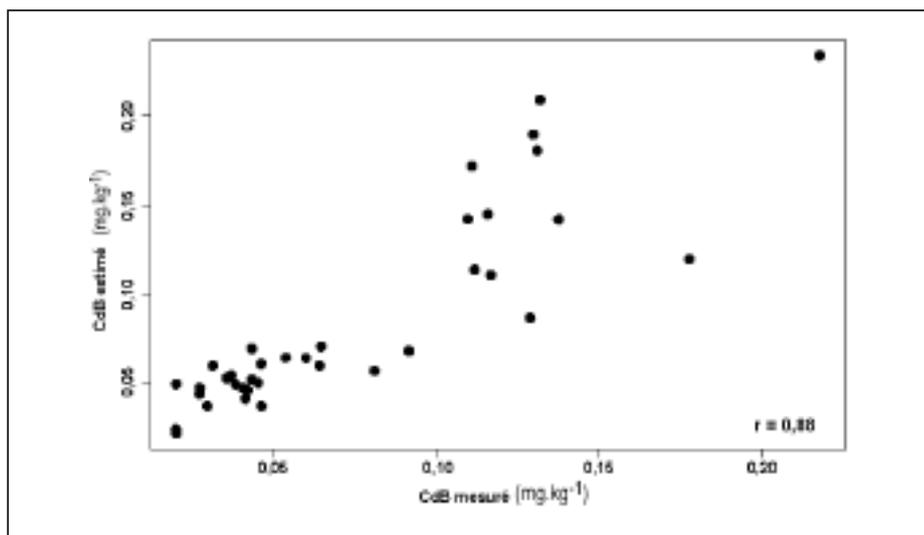


Figure 12 - Relation entre CdB calculé par le modèle et CdB effectivement mesuré pour le jeu de données de validation "Limoges" (valeurs initiales).

Figure 12 - Relationship between CdB calculated by the model and CdB really measured for the Limoges data-set (initial figures)

alors que, pour le jeu de données "Limoges", elle est beaucoup plus réduite [345:1465]. Cette simple différence due au manganèse conduit à ce résultat médiocre. Il est tentant de rechercher un modèle sans cet élément. On peut ne prendre que pH et ZnD, moins bon qu'en introduisant aussi le manganèse pour obtenir le modèle :

$$ZnB = 4,2545 - 0,6269 \cdot pH + 0,1601 \cdot ZnD$$

$$R^2 = 0,52; S_R = 0,13$$

Avec cette régression, pour le jeu de données "Limoges", le carré du coefficient de corrélation vaut 0,55 bien supérieur à celui obtenu par le modèle précédent; et, comme pH et ZnN sont fortement corrélés, on obtient un modèle concurrent équivalent, plus logique par rapport aux mécanismes du transfert :

$$ZnB = 2,8947 + 0,1360 \cdot ZnD + 0,0458 \cdot ZnN$$

$$R^2 = 0,52; S_R = 0,13$$

Ici aussi le R² maximum possible (0,67) est éloigné mais l'écart type résiduel est même plus faible puisqu'il vaut 0,14 dans le modèle à 25 variables dont aucune, dans ce cas encore, n'est significative. Aucun doute donc sur le choix du modèle réduit précédent.

Le carré du coefficient de corrélation avec le jeu de données de Limoges est quasiment le même pour ces deux modèles (0,56). Comme confirmation, si dans le premier modèle, avec les deux termes du manganèse, au pH on substitue ZnN, avec un R² = 0,60, on n'obtient qu'un carré du coefficient de corrélation égal à 0,29. Ce résultat n'infirme pas l'intérêt du manganèse

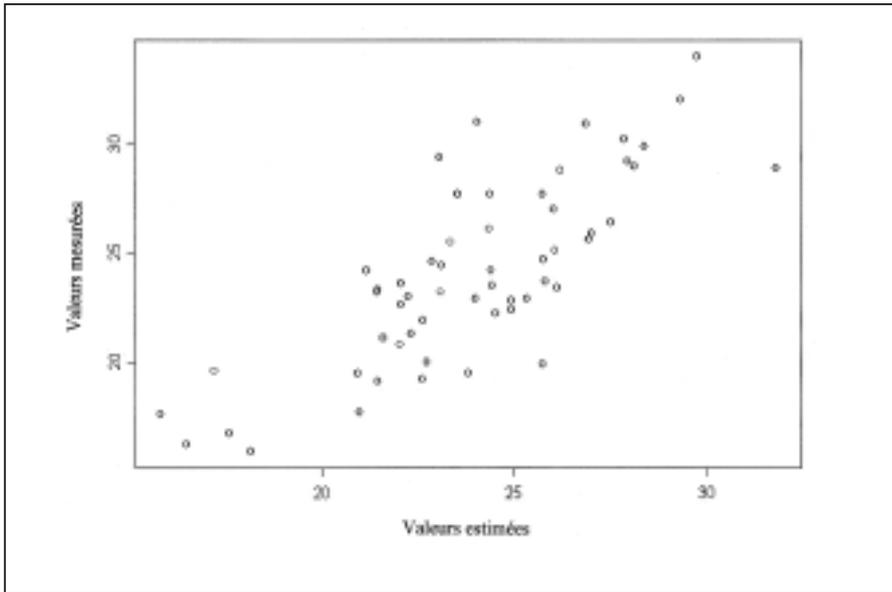


Figure 13 - Relation entre ZnB calculé par le modèle et ZnB effectivement mesuré. Valeurs initiales en mg.kg⁻¹

Figure 13 - Relationship between ZnB calculated by the model and ZnB really measured. Initial figures expressed as mg.kg⁻¹

comme prédicteur, mais limite sa capacité si son domaine de variation est différent : il est toujours dangereux d'appliquer un modèle hors du domaine dans lequel il a été expérimenté (Tomassone *et al.*, 1992).

Cohérence bio-géochimique des modèles obtenus

Le lecteur pourrait s'étonner que les modèles obtenus pour prédire les concentrations en métaux dans les grains de la variété Soissons donnent de si bons résultats pour les grains de la variété Trémie. L'explication en est que ces deux variétés font partie des cultivars les plus "accumulateurs" pour le cadmium (Vinkel, 2001). Ceci signifie également que les modèles obtenus lors de cette étude ne sont pas forcément valables pour d'autres variétés de blé tendre peu "accumulatrices" ou pour les blés durs.

Nous avons émis au départ l'hypothèse qu'une stratification préalable par FPG serait capable d'améliorer l'efficacité des modèles. Dans notre contexte de sols très contrastés (calcaires vs acides), le pH et les FPG sont fortement corrélés, il n'y a donc pas d'intérêt pratique à utiliser formellement les FPG. L'analyse des corrélations canoniques (p. 232. et figure 10) a bien montré qu'une combinaison des 25 variables pédologiques effectivement mesurées est plus efficace qu'une typologie pédo-géologique *a priori* qui s'avère trop grossière.

Partis initialement à la recherche de modèles empiriques purement statistiques calculés à partir de 25 variables pédologiques supposées indépendantes, nous débouchons finalement, particulièrement en ce qui concerne Cd, sur des équations présentant une grande cohérence pédo-bio-géochimique, à la fois par la nature des

régresseurs les plus significatifs et par les signes arithmétiques affectant ces régresseurs.

L'estimation de CdB (Cd dans les grains) en utilisant MnS (Mn total dans le sol) et les quantités de Cd extraites par les deux extractions partielles n'est pas sans signification au point de vue pédologique et agronomique.

MnS

Selon Juste *et al.*, (1995), une partie du manganèse est localisée dans les réseaux silicatés de minéraux primaires, comme les silicates ferro-magnésiens, mais la plus grande part se trouve sous forme de divers oxydes en équilibre avec les ions Mn²⁺ adsorbés sur le complexe argilo-humique ou présents dans la solution du sol.

Selon Herbillon (1994) reprenant les travaux de McKenzie (1989), "bien que peu abondants, les oxydes de Mn... montrent une affinité tout à fait particulière vis-à-vis de nombreux éléments en traces... Avec les cations de bases faibles et typiquement avec des métaux comme Cu, Co, Zn, Ni, Pb, etc. l'adsorption est spécifique... conduisant à des accumulations de relativement fortes quantités d'éléments en traces et parmi eux de "métaux lourds" dans les oxydes de Mn du sol".

En ce qui concerne le cadmium, de nombreux travaux ont montré le rôle éminent des oxydes de manganèse (par ex. Zasoski et Bureau, 1988; Liu *et al.*, 2002). On peut donc considérer MnS comme peu différent de l'ensemble des oxy-hydroxydes de manganèse.

Extractions partielles

Le cadmium extrait par NH₄NO₃ est supposé être échangeable et celui extrait par le DTPA est censé être lié aux compartiments matières organiques et oxy-hydroxydes de fer.

pH du sol

Ce facteur est universellement reconnu comme de première importance vis-à-vis de la solubilité des métaux dans les sols et donc de leur phytodisponibilité potentielle (par ex. Juste et Solda, 1988; McBride *et al.*, 1997; Barrow et Whelan, 1998).

Les mêmes commentaires peuvent être faits pour l'estimation de ZnB en utilisant également le manganèse total du sol, le pH et les formes de Zn partiellement extraites.

Il n'est pas du domaine de cet article ni de notre compétence de détailler les mécanismes qui régissent les relations entre la solution du sol et les membranes racinaires, ni ceux qui interviennent ensuite dans les différents organes pour le transfert ou le stockage. Rappelons que nous sommes seulement à la recherche de modèles prédictifs utilisant des indicateurs qui soient à la fois faciles à acquérir, statistiquement efficaces et, si possible, agronomiquement pertinents.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans le secteur étudié, existent plusieurs anomalies géochimiques d'où la présence de sols à concentrations anormalement élevées en un ou plusieurs ETM, plusieurs de ces sols présentant des pH acides ou très acides. De telles conditions pouvaient être considérées *a priori* comme sources de dangers.

Malgré cela, sur 56 échantillons de grains de blé, une seule valeur de Cd excède la teneur maximale recommandée par le CSHPF (échantillon G4 - aucune raison décelée) et aucune valeur de Hg ou de Pb n'approche la teneur maximale recommandée. Ceci est rassurant pour les agriculteurs locaux (mais uniquement en ce qui concerne le grain de blé, organe connu comme peu accumulateur d'ETM).

En dépit des difficultés théoriques de l'exercice, il semble possible de prédire le risque d'absorption du Cd et d'accumulation dans le grain de blé à partir de données analytiques numériques mesurées sur des échantillons de sols. Le modèle qui donne les meilleurs résultats prend en compte la teneur totale en manganèse du sol (MnS), le cadmium extractible au DTPA (CdD) et le cadmium extractible par le nitrate d'ammonium (CdN), ce dernier pouvant être remplacé par le pH du sol. Si notre approche, empirique et très classique, a donné de si bons résultats c'est sans doute grâce au choix des deux agents d'extraction partielle.

Ce modèle pourrait constituer un outil pratique d'estimation *a priori* des dangers de phytodisponibilité du Cd pour le blé et permettrait d'éviter la réalisation de coûteuses et délicates analyses de grains. Il suffit pour cela de tracer des sortes de "courbes de niveau" des valeurs de CdB en fonction de CdD et de CdN pour différentes valeurs de MnS. Des modèles similaires ont été obtenus pour le zinc.

La quantité considérable de données acquises sur les sols et les grains de blés n'a pas encore été complètement exploitée. Il reste aussi du travail pour tester ces modèles sur d'autres jeux de données, notamment le jeu de données Quasar 1998 qui comporte plus

d'une centaine d'échantillons de sols non contaminés en provenance de diverses régions agricoles en domaines sédimentaires (Baize *et al.*, 2003).

Ces premiers résultats soulignent cependant déjà l'importance certaine des oxydes de manganèse pour la compréhension des phénomènes de rétention de Cd et Zn dans les sols ou, au contraire, de l'absorption de ces métaux par les plantes via les racines.

Les études de spéciation des métaux dans le sol, initialement proposées dans le cadre du programme GESSOL-La Châtre, ont été écartées par le comité de pilotage. On voit cependant qu'il faudrait trouver un nouvel indicateur pour mieux quantifier les formes chimiques du manganèse impliquées, meilleur que la simple concentration totale.

BIBLIOGRAPHIE

- Baize D., 1997a - Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Éditions, Paris. 410 p.
- Baize D., 1997b - Iron as a pedo-geochemical indicator for determining the local background and assessing low-level contamination of soils. Proc. 4th ICOBTE, Berkeley. 547-548.
- Baize D., 2002 - Site web: Information sur les teneurs en éléments traces dans les sols en France. <http://etm.orleans.inra.fr/>
- Baize D., Deslais W. et Gaiffe M., 1999 - Anomalies naturelles en cadmium dans les sols de France. Étude et Gestion des Sols, 2, 85-104.
- Baize D., Mench M., Sapin-Didier V., Mocquot B., Gomez A., Proix N. et Sterckeman T., 2003 - Phytodisponibilité des éléments traces métalliques dans les grains de blé (QUASAR). in Agriculture et épandage de déchets urbains et agro-industriels. M. Tercé (dir.) Les Dossiers de l'environnement de l'INRA n°25, Paris, 154 p.
- Baize D., King D., Salpêtre I., Bideau L., Itard Y. et Couturier A., 2004 - Comparaison de méthodes d'estimation spatialisée des fonds pédo-géochimiques naturels - Application à la feuille La Châtre (Indre) à paraître
- Boisset, M., 1996 - Propositions de valeurs limites pour le cadmium dans les aliments et les boissons. In: Plomb, cadmium et mercure dans l'alimentation: évaluation et gestion du risque. Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France. Lavoisier ed., Paris, 237 p.
- Bowman, A., Azzalini A., 1997 - Applied Smoothing Techniques for Data Analysis: The Kernel Approach with S-Plus Illustrations. Oxford University Press, Oxford.
- Chaudri A., Allain C., Badawy S.H., Adams M., McGrath S. et Chambers B., 2001 - Cadmium content of wheat grain from a long-term field experiment with sewage sludge J. Environ. Qual., 30, 1575-1580.
- Cornu S. et Clozel B., 2000 - Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. Étude et Gestion des Sols, n°3, 179-189.
- Courbe C., Baize D., Sappin-Didier V. et Mench M., 2002. Impact de boues d'épuration anormalement riches en cadmium sur des sols agricoles en Limousin. Actes des 7^{es} JNES, octobre 2002, Orléans. 15-16.
- DIN (Deutsches Institut für Normung), 1995 - Bodenbeschaffenheit. Extraktion von Spurenelemente mit Ammonium-nitratlösung. Vornorm DIN V 19730 - In: Boden - Chemische Bodenuntersuchungsverfahren, ed. DIN, Berlin, 9 pp.
- Garrett R.G., Maclaurin A.I., Gawalko E.J., Tkachuk R et Hall G.E.M. 1998 - A pre-

- diction model for estimating the cadmium content of durum wheat from soil chemistry. *Journal Geoch. Explor.*, 64, 101-110.
- Grant C.A., Bailey L.D., McLaughlin M.J., Singh B.R., 1999 - Management factors which influence Cadmium concentration in crops. A review. pp 151-198 *In* Cadmium in soils and plants MJ McLaughlin and BR Singh eds, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht.
- Herbillon A.J., 1994 - Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. *In*: Bonneau M. et Souchier B. coord. - Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol. 2^e édition. Masson, Paris. 665 p.
- Juste C. et Solda P., 1988 - Influence de l'addition de différentes matières fertilisantes sur la bio-disponibilité du cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amendé par des boues de station d'épuration. *Agronomie*, 8 (10), 897-904.
- Juste C., Chassin P., Gomez A., Lineres M., Mocquot B., Feix I. et Wiart J., 1995 - Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. ADEME Agriculture. 209 pages.
- Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H. et Proix N., 1996 - Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, 16, 201-215.
- Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix N., 1998 - Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *Journal of Environmental Quality*, 27, 584-590.
- Lindsay W.L. et Norvell W.A., 1978 - Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, 421-423.
- Liu Fan, Liu Wen-feng, Li Xue-yuan and He Ji-zheng, 2002 - Adsorption of heavy metals on Mn oxide surfaces of Fe-Mn nodules from several soils of China. 17th World Congress of Soil Science, Bangkok – Paper n° 106.
- McKenzie R.M., 1989. Manganese oxides and hydroxides. Ch. 9, pp. 439-465. *In*: J.B. Dixon and S.B. Weed (ed.), *Minerals in soil environments*, 2nd edition.
- Mench M., Baize D. et Mocquot B., 1997 - Cadmium availability to wheat in five soil series from the Yonne district, Burgundy, France. *Environmental Pollution*. Vol. 95, n° 1, 93-103.
- Mench M., Baize D., Sappin-Didier V., Sagot S., Sterckeman T., Courbe C. and Gomez A., 2001 - Trace elements contents in winter wheat grain depending on soil types (QUASAR programme - France). *Proc. 6th ICOBTE, Guelph*, p. 325.
- Moulin J., 1998 - Carte des sols de la région Centre au 1/50000. Feuille La Châtre-Aigurande. Chambre d'Agriculture de l'Indre. Carte + notice 283 p.
- Oliver D.P., Tiller K.G., Alston A.M., Naidu R. and Cozens G.D., 1999. A comparison of three soil tests for assessing Cd accumulation in wheat grain. *Aust. J. Soil Res.* 37, 1123-1138.
- Prüess A., 1992 - Vorsorgewerte und Prüfwerte für mobile und mobilisierbare, potentiell ökotoxische Spurenelemente in Böden. Verlag Ulrich E Grauer, Wendlingen.
- Prüess A., 1997 - Action values for mobile (NH₄NO₃-extractable) trace elements in soils based on the German national standard DIN 19730. *Contaminated Soils*, Paris (France) May 15-19, 1995. Ed. INRA Paris (Les colloques n° 85). pp. 415-423.
- Sappin-Didier V., Mench M., Baize D., Brayette S., Jadé C. et Masson P., 2001 - Relationship between indicators of Cd exposure and Cd in wheat grain. *Proceed. 6th ICOBTE, Guelph*, p. 596.
- Sauerbeck D. R. et Styperek P., 1985 - Evaluation of chemical methods for assessing the Cd and Zn availability from different soils and sources. *In* *Chemical method for assessing bioavailability of metals in sludges and soils*, Leschber R., Davis R, L'Hermite P. (eds). Elsevier, London, 49-67.
- Simonoff, J.S., 1996 - *Smoothing Methods in Statistics*. Springer, New York.
- Sterckeman T., Baize D., Mench M., Proix N., Gomez A., 2001 - Comparison of three chemical extraction methods for assessing the availability of Cd, Cu, Pb and Zn to winter wheat. *Proceed. 6th ICOBTE, Guelph*, p. 645.
- Tomassone R., Audrain S., Lesquoy-de Turckheim E., Millier C., 1992 - La régression : nouveaux regards sur une ancienne méthode statistique. Masson, Paris 2^e éd.
- Tremel A., 1998 - État de l'art sur les transferts des éléments traces des sols vers les plantes cultivées à vocation alimentaire. ARAA, Schiltigheim. Contrat ADEME n° 97 75005. 2 volumes 93 + 245 p.
- Venable W.N. et Ripley B.D., 1997 - *Modern Applied Statistics with S-Plus*. (2nd Edition). Springer-Verlag, New York.
- Vinkel, B., 2001 - Analyse de la composition en éléments traces dans le grain de variétés de blé (programme Quasar INRA/ITCF). *Mémoire DESS, Bordeaux* 2. 86 p. + annexes.
- Zasoski R.J. et Burau R.G., 1988 - Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, pp. 81-87.

