



HAL
open science

Le thallium dans les sols et les végétaux supérieurs. I. Le thallium dans les sols

Anne Tremel, Michel Mench

► **To cite this version:**

Anne Tremel, Michel Mench. Le thallium dans les sols et les végétaux supérieurs. I. Le thallium dans les sols. *Agronomie*, 1997, 17 (4), pp.195-204. hal-02683814

HAL Id: hal-02683814

<https://hal.inrae.fr/hal-02683814v1>

Submitted on 1 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Le thallium dans les sols et les végétaux supérieurs. I. Le thallium dans les sols

A Tremel, M Mench*

Unité d'agronomie, Centre de recherches Inra de Bordeaux-Aquitaine, BP 81, 33883 Villenave-d'Ornon cedex, France

(Reçu le 15 novembre 1996 ; accepté le 2 juin 1997)

Summary — Thallium in soils. Thallium is a non-essential trace metal that in spite of its acute toxicity to all organisms has not, up to the present time, been extensively studied by the scientific community. The aim of this review is to gather together the more significant and recent data on thallium in soils, ie, range of content, behaviour, regulation and the remediation process.

thallium / soil / plant / food chain / trace element

Résumé — Le thallium est un métal trace non essentiel qui, malgré sa forte toxicité pour tous les organismes, a peu intéressé jusqu'à ce jour la communauté scientifique. Le but de cette synthèse est de faire le point des connaissances récentes disponibles et les plus significatives concernant les concentrations et le comportement de ce métal dans le sol, ainsi que les aspects réglementaires et les problèmes de réhabilitation qui se rattachent à sa présence dans celui-ci.

thallium / sol / chaîne alimentaire / élément trace

INTRODUCTION

Le thallium (Tl), métal de numéro atomique 81, a été découvert en 1861 par le chimiste anglais Crookes, puis obtenu à l'état pur par le français Lamy, dès l'année suivante (Sobott, 1993). Sa position dans la colonne IIIA de la classification périodique des éléments, entre Hg et Pb, lui confère des propriétés lithophiliques, chalcophiliques, et dans certaines conditions sidérophiliques (Schoer, 1984). L'atome donne naissance à l'ion thalleux (Tl⁺) et à l'ion thalique (Tl³⁺). La forme monovalente est prédominante sauf dans

les eaux salées, ce qui constitue une exception pour la colonne IIIA (De Ruck, 1989). Seuls les composés organiques sont stables sous forme trivalente. La chimie de Tl(I) est proche de celle des métaux fortement alcalins, en raison de son rayon ionique et de sa constante d'électronégativité de 2,04 (Shaw, 1952 ; Schoer, 1984). Le comportement géochimique du thallium est donc assez semblable à celui du potassium et du rubidium (Shaw, 1952). Tl est un métal de la classe B (acide « mou »), donc capable de former des liaisons avec des groupements moléculaires azotés et soufrés (Woolhouse, 1983). La présence et le

* Correspondance et tirés à part
Tél : (33) 05 56 84 30 42 ; fax : (33) 05 56 84 30 54 ; courriel : mench@bordeaux.inra.fr

comportement du Tl dans les milieux biotiques et abiotiques découlent de ces deux propriétés : similitude avec K^+ sous sa forme monovalente et tendance à se lier au soufre.

La croûte terrestre contient environ $1 \text{ mg Tl}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Adriano, 1986). Heinrichs et al (1980) l'ont estimée à $0,49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS, Shaw (1952) à $1,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS, tandis que Mérian (1991) rapporte des concentrations de $0,49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS pour la croûte continentale et $0,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS pour la croûte océanique. Le thallium est peu abondant dans les minéraux et il n'en existe donc pas de gisement (De Ruck, 1989). Il y a peu de minéraux possédant Tl comme constituant majeur ou à des concentrations élevées (16–60 %) : on peut citer la lorandite ($\text{Tl}_2\text{SAs}_2\text{S}_3$), la crookésite ($\text{Cu}_{15}\text{Tl}_2\text{AgSe}_9$), la vrbaitte ($\text{Tl}_2\text{S}\cdot 2\text{As}_2\text{S}_3\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$), l'hutchinsonite ($\text{PbS}\cdot(\text{Ag},\text{Tl})_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$) (Shaw, 1952). Les concentrations les plus fortes en Tl sont observées dans les sulfures et les séléniures, où il est fréquemment associé à As, Sb, Cu, Pb, Fe, Au, Zn, Cd, et Hg pour former des minéraux indépendants. Le plus souvent il apparaît en tant qu'élément trace dans la galène (PbS), la blende (ZnS) et la pyrite (FeS_2) (Sager, 1986 ; Sobott, 1993). Dans certains minéraux la teneur en Tl peut être également corrélée à celle de l'argent (Sager, 1986). Cependant, la quasi-totalité du Tl de la croûte terrestre est contenue dans les minéraux potassiques (feldspaths et micas en particulier) où Tl^+ se substitue à K^+ et Rb^+ (Shaw, 1952 ; Smith et Carson, 1977).

ORIGINE PÉDOGÉOCHIMIQUE DU THALLIUM DES SOLS

Teneurs en thallium originel habituellement rencontrées dans les sols

Les concentrations réelles totales en Tl sont difficiles à mesurer par des méthodes de routine. En

fait, les concentrations dites « totales » – terminologie qui sera employée dans ce qui suit – sont celles qui correspondent aux quantités extraites par des réactifs puissants, le plus souvent de l'acide nitrique.

La répartition des concentrations des éléments traces au sein d'un même horizon est rarement normale. Il est donc illusoire de vouloir la caractériser par une moyenne. En revanche, des approches utilisant les déciles permettent une meilleure perception de la distribution. Malheureusement cette méthode est encore peu utilisée (tableau I). En France, les concentrations en Tl d'origine géochimique sont du même ordre de grandeur, sur la base de la médiane, que celles en cadmium, également d'origine géochimique. Ces valeurs ont été déterminées dans des agrosystèmes situés dans 47 départements différents et éloignés de sources d'émission de Tl (Tremel, 1996).

Une étude réalisée au Saskatchewan (Canada) sur 13 sols cultivés montre une concentration variant de $0,25$ à $0,71 \text{ mg Tl}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans l'horizon supérieur 0–15 cm ($0,4 \text{ mg Tl}\cdot\text{kg}^{-1}$ étant la valeur la plus fréquente) et de $0,34$ à $0,67 \text{ mg Tl}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans les horizons plus profonds ($> 70 \text{ cm}$) (Mermut et al, 1996) ; on notera cependant que ces valeurs sont vraisemblablement sous-estimées, des pertes de Tl par volatilisation ayant pu se produire lors de l'évaporation à sec des extraits fluorhydriques de sol.

Teneurs anormalement élevées en thallium originel rencontrées dans les sols

La valeur la plus élevée recensée aux États-Unis, dans des veines de blende est de $5 \text{ mg Tl}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS (Adriano, 1986). Près d'Heidelberg, en Allemagne et au voisinage d'une ancienne mine de Pb et Zn, on a mesuré des teneurs en thallium

Tableau I. Caractéristiques de la distribution des concentrations en Tl dans plusieurs pays en $\text{mg Tl}\cdot\text{kg}^{-1}$ de terre fine.

	n	1 ^{er} décile	médiane	9 ^e décile	Minimum	Maximum	Moyenne
Monde ¹			0,200				
Chine ²	853				0,292	1,172	0,584
Haute Autriche ³	460				0,070	0,910	0,300
Angleterre ⁴	27				0,030	1,000	
Suisse ⁵	369	0,027	0,050	0,121	0,005	1,148	
France ⁶	244	0,13	0,29	1,54	0,040	55	1,51
Thüringe (Allemagne) ⁷	51		0,460	1,100			

¹Adriano, 1986 ; ²Wenqi et al, 1992 ; ³Hofer et al, 1990 ; ⁴Logan, 1985 ; ⁵Meyer, 1991 ; ⁶Tremel, 1996 ; ⁷Labo, 1994.

dans le sol variant de 8,8 à 27,8 mg·kg⁻¹ MS alors que les substrats directement en contact avec les terrils renferment de 2,4 à 1130 mg Tl·kg⁻¹ MS (Schoer et Nagel, 1980). En Chine, on a trouvé de 28,3 à 60,5 mg Tl·kg⁻¹ MS dans les sols de jardins situés dans une zone contaminée par des scories de mines (Dai-Xing et Ding-Nan, 1985). En France, des sols situés sur certains contacts faillés entre un massif cristallin et une couverture sédimentaire ont des fortes concentrations en Tl géogène, pouvant atteindre 55 mg Tl·kg⁻¹ MS (cas de la bordure Nord du Morvan, bordure Sud-Est des Cévennes) (Baize, 1997 ; Tremel, 1996). Ces zones appartiennent à l'aire des métallotectes de transgression épihercynienne et de tectonique de couverture à minéralisations stratiformes associant Zn, Pb, Ba, F, Sb et la pyrite (Nicolini, 1970). Dans ces sols, la mise en évidence d'une corrélation entre les teneurs totales en Tl et celles en manganèse conforte l'hypothèse de l'existence d'une association du thallium avec les oxydes de Mn (Tremel, 1996).

Comme pour d'autres éléments traces, il est souvent difficile, dans le cas du thallium, de trancher entre une origine pédogéochimique et une origine anthropique. Par exemple, en Allemagne, la région de Lennestadt-Meggen (Westphalie) possède une géologie particulière, avec de nombreux gisements de pyrite et de blende, contenant de très fortes concentrations en Fe, Zn, Pb, As, Cd et Tl : on trouve par exemple jusqu'à 300 mg Tl·kg⁻¹ MS dans la pyrite (Ewers, 1988). L'exploitation de ces minerais a conduit à une dispersion des éléments métalliques dans les eaux, les sédiments et les sols du secteur considéré. Une étude réalisée par l'Agence de l'énergie et de l'environnement a permis de détecter des concentrations en Tl élevées dans les eaux (0,1 mg·L⁻¹), dans les sédiments (16–91 mg·kg⁻¹ MS) et dans les sols (jusqu'à 5,2 mg·kg⁻¹ MS dans l'horizon de surface) (Kompa et Zins, 1990). En fait il faut considérer que dans ce cas l'origine

des fortes teneurs ainsi observées est à la fois géochimique et anthropique. En effet, la pyrite extraite à Meggen était ensuite grillée, donnant des oxydes et du SO₂, ce dernier, qui était utilisé pour fabriquer de l'acide sulfurique à Duisburg, engendrant une première pollution anthropique en Tl. Les oxydes étaient utilisés pour la fabrication de sulfate de Tl à Duisburg ; les déchets en résultant, qui contenaient encore environ 300–400 mg Tl·kg⁻¹ MS étaient recyclés, comme source de fer dans la fabrication des ciments réfractaires, dans les cimenteries de Lengerich (Nord Rhénanie Westphalie) et de Leimen (Baden-Württemberg) : cette valorisation des déchets représentait en fait une seconde voie de dispersion anthropique de Tl dans l'environnement. (Crössmann, communication personnelle ; Zartner-Nyilas, 1987 ; Ewers, 1988).

ORIGINE ANTHROPIQUE DU THALLIUM DES SOLS

Activités agricoles

Peu d'études ont été réalisées à ce jour concernant les concentrations en Tl des intrants agricoles et les apports annuels correspondants dans les agrosystèmes. La quasi-totalité du Tl (98 %) absorbé par les animaux est rejetée dans les fèces et l'urine (Crössmann, 1984), ce qui explique qu'on le retrouve dans le fumier en quantité non négligeable (tableau II). En revanche, le thallium est peu retenu dans les stations d'épuration (Sager, 1986), de sorte que l'on ne retrouve que de faibles concentrations dans les boues résiduaires, par exemple de l'ordre de moins de 0,1 à 0,5 g MS de Tl par tonne de boues en Allemagne (Zartner-Nyilas, 1987)

La teneur en Tl de calcaires et de roches salines (sylvinite et carnallite, entre autres) varie

Tableau II. Concentrations en Tl de sols sableux amendés par des boues de station d'épuration ou par du fumier (Virol, 1992 ; Gomez et al, 1992).

Type de parcelle	Apport cumulé de matière (tonne·ha ⁻¹ MS)	Concentration en Tl du sol (mg·kg ⁻¹ MS)	Apport de Tl par tonne apportée (mg Tl)
Témoin	0	0,008	
Boues (Zn, Mn)	800	0,024	54
Boues (Ni, Cd)	300	0,036	252
Fumier	160	0,054	776
Fumier	50	0,01	108

entre 0,1 et 0,9 mg Tl·kg⁻¹ MS, si bien qu'on peut en trouver à des ordres de grandeur similaire dans les engrais potassiques (Sager, 1986). L'analyse de différents sels de potassium montre effectivement que les apports du métal par ce biais dans les agrosystèmes sont faibles, mais non négligeables (Zartner-Nyilas, 1987) (tableau III). Certains engrais phosphatés ont des teneurs en Tl importantes, jusqu'à 2 mg Tl·kg⁻¹ MS (Mench, résultats non publiés). Une analyse d'engrais binaires et ternaires réalisée au Saskatchewan a indiqué que la concentration en Tl dans ces produits peut varier de 0,08 à 0,62 mg Tl·kg⁻¹, soit dans une fourchette inférieure d'un facteur 10 à celle du cadmium dans les mêmes matériaux (Mermut et al, 1996). Certaines fabrications de produits destinés à l'agriculture font appel à des composés contenant du thallium sous forme trivalente : c'est le cas de la pyrite industrielle pour les engrais phosphatés et les composés organiques pour les bactéricides et les fongicides (Pieper et Austenfeld, 1985).

Activités industrielles

Les sources de thallium dues à l'activité industrielle sont mieux connues. La production proprement dite du Tl métal n'est responsable que d'une faible contamination de la biosphère. En effet, dans les pays développés, le Tl et ses composés n'avaient jusqu'à présent que des applications en nombre réduit : une fabrication de 10 à 12 t par an suffisait à couvrir les besoins (Sobott, 1993). Ces applications concernaient notamment : la médecine (Tl²⁰¹, agent contrastant radioactif pour visualiser les tumeurs et le cœur dans des tests des fonctions myocardiques), la métallurgie (alliages avec le Pb, l'Ag, l'Au à bas coefficient de friction, à grande endurance et grande résistance aux acides), l'électronique (composants), l'optique (verres spéciaux à indice de réfraction élevé), la mesure des basses températures, la chimie orga-

nique de synthèse (catalyseur) (Zitko, 1975 ; Adriano, 1986 ; Mérian, 1991 ; Mulkey et Oehme, 1993). Mais la découverte des composés supraconducteurs à haute température, dans le système Tl-Ca-Ba-Cu-O, laisse présager une augmentation sensible de l'emploi et donc de la production du métal dans les années à venir. Il deviendra donc nécessaire de veiller de plus en plus aux conséquences éventuelles de cette augmentation de l'usage (Sobott, 1993) sur la qualité de la biosphère. À ce propos on notera que de nombreux cas d'empoisonnement (Smith et Carson, 1977) ont conduit les pays développés à interdire l'usage de Tl₂SO₄, dangereux car dépourvu de goût et d'odeur, comme insecticide et raticide. Pourtant, dans de nombreux pays en voie de développement, le thallium est encore utilisé à cette fin et engendre de nombreux accidents (Mulkey et Oehme, 1993).

Les rejets d'industries autres que celles concernant strictement l'obtention ou l'utilisation du thallium sont en fait ceux qui posent les problèmes les plus importants. En effet, le métal en raison de sa volatilité dès 174 °C (Sager, 1986), est facilement libéré par des matières premières qui le renferment et peu ou pas retenu par les différents dispositifs de piégeage peu efficaces ou insuffisants. Il est alors adsorbé par les plus fines particules de poussières et disséminé ainsi par voie atmosphérique dans l'environnement du site industriel

Les mines et les fonderies de Fe, Pb, Cd, Cu, et Zn, la fabrication d'acide sulfurique à partir des pyrites, les centrales à charbon, les cimenteries utilisant les pyrites comme additifs (Ewers, 1988), et les briqueteries sont les principales sources de dispersion du Tl dans l'environnement par voie atmosphérique (tableau IV). Les émissions de gaz d'échappement des automobiles contribueraient également à la dissémination de Tl dans l'environnement (Mulkey et Oehme, 1993). Il n'existe pas de données sur les réactions chimiques possibles des composés de Tl interve-

Tableau III. Apports de Tl par les sels de potassium (Zartner-Nyilas, 1987).

Type d'engrais	K ₂ O (%)	Tl (%)	Apport maximal (kg engrais·ha ⁻¹ ·an ⁻¹)	Apport maximal (g Tl·m ⁻² ·an ⁻¹)
KCl technique	60	3 10 ⁻⁵	700	2,1 10 ⁻¹¹
KCl potasse	50	5 10 ⁻⁶	800	4 10 ⁻¹²
Mg-Kainit	40	3 10 ⁻⁶	1000	3 10 ⁻¹²
K ₂ SO ₄	12	1 10 ⁻⁵	1000	1 10 ⁻¹¹
	50	2 10 ⁻⁶	800	1,6 10 ⁻¹²

Tableau IV. Apports annuels de Tl de quelques intrants d'origine industrielle en kg-an⁻¹.

Type d'intrant	Flux
fabrication de Zn ¹	48 000 (Canada)
combustion de charbon ²	600 000 (monde)
vapeurs et poussières ³	300 000 (États-Unis)
métaux non ferreux ³	600 000 (États-Unis)
déchets aqueux et solides ³	500 000 (États-Unis)
combustion des combustibles fossiles, fonderies, cimenteries ⁴	2 000 000 (monde)
émis dans l'atmosphère en 1983 ⁵	3 320 000–6 950 000 (monde)

¹Zitko (1975) ; ²Schoer (1984) ; ³Smith et Carson (1977) ; ⁴Ewers (1988) ; ⁵Nriagu et Pacyna (1988).

nant pendant leur transport dans l'atmosphère. Dans les poussières, les chlorures, bromures, sulfates et oxydes de Tl(I) sont stables, sauf les oxydes qui peuvent réagir avec l'eau atmosphérique et former de l'hydroxyde de Tl(I) (Sager, 1986). Le thallium provenant de la combustion du charbon se trouve essentiellement sous forme de Tl₂O soluble, et est présent en plus grande quantité dans les plus fines particules. D'une manière générale d'ailleurs, celles d'entre elles ayant un diamètre inférieur à 1 µm contiennent de 3 à 18 fois plus d'éléments traces que celles ayant un diamètre supérieur à 40 µm (Zartner-Nyilas et al, 1983). L'analyse, en microscopie électronique à balayage couplée à une microsonde, des cendres volantes issues d'une cimenterie montre que le thallium forme des cristaux mixtes, associés à des sulfates, de composition Tl(Cl, Br), le chlore étant largement majoritaire par rapport au brome (Bambauer et Schäfer, 1984). Les poussières chargées en Tl retombent rapidement : c'est ainsi qu'au voisinage de la cimenterie de Lengerich, en Allemagne (Ewers, 1988), les sols contenant plus de 1 mg Tl·kg⁻¹ MS sont situés à moins de 1 km de l'usine ; la répartition non concentrique du métal autour de cette dernière traduit par ailleurs l'importance de facteurs comme la direction des vents dominants, de la topographie, et du travail du sol sur la carte des retombées du métal. La solubilité de Tl dans les particules en mouvement dans l'atmosphère est élevée (75 à 100 %), mais elle diminue au fil des années une fois les poussières retombées au sol (Crössmann, communication personnelle). La fabrication des briques représente une source significative de Tl dont 60 % est volatilisé et disséminé lors de la cuisson du matériau : on a pu ainsi observer que la teneur d'origine en thallium des sols situés à proximité de la briquetterie de Göttingen en Allemagne avait été multipliée par 5 (Sager, 1986). Selon ce même auteur, de nombreux sols situés à l'empla-

cement d'anciens terrils de mines de Pb et Zn, bien que considérablement contaminés par le thallium, sont régulièrement cultivés.

RÉPARTITION VERTICALE DU THALLIUM DANS LES SOLS

Selon Sager (1986), les propriétés chimiques du thallium (pas de précipités difficilement solubles sous sa forme monovalente, comportement de type alcalin) devraient lui conférer une très grande mobilité dans les sols et les eaux. En fait, l'étude de la mobilité effective de Tl dans les sols montre que cette dernière est faible par comparaison par exemple à celle du potassium. En revanche, parmi les éléments traces, le thallium se classe, avec le cadmium, dans le groupe de ceux dotés de la plus grande mobilité dans le sol (exprimée par le cumul des fractions soluble et échangeable)

Pb, Cr, Ag < Cu, Ni < Cd, Zn, Tl (Maisenbacher, 1991)

Pb, Sn, Cr < Be, Bi, Zn, U < Hg, Co, As, Ag < Ni, Sb, Cu, Mn < Cd, Mo, Tl (Prüess, 1992)

Le thallium d'origine géochimique provient en majorité de la roche mère. En l'absence de pollution anthropique, les concentrations en Tl des horizons profonds seront donc le plus souvent supérieures ou égales à celles des horizons de surface (tableau V). Ce constat relève de la méthode dite de la comparaison verticale (Baize, 1997) qui permet de préciser l'origine des éléments traces du sol. À l'inverse de ce qui précède, si la concentration d'un élément est très supérieure dans l'horizon de surface, c'est qu'il s'agit vraisemblablement d'une pollution d'origine anthropique. Les résultats obtenus par cette méthode doivent toutefois être interprétés avec prudence :

Tableau V. Concentrations (mg·kg⁻¹MS) en Tl de différents horizons dans des sites non pollués par du Tl anthropique (Tremel, 1996).

Horizon	« Vault de Lugny » (Yonne)	Alès (Gard)	Alès (Gard)	Coulaures (Dordogne)
0-20 cm	17,0	4,4	3,2	2,5
20-40 cm		4,5	2,7	2,7
40-60 cm		4,3	3,6	2,5
90-95 cm	64,4			

c'est ainsi que dans un profil du Gard, à Alès, bien que la teneur en Tl diminue de 41 % entre l'horizon 0–20 cm et l'horizon 40–60 cm (Tremel, 1996), il n'a pas été possible de conclure à une contamination d'origine anthropique.

Les pollutions dues aux cimenteries apparaissent comme limitées aux couches supérieures des profils. À Leimen (Allemagne), malgré plusieurs années d'émission, le thallium est demeuré dans l'horizon de surface, les teneurs des couches plus profondes correspondant au bruit de fond géochimique (Schoer et Nagel, 1980). Dans les forêts de hêtres autour de la cimenterie de Lengerich, l'horizon 0–2 cm contient 6,01 mg Tl·kg⁻¹ MS, l'horizon 2–4 cm 2,12 mg Tl·kg⁻¹ MS et l'horizon 20–25 cm 0,80 mg Tl·kg⁻¹ MS (Crössmann, communication personnelle), ce qui illustre bien le fort piégeage du métal dans l'horizon de surface.

La faible mobilité de Tl le long du profil peut signifier que le métal qui parvient au sol sous une forme très soluble peut alors se lier très rapidement et fortement aux phases solides fixatrices et échapper ainsi au lessivage. L'expérience montre que Tl, ajouté de façon artificielle à un sol sous forme soluble, est fixé en 13 j à 60 % (formes non extractibles à l'acétate d'ammonium) (Lehn et Schoer, 1987). De même, à Lengerich, après 2 années d'émission (1978 et 1979), la concentration en Tl total du sol ne diminue que de façon très lente, voire stagne, alors que le thallium extrait par le nitrate d'ammonium décroît rapidement (Crössmann, communication personnelle)

(tableau VI). La faible mobilité de Tl peut être aussi attribuée en partie à l'activité d'organismes biologiques (végétaux, microorganismes...), capables d'immobiliser puis de libérer le métal au cours d'un cycle de végétation. Dans ce cas, le thallium demeurerait à certains moments mobile et biodisponible dans le sol. Une telle hypothèse a été avancée par Heinrichs et Mayer (1977) à la suite d'une étude des flux de Tl entre l'atmosphère et trois écosystèmes non pollués (hêtraie, sapinière et champ cultivé – tableau VII).

SPÉCIATION DU THALLIUM DANS LES SOLS

La spéciation du thallium dans les sols n'a pas donné lieu à beaucoup d'études. Il existe dans la solution de sol sous forme ionique monovalente (Edwards et al, 1995), ne montre qu'une faible

Tableau VI. Tl total (extrait à l'acide nitrique) et Tl échangeable (extrait au nitrate d'ammonium) en mg Tl·kg⁻¹ autour de la cimenterie de Lengerich, au cours du temps (Crössmann, communication personnelle).

	1989	1990	1991	1992	1993
Total	1,3	1,1	1,0	1,0	1,0
Échangeable	0,44	0,23	0,16	0,18	0,07

Tableau VII. Flux de Tl en g·ha⁻¹·an⁻¹ dans trois écosystèmes non pollués (Heinrichs et Mayer, 1977).

	Sapinière	Champ	Hêtraie
De l'atmosphère vers l'humus	1,30	1,17	0,84
De l'humus vers la zone racinaire	1,53		0,72
De la zone racinaire vers la roche altérée	0,33		0,50

tendance à former des complexes et donc à se lier aux matières organiques (Wetzel, 1991). Tl(I) n'est pas complexé par les acides humiques, alors que Tl(III) donne lieu à des liaisons stables du type TlX_4^- et TlX_6^{3-} (Schoer, 1984). Le carbonate de Tl étant soluble, le métal est peu présent dans la fraction carbonatée des sols (Furtmann, 1989 ; Wetzel, 1991).

Le thallium est susceptible de passer facilement en solution, mais son grand rayon ionique entraîne sa fixation par les oxydes de Fe et Mn, les minéraux argileux, et par certains minéraux cristallisés à courte distance. On note en particulier des fortes concentrations en Tl dans les argiles illitiques (Jovic, 1993). Le thallium est abondant dans les environnements contenant beaucoup de Mn et où règnent des conditions très oxydantes (Shaw, 1952). Deux hypothèses sont avancées pour expliquer la fréquente association du Tl avec les oxydes de Mn : en milieu oxydant, Tl^{3+} peut se lier aux oxydes par sorption, ou bien, si le métal se trouve sous forme de Tl(I), par substitution au potassium (Jovic, 1993). En conditions réductrices, il serait adsorbé sur la matière organique (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

L'étude de cas particuliers par des extractions chimiques sélectives ou séquentielles a montré que la fraction « résiduelle » du thallium Tl dans les minéraux secondaires et primaires, représente de 40 à 80 % du total, quelle que soit l'origine du métal (Furtmann, 1989 ; Rasecke, 1991 ; Wetzel, 1991). Dans les sols où Tl est d'origine géochimique, on le trouve inclus en assez grande quantité dans les oxydes alors que, dans les sols où il est d'origine anthropique, il se localise dans les fractions soluble et échangeable (10–43 %) (Rasecke, 1991). Schoer et Nagel (1980) ont montré en effet que 4,4 % du Tl total était sous forme échangeable (extrait à l'acétate d'ammonium) dans un sol à l'abri d'interventions humaines (Wiesloch, Allemagne), alors que cette fraction représentait 17,5 % dans un sol similaire proche d'une cimenterie (Leimen, Allemagne). Cette règle n'est pourtant pas absolue : Rasecke (1991) a montré par exemple que, si dans les sols du Sauerland et de la forêt de Teutoburg (Allemagne) le thallium d'origine géochimique était majoritairement représenté par la fraction résiduelle et celle liée aux oxydes cristallisés, le pourcentage de Tl d'origine anthropique dans cette fraction était également abondant, notamment dans les horizons de surface (jusqu'à 60 % du total). Une autre étude a montré de même que le thallium d'origine anthropique est localisé dans la fraction résiduelle, alors que celui d'origine géochimique se trou-

ve dans la fraction échangeable ou celle liée à la matière organique (Lehn et Schoer, 1985 ; Lehn et Schoer, 1987). Selon Rasecke (1991), l'abondance de la fraction résiduelle quelquefois observée dans le cas du thallium d'origine anthropique, pourrait s'expliquer par son incorporation rapide entre les feuillets d'argile, d'où sa présence fréquente dans la fraction résiduelle en sols argileux. Tremel (1996) a montré que la solution d'un sol à $30 \text{ mg Tl} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ MS}$ de thallium total d'origine géochimique (bordure Nord du Morvan) contenait $2,46 \text{ } \mu\text{g Tl} \cdot \text{L}^{-1}$ quand le sol est maintenu à 80 % de sa capacité de rétention en eau. Dans ce même sol, la fraction échangeable représente de 0,09 à 0,19 % du total (en fonction du réactif d'extraction choisi) et celle liée aux oxydes de Fe et Mn cristallisés à courte distance (extraction par l'acide oxalique et l'oxalate d'ammonium à l'obscurité) environ 22 % du total. Pour cinq sols contenant du thallium d'origine géochimique, l'étude de la fraction contenue dans les oxydes de Fe et de Mn cristallisés à courte distance et de celle incluse dans les oxydes de Mn bien cristallisés a montré que cette dernière fraction ne prédominait que dans un seul d'entre eux (76 % du total). Les cinq sols contiennent tous en revanche du métal lié aux oxydes cristallisés à courte distance (4 à 22 % du total).

La mobilité de Tl dans le sol diminue avec l'augmentation du pH, mais l'influence de ce facteur est cependant moindre que celle observée pour d'autres éléments tels Cd, Co, et Pb. De ce point de vue le thallium aurait un comportement qui se rapprocherait plutôt de celui de Bi et U.

RÉGLEMENTATION CONCERNANT LE THALLIUM DES SOLS

Il n'existe pas de texte légal réglementant la teneur en thallium dans les sols.

Dans quelques pays cependant, des valeurs guides ont été établies en tenant compte de l'usage des sols : Canada (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1991), États-Unis (Michigan Dept of Natural Resources, 1993a, b), Italie, Suisse et Allemagne. L'Allemagne et la Suisse disposent par ailleurs d'un référentiel. L'Ordonnance sur la pollution des sols en Suisse (Osol, 1986) assimile Tl à un microélément de priorité 3, comme Mo et F, alors que Ni, Cr, Co, Hg sont considérés comme de priorité 2 et Pb, Cd, Cu, Zn de priorité 1. La valeur guide pour ce pays est de $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ MS}$ de Tl extrait à l'acide nitrique (Védy et Clément, 1994). La région alle-

mande Nord Rhénanie-Westphalie adopte la même limite pour les sols à usage agricole (Ewers, 1988). En Allemagne également la VDLUFA (recherche agricole) adopte des valeurs guides modulées : une concentration de moins de $0,5 \text{ mg Tl}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS est considérée comme d'origine géochimique, une concentration de moins de $2 \text{ mg Tl}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS comme sans danger pour les écosystèmes, et une concentration supérieure à $20 \text{ mg Tl}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS comme comportant des risques de toxicité pour les écosystèmes (Kloke et Eikmann, 1991).

En se basant sur les travaux de Prüess (1992), la région du Bade-Wurtemberg, a adopté une démarche plus affinée pour déterminer les valeurs guides. Le décret administratif du ministère de l'Environnement du Bade-Wurtemberg (août 1993) régleme en effet la méthode à suivre pour la reconnaissance d'éventuelles pollutions du sol par les éléments traces toxiques dont le thallium. Elle permet d'identifier un sol pollué et indique les mesures à prendre pour remédier à cet état. Les valeurs guides sont exprimées en teneur totale (extraction par l'eau régale) et en teneur extractible (extraction par le nitrate d'ammonium), en fonction des caractéristiques physico-chimiques du sol, et de son usage prévu (Gemeinsames Amtsblatt des Landes Baden-Württemberg, 1993).

RÉHABILITATION DES SOLS POLLUÉS PAR LE THALLIUM

Actuellement peu de cas de pollutions aiguës du sol en thallium ont été identifiés. C'est la raison pour laquelle les tentatives de réhabilitation sont en nombre très restreint. À notre connaissance, c'est au voisinage de la cimenterie de Lengerich, en Allemagne, que des mesures expérimentales de restauration des sols contaminés par Tl, comportant chaulage, labours profonds, apports de terre non contaminée et de matière organique, et, sur de faibles surfaces, apport de silicates et d'échangeurs, ont été mises en place (Crössmann, 1984).

DISCUSSION ET CONCLUSION

Comme signalé en introduction le thallium est un métal qui a fait l'objet de peu d'études au plan agronomique : l'UTAB Database, la base de donnée la plus vaste en matière de prélèvements d'éléments traces par les plantes et qui recense

1 200 périodiques, ne cite en effet que 0,3 % d'articles consacrés à Tl (Nellessen et Fletcher, 1993). Il existe donc un manque d'information important dans ce domaine pour lequel de nombreux points devraient être approfondis compte tenu des risques éventuels pour l'environnement liés à la dissémination de ce métal.

En fait, le risque de subir un empoisonnement aigu au thallium causé par une exposition directe à cet élément, est très peu important, seules les personnes manipulant ce métal en raison de leur profession devant être vigilantes. En revanche, le risque d'un empoisonnement chronique à faibles doses, par un prélèvement involontaire de Tl, à partir de nourriture, d'eau, ou de poussières contaminées n'est pas exclu (Sobott, 1993). L'homme et les animaux peuvent être intoxiqués en ingérant des plantes contenant des concentrations en Tl élevées et qui ne présentent pourtant pas de symptômes de phytotoxicité.

On pourra regretter dans ces conditions, l'absence, dans la plupart des pays, d'un référentiel comportant des données sur les teneurs totales du sol en Tl d'origine pédogéochimique et anthropique. Pourtant, en échantillonnant des sols par type de roche mère, type de formation pédologique et type d'utilisation, les pédologues, en collaboration avec les géologues, sont à même d'établir ce type de référentiels. Seules l'Allemagne (Labo, 1994) et la Suisse (Meyer, 1991) en ont ébauché un, alors qu'en France les données sont encore relativement rares (Tremel et al, 1997).

De même, les sources de pollution sont insuffisamment identifiées et les risques pour la chaîne alimentaire encore peu précisés. Il en résulte que l'élaboration d'une réglementation concernant le thallium dans l'industrie ou l'agriculture, en est encore au stade de l'ébauche.

Outre la mise en place d'un référentiel à l'échelle de l'ensemble du territoire, des études systématiques de cas correspondant à des situations de contamination probablement aiguë en Tl seraient également à mener, de manière concertée, par des industriels et des agronomes, dans les sols avoisinant d'anciennes mines ou usines utilisant encore des procédés potentiellement polluants en Tl (par exemple usines employant des matières premières à forte teneur en Tl, et dont les systèmes de filtration des rejets aqueux ou atmosphériques ne sont pas suffisamment efficaces). Dans le cas de tels sites reconnus comme effectivement pollués, il faudrait en outre évaluer les concentrations en métal des plantes cultivées du secteur, et notamment préciser la fraction de Tl des feuilles provenant des retombées de pous-

sières (Jovic, 1993) afin de connaître la contribution de l'atmosphère à la contamination

Enfin et à notre connaissance, peu ou pas d'études de flux et de bilan du thallium ont été réalisées, par exemple à l'échelle de la parcelle, en particulier dans les zones de pollution diffuse. C'est ainsi que l'impact des pratiques agricoles telles que la fertilisation potassique et phosphatée sur la concentration en Tl des sols est encore très peu connu (Jovic, 1993).

Un important effort dans l'amélioration de la connaissance concernant le thallium dans les sols, et notamment dans les sols agricoles, reste donc à accomplir.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier de l'Ademe (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), Département agriculture et alimentation, Angers (contrat n°4.75.0016, responsable I Feix). Les auteurs adressent également leurs remerciements à C Juste pour ses commentaires.

RÉFÉRENCES

- Adriano DC (1986) *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag, New York
- Baize D (1997) *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. Programme ASPITET*. Inra Éditions, Paris (sous presse)
- Bambauer HU, Schäfer H (1984) Des Mineralbestand eines Thalliumhaltigen Reingasstaubes aus der Zementproduktion. *Fortschr Miner* 62, 33-50
- Canadian Council of Ministers of the environment (1991) *Interim Canadian Environmental Quality Criteria for Environmental Sites*. Winnipeg, MA
- Crössmann G (1984) Thallium-eine neue Umweltkontaminante? *Angew Bot* 58, 3-10
- Dai-Xing Z, Ding-Nan L (1985) Chronic thallium poisoning in a rural area of Guizhou Province, China. *J Environ Health* 48, 14-18
- De Ruck A (1989) Bepaling van Thallium in Milieumonsters. Thèse de doctorat. Rijksuniversiteit Gent, Instituut voor Nucleaire Wetenschappen, Gent
- Edwards R, Lepp NW, Jones KC (1995) Other less abundant elements of potential environment significance. In: *Heavy Metals in Soils* (BJ Alloway, ed), second edition, Blackie Academic & Professional, Londres, 306-352.
- Ewers U (1988) Environmental exposure to thallium. *Sci Total Envir* 71, 285-292
- Furtmann K (1989) *Sequentielle Extraktion von Thallium aus Boden*. Diplomarbeit, Münster
- Gemeinsames Amtsblatt des Landes Baden-Württemberg (1993) Dritte Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten anorganischer Schadstoffe IM Boden (VwV Anorganische Schadstoffe) vom 24 August 1993, Az: 44-8810.30-1/46, GABI, vom 29 September 1993 30, 1029-1036
- Gomez A, Solda P, Lambrot C, Wilbert J, Juste C (1992) Bilan des éléments traces métalliques transférés dans un sol sableux après 16 années d'apports continus et connus de boues de station d'épuration et de fumier de ferme en monoculture irriguée de maïs. Convention de recherche n° 89-256, ministère de l'Environnement, Paris
- Heinrichs H, Mayer R (1977) Distribution and cycling of the major trace elements in two European forest ecosystems. *J Environ Qual* 6, 401-407.
- Heinrichs H, Schulz-Dobrick B, Wedepohl KH (1980) Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn and Rb. *Geochim Cosmochim Acta* 44, 1519-1533
- Hofer GF, Aichberger K, Hochmair US (1990) Thalliumgehalte landwirtschaftlich genutzter Böden Oberösterreichs. *Bodenkultur* 41, 187-193
- Jovic V (1993) Thallium in rocks, soils and plants: past progress and future needs. *N Jb Miner Abh* 166, 43-52
- Kabata-Pendias A, Pendias H (1992) *Trace Elements in Soils and Plants*. 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL
- Kloke A, Eikmann T (1991) Nutzungs- und schutzbezogene Orientierungsdaten für Schad-Stoffe in Böden. *Mitteilungen des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA)*. Sonderdruck aus Heft 1/1991
- Kompa R, Zins R (1990) *Bericht über Schwermetalluntersuchungen IM Raum Meggen/Maumke, Lennestadt, TÜV Rheinland*. Institut für Energietechnik und Umweltschutz
- Labo (Bund- Länder- Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) (1994) *Hintergrund- und Referenzwerte für Boden*. Bericht der ad-hoc AG «Referenz- bzw. Hintergrundwerte für Böden» des Labo-Arbeitskreis IV «Bodenbelastung», Juli 1994, Berlin
- Lehn H, Schoer J (1985) Thallium transfer from soils to plants : relations between chemical forms and plant uptake. In : *Heavy Metals in the Environment* (Lekkas TD, ed), Intern Conf, Athens, vol II, CEP Consultants Ltd, Édimbourg, 286-288
- Lehn H, Schoer J (1987) Thallium-Transfer von Böden in Pflanzen. Korrelation zwischen chemischer Form und Pflanzenaufnahme. *Plant Soil* 97, 253-265
- Logan PG (1985) Thallium uptake and transport in higher plants. Thèse de doctorat, département de biologie, Liverpool Polytechnic, Liverpool

- Maisenbacher P (1991) Schwermetallaufnahme durch Ackerpflanzen in verschiedenen höher belasteten Gebieten Baden-Württembergs auf neutralen bis schwach alkanischen Böden. Dissertation, Fakultät für Bio- und Geowissenschaften, Universität Fridericiana, Karlsruhe
- Merian E (1991) *Metals and their Compounds in the Environment, Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. VCH, Weinheim
- Mermut A R, Jain J C, Song L, Kerrich R, Kozak L, Jana S (1996) Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada. *J Environ Qual* 25, 845-853
- Meyer K (1991) *État actuel des recherches et sélection de résultats sur la charge en substances polluantes des sols*. Atlantis, Umweltberatung, Siedlungsplanung und Architektur AG, Wallisellen, Liebfeld-Berne, Suisse
- Michigan Dept of Natural Resources (1993a) *Act 307 type B cleanup criteria and acceptable method detection limits for groundwater and soil*. Lansing, MI, July 16
- Michigan Dept. of Natural Resources (1993b) *Generic remedial action plans using industrial site risk assessment cleanup criteria*. Lansing, MI, sept 23
- Mulkey JP, Oehme FW (1993) A review of thallium toxicity. *Vet Human Toxicol* 35, 445-453
- Nellessen JE, Fletcher JS (1993) Assessment of published literature on the uptake, accumulation, and translocation of heavy metals by vascular plants. *Chemosph* 27, 1669-1680
- Nicolini P (1970) *Géologie des concentrations minérales stratiformes*. Gauthier-Villars, Paris
- Nriagu JO, Pacyna JM (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace elements. *Nature* 333, 134-139
- Osol (Ordonnance sur les polluants du sol) (1986) Conseil fédéral suisse, SR 814.12, 9 juin 1986
- Pieper B, Austenfeld FA (1985) Phytotoxizität von thallium (Tl) in Hydrokultur. Teil 2: Einfluss von Tl(III) auf das Wachstum und die Schwermetallgehalte von Erbsen- und Ackerbohnenpflanzen. *Z Pflanz Bodenk* 148, 83-91
- Prüess A (1992) *Vorsorgewerte und Prüfwerte für mobile und mobilisierbare, potentiell ökotoxische Spurenelemente in Böden*. Verlag Ulrich E Grauer, Wendlingen
- Rasecke S (1991) *Gehalte und Bindungsformen von Tl in geogen und anthropogen belasteten Böden des Sauerlandes und Teutoburger Waldes*. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Institut für Geographie
- Sager M (1986) *Spurenanalytik des Thalliums*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Schoer J (1984) Thallium. In : *The Handbook of Environmental Chemistry* (Hutzinger O, ed), vol. 3, part C: Anthropogenic compounds. Springer-Verlag, Berlin, 143-214
- Schoer J, Nagel U (1980) Thallium in Pflanzen und Böden. *Naturwissenschaften* 67, 261-262
- Shaw DM (1952) The geochemistry of thallium. *Geochim Cosmochim Acta* 2, 118-154
- Smith IO, Carson BL (1977) *Trace Elements in the Environment, vol 1, Thallium*. Ann Arbor Science Publ. Inc., Ann Arbor, MI
- Sobott RJG (1993) Environmental aspects of thallium. *N Jb Miner Abh* 166, 1 77-81
- Tremel A (1996) Transfert du thallium du sol vers la plante : caractérisation du risque dans les agrosystèmes. Thèse de doctorat, INPL Nancy
- Tremel A, Masson P, Sterckeman T, Baize D, Mench M (1997) Thallium in French agrosystems. I. Thallium contents in arable soils. *Environ Pollut* 95, 293-302
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure) (1992) Maximale Immissions-Werte für Thallium zum Schutz des landwirtschaftlichen Nutztiers. *VDI-Richtlinien* 2310, Blatt 29
- Vedy JC, Clement JP (1994) Atteintes et protection qualitatives des sols suisses. *Étude Gestion des Sols* 1, 35-43
- Virol MP (1992) Mise en solution et dosage par spectrométrie d'absorption atomique en électrothermie du thallium contenu dans des échantillons du monde vivant. Rapport de stage, Institut universitaire de technologie de Poitiers
- Wenqi Q, Yalei C, Jieshan C (1992) Indium and Thallium background contents in soils in China. *Intern. J. Environ. Stud.* 40, 311-315
- Wetzel H (1991) *Extrahierbares Thallium in unterschiedlich belasteten Böden*. Diplomarbeit, Universität Hohenheim, Institut für Bodenkunde und Standortslehre
- Woolhouse HW (1983) Toxicity and tolerance in the responses of plants to metals. In : *Encyclopedia of Plant Physiology* (Lange OL, Nobel PS, Osmond CCB, Ziegler H, eds), 12C: Physiological Plant Ecology, Springer-Verlag, Berlin, 215-220
- Zartner-Nyilas G (1987) *Thallium*. Bund-Länder-Arbeitskreis Umweltchemikalien, Baden-Württemberg, Karlsruhe
- Zartner-Nyilas G, Valentin H, Schaller KH, Schiele R (1983) *Thallium-ökologische, umwelt-medizinische und industrielle Bedeutung*. Agrar- und Umweltforschung in Baden-Württemberg, Band 3, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart
- Zitko V (1975) Toxicity and pollution potential of Thallium. *Sci Total Envir* 4, 185-192