



Transfert du thallium du sol vers la plante : caractérisation du risque dans les agrosystèmes

Anne Tremel

► To cite this version:

Anne Tremel. Transfert du thallium du sol vers la plante : caractérisation du risque dans les agrosystèmes. Agronomie. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL113N . tel-01776387

HAL Id: tel-01776387

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776387>

Submitted on 24 Apr 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

ACADEMIE DE NANCY-METZ
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL.

Spécialité Sciences Agronomiques

par Anne TREMEL

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

TRANSFERT DU THALLIUM DU SOL VERS LA PLANTE

Caractérisation du risque dans les agrosystèmes

Soutenue le 18 octobre 1996 à l'INPL devant le jury composé de :

Denis BAIZE	Directeur de Recherches, INRA, Orléans	Rapporteur
Hermann CLIJSTERS	Professeur, Université du Limbourg, Hasselt	Rapporteur
Serge DERUELLE	Professeur, Université P. et M. Curie, Paris	Examineur
Isabelle FEIX	Ingénieur, Ademe, Angers	Examineur
Alain GOMEZ	Ingénieur de Recherche, INRA, Bordeaux	Examineur
Michel MENCH	Chargé de Recherches, INRA, Bordeaux	Examineur
Jean-Louis MOREL	Professeur, ENSAIA, Nancy	Président

Quand nous faisons une théorie générale dans nos sciences, la seule chose dont nous soyons certains, c'est que ces théories sont fausses, absolument parlant. Elles ne sont que des vérités partielles et provisoires qui nous sont nécessaires, comme des degrés sur lesquels nous nous reposons, pour avancer dans l'investigation ; elles ne représentent que l'état actuel de nos connaissances et, par conséquent, elles devront se modifier avec l'accroissement de la science, et d'autant plus souvent que les sciences sont moins avancées dans leur évolution.

Claude Bernard

Introduction à l'étude de la médecine expérimentale.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Unité d'Agronomie de l'INRA de Bordeaux. Je remercie M. Pierre Chassin, son directeur, de m'avoir accueillie dans ce laboratoire.

Je souhaiterais tout d'abord remercier les personnes qui se sont impliquées quotidiennement dans ce travail de thèse, et plus particulièrement :

J'exprime ma reconnaissance à M. Michel Mench (Chargé de Recherche, INRA) pour avoir encadré cette thèse. Un grand merci bien sûr pour tous les conseils qu'il m'a prodigués, d'ordre scientifique ou technique, mais aussi pour sa disponibilité à mon égard, sa patience et son implication dans cette thèse. Je lui dois également une meilleure connaissance de la communauté scientifique et des professions liées à l'environnement.

Ces recherches n'auraient pas pu aboutir sans l'aide précieuse de M. Pierre Masson (Ingénieur, INRA) qui a bien voulu consacrer du temps à la mise au point du dosage du thallium et qui a mis son savoir faire au service des nombreuses analyses de matrices environnementales.

Je remercie vivement Mlle Véronique Sicre qui m'a aidée dans la préparation des échantillons. Son bon sens et à sa minutie m'ont été précieux.

J'exprime ma reconnaissance à M. Guy Bordessoules (Technicien, INRA) d'avoir mis à ma disposition son savoir faire et sa minutie pour la réalisation des bougies poreuses, de l'irrigation et pour nos balades par tous les temps sur le terrain en Dordogne et dans le Gard.

Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail. Je tiens à remercier M. Jean-Louis Morel (Professeur, ENSAIA-INPL) d'avoir accepté de diriger ces recherches et de présider le jury. Je le remercie aussi pour ses conseils, en particulier pour la rédaction du mémoire. J'exprime toute ma reconnaissance à M. Denis Baize (Directeur de Recherches, INRA) pour son aide en pédologie, pour la précision et la rigueur de ses conseils, en particulier lors de la rédaction d'articles. Je le remercie aussi de sa disponibilité à mon égard et de m'avoir fait parvenir de nombreux échantillons de sols et de végétaux. Je suis heureuse d'associer à mon travail M. Hermann Clijsters (Professeur, Université du Limburg, Belgique), qui m'a accueillie dans son laboratoire de Botanique pendant deux mois. Je le remercie pour sa gentillesse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Ces recherches n'auraient pas pu aboutir

sans le soutien financier de l'Ademe, département Agriculture et Alimentation, et je remercie Isabelle Feix (Ingénieur, Ademe) pour le suivi régulier du déroulement de la thèse. J'exprime ma gratitude à M. Alain Gomez (Ingénieur, INRA) pour ses conseils lors de la réalisation des protocoles expérimentaux et pour m'avoir donné l'opportunité de passer deux semaines dans le laboratoire de la LUFA à Münster, et d'assister à deux réunions ISO. Je n'oublie pas également de souligner l'antériorité de son expertise sur le thallium. Je remercie M. Serge Déruelle (Professeur, CNRS-Université de Pierre et Marie Curie) d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance à M. Gerd Crössmann (Directeur de la LUFA, Münster, Allemagne) de m'avoir accueillie dans son laboratoire pendant deux semaines et d'avoir mis à ma disposition tous les documents de la LUFA concernant les études sur le thallium depuis 15 ans. Je le remercie pour sa gentillesse et pour nos discussions fructueuses.

Je suis aussi redevable à MM. Jaco Vangronsveld et Roland Valcke (Professeurs à l'Université du Limburg, Belgique) pour leur aide scientifique et technique dans le domaine de la physiologie végétale. La partie III de la thèse a été en grande partie réalisée au Limburgs Universitair Centrum, dans le laboratoire de Botanique, avec leur collaboration.

Merci à M. Olivier Donard (Professeur, CNRS-Université de Bordeaux I) de m'avoir ouvert son laboratoire de Photochimie et Photophysique et à M. Hervé Garraud (thésard) d'avoir consacré du temps au dosage de thallium à l'ICP-MS. Je remercie M. Michel Hardy (Ingénieur, INRA) pour les analyses minéralogiques des argiles.

Je souhaite associer les nombreuses personnes qui ont participé à la collecte des échantillons de sol : T. Sterckeman (INRA, Arras), M. Baudrez (Chambre d'Agriculture, Moulin), D. Bezier (CA de Laval), B. Druguet (ITCF d'Etoile), F. Fénéon (CA d'Aix en Provence), J.J. Frémy (ITCF d'Estrées-Mons), L. Igier (ITCF de Troyes), J. Morin (CA de Caen), C. Picaud (ITCF de Confrançon), P. Perroy (ITCF de Rouillé), J. Ravail (ITCF de Bergerac), R. Russier (CA d'Alès), J. Simon (CA d'Auxerre), P. Six (CA de Lille), S. Valle (CA de Dijon), CA de Carcassonne, ITCF de Bayeux, ITCF d'Albi, ITCF de Bignan.

Enfin un grand merci à tous ceux qui m'ont entourée tous les jours au laboratoire, qui m'ont conseillée par leur expérience, aidée en cas de « coup de bourre », et qui, tout simplement par leur bonne humeur ou leur gentillesse m'ont fait passer trois années agréables et enrichissantes en leur compagnie. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sympathie.

Une mention spéciale à ceux qui successivement ont partagé mon bureau : je remercie Brigitte, Alain et Vony pour leur gentillesse, Arnaud et Fred pour m'avoir fait souvent pleurer (de rire) et Eric pour sa patience face au désordre régnant sur mon bureau.

Je remercie vivement Roland, Christian, Guy et Jean-Claude d'avoir eu le courage de s'occuper de mes végétaux le week-end, quand moi je ne l'avais pas.

Et bien sûr je n'oublie pas tous les autres, Céline pour sa gentillesse, son humour et son soutien, et Alain, André, Barbara, Begona, Bernadette, Bernard, Canari Rozzeu, Christian, Christian, Daniel, Ghislaine, Jacques, Jean, Jean-Marie, Jeannot, Jean-Pierre, Jolanda, Laurence, Monique, Nicole, Popaul, Rose-Marie, Sophie, Stéphane, Sylvain, Sylvie, Valérie et Vivie.

SOMMAIRE

Transfert du thallium du sol vers la plante : caractérisation du risque dans les agrosystèmes

RESUME & ABSTRACT	10
LISTE DES ILLUSTRATIONS	13
ABREVIATIONS	18
NOTES SUR LES TERMES EMPLOYES	20

INTRODUCTION GENERALE	21
------------------------------	-----------

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE : le thallium dans les agrosystèmes : concentrations dans le milieu et effets sur les organismes vivants	23
--	-----------

1. Le Tl dans les milieux abiotiques	24
1.1. Le Tl dans les roches et les minéraux	26
1.2. Le Tl dans les sols agricoles	27
1.3. Le Tl dans les eaux et l'air	36
2. Le Tl dans les milieux biotiques	38
2.1. Le Tl chez les micro-organismes	38
2.2. Le Tl chez les végétaux	38
2.3. Le Tl chez l'homme et les animaux	47
3. Les manques de connaissance sur le Tl dans le système sol-plante	52

1° PARTIE : concentration en Tl dans les sols et les végétaux de quelques agrosystèmes français	55
--	-----------

I.1. Introduction	55
--------------------------	-----------

I.2. Matériels et méthodes	55
-----------------------------------	-----------

I.2.1. Echantillonnage des sols et des végétaux	55
---	----

I.2.2. Préparation des échantillons de sols et de végétaux pour le dosage de Tl	58
---	----

I.2.3. Mise en solution des sols et des végétaux pour le dosage de Tl	59
---	----

I.2.4. Dosage du Tl dans les sols et les végétaux	60
---	----

I.2.5. Contrôle de la qualité de l'analyse du Tl	61
--	----

I.2.6. Autres analyses sur les échantillons de sol et de végétaux	63
---	----

I.2.7. Méthodes d'étude de l'origine du Tl des sols	63
---	----

I.2.8. Analyses statistiques	63
------------------------------	----

I.3. Résultats et discussion : les teneurs totales en Tl dans l'horizon supérieur des sols collectés	65
---	-----------

I.3.1. Qualité de l'analyse du Tl dans les sols	65
---	----

I.3.2. Distribution des concentrations en Tl dans les 244 sols collectés	68
--	----

I.3.3. Origine des fortes concentrations	70
--	----

I.3.4. Etude du déterminisme des concentrations en Tl dans une sous-population représentative pour la distribution du Tl	78
--	----

I.3.5. Comparaison de la distribution des concentrations en Tl avec celles en autres éléments en traces dans la même sous-population	86
--	----

I.3.6. <u>Synthèse</u>	87
------------------------	----

I.4. Résultats et discussion : les teneurs en Tl dans les plantes récoltées au champ	88
---	-----------

I.4.1 Qualité de l'analyse du Tl dans les végétaux	88
--	----

I.4.2. Transfert du Tl du sol vers les parties aériennes de quelques espèces végétales	89
--	----

I.4.3. Transfert du Tl du sol vers les grains de blé et de colza dans des sites variés de la bordure du Morvan	91
--	----

I.4.4. <u>Synthèse</u>	99
------------------------	----

2° PARTIE : Etude de facteurs contrôlant le transfert du Tl du sol vers la plante

101

II.1. Introduction 101**II.2. Matériels et méthodes** 103

II.2.1. Cultures de végétaux en vases de végétation sous serre 103

II.2.2. Cultures de maïs et de colza en hydroponie, en chambre climatisée (essai 2) 107

II.2.3. Etude de la solution de sol (essai 2) 107

II.2.4. Analyse minéralogique des argiles granulométriques (essai 2) 108

II.2.5. Extractions chimiques sélectives (essai 2) 108

II.2.6. Analyses statistiques 110

II.3. Résultats et discussion : facteurs liés à la plante : prélèvement et répartition du Tl chez 11 espèces végétales, à partir d'un sol contenant une teneur moyenne en Tl 111

II.3.1. Classification des espèces et des organes par rapport au prélèvement de Tl 111

II.3.2. Comparaison des répartitions relatives du K et du Tl dans les organes des végétaux 115

II.3.3. *Synthèse* 118**II.4. Résultats et discussion : facteurs liés au sol : transfert de Tl de 5 sols à fortes concentrations en Tl vers les parties aériennes du colza et du maïs** 119

II.4.1. Résultats concernant les végétaux, et discussion 119

II.4.2. Comparaison des transferts de Tl chez des plantes en présence ou en absence de sol 132

II.4.3. Etude des solutions de sol 135

II.4.4. Extractions chimiques 138

II.4.5. *Synthèse* 147**II.5. Conclusion** 148

3°PARTIE : Effets du TI sur quelques aspects de la physiologie du maïs et du colza	149
III.1. Introduction	149
III.2. Matériels et méthodes	150
III.2.1. Cultures de végétaux en hydroponie, en chambre climatisée	150
III.2.2. Paramètres mesurés	152
III.2.3. Mesure de l'absorption nette de CO ₂ par les plantules	152
III.2.4. Mesure de la résistance stomatique	153
III.2.5. Extraction et dosage des pigments chlorophylliens	153
III.2.6. Fluorescence de la chlorophylle <i>a</i>	153
III.2.7. Analyse du TI et des autres éléments dans les végétaux	155
III.3. Résultats et discussion : effets du TI sur des plantules âgées de 17-18-19 jours	156
III.3.1. Symptômes visuels de phytotoxicité	156
III.3.2. Biomasse	160
III.3.3. Concentrations en TI et minéralomasses des plantules	161
III.3.4. Concentrations en autres éléments	164
III.3.5. Teneurs en pigments chlorophylliens des F4 du maïs	168
III.3.6. Effets du TI sur les échanges gazeux chez le maïs et le colza	170
III.3.7. Fluorescence de la chlorophylle <i>a</i>	173
III.3.8. Conclusions sur les mécanismes de phytotoxicité du TI	181
III.4. Résultats et discussion : effets du TI sur des plantules au cours de leur croissance	182
III.4.1. Biomasse des plantules	182
III.4.2. Concentration en TI dans les parties aériennes	184
III.4.3. Teneur en eau des parties aériennes des plantules	186
III.4.4. Teneur en pigments chlorophylliens chez le colza âgé de 55 jours	175
III.4.5. Fluorescence de la chlorophylle <i>a</i>	187
III.5. Résultats et discussion : effets du TI à faibles doses	189

CONCLUSION GENERALE	193
----------------------------	-----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	198
------------------------------------	-----

ANNEXES	209
----------------	-----

Annexe 1 : Correspondance entre le nom latin et le nom vulgaire des végétaux cités	209
---	-----

Annexe 2 : Informations concernant les sols collectés dans la partie I	210
---	-----

RESUME

Le thallium (Tl) est un métal trace toxique pour l'homme et qui peut contaminer la chaîne alimentaire. L'objectif de ce travail a été d'acquérir des connaissances sur la probabilité et les conséquences du transfert de Tl vers la plante, afin de caractériser le risque pour les agrosystèmes.

Des échantillons d'horizons supérieurs de 244 sols agricoles (47 départements métropolitains) ont été analysés (concentrations en Tl et propriétés physiques et chimiques). La valeur médiane des teneurs en Tl est $0,29 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$ et le 1^o et le 9^o décile sont 0,13 et $1,54 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$ respectivement. De fortes concentrations d'origine pédo-géochimique, jusqu'à $55 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$, ont été observées, dans des zones de contact entre un socle cristallin (Morvan, Cévennes) et la couverture sédimentaire (« aire des métallotectes »). Aucune pollution anthropique en Tl n'a pu être détectée parmi les 40 échantillons prélevés à proximité d'activités potentiellement contaminantes en Tl. La probabilité de constater une concentration élevée en Tl dans un sol augmenterait avec sa teneur en Mn, en argile et en limon, et si la roche mère contient des sulfures ou est granitique. L'étude de la spéciation du Tl de 5 sols, à concentration élevée en Tl d'origine pédo-géochimique, a été conduite par des extractions chimiques sélectives et l'étude des solutions de sol à l'aide de bougies poreuses placées dans des vases. Le Tl est en majorité (de l'ordre de 98 %) lié à la phase solide, quelques pour-cent sont adsorbés sur le complexe d'échange, et un millième à un centième de pour-cent est sous forme soluble. Il est associé aux oxydes de Mn (et peut être de Fe) cristallisés à courte distance dans 4 sols (3-23 %), et aux oxydes de Mn bien cristallisés dans le dernier sol (76 %). Il serait également présent dans l'espace interfoliaire des illites.

Des études au champ et en vases de végétation placés en serre ont montré la variabilité du prélèvement et de l'accumulation de Tl selon les espèces végétales et les organes. Le colza et, dans une moindre mesure, le navet et le chou accumulent le Tl en grande quantité dans les parties aériennes (jusqu'à $20 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$). Les autres espèces (carotte, haricot, aubergine, pomme de terre, ray-grass, blé...) absorbent le Tl dans des proportions moins élevées, et le stockent dans les racines. Les grains de céréales (blé, maïs) contiennent de faibles concentrations en Tl ($< 0,004 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$). Les graines de colza contiennent des teneurs élevées en Tl (jusqu'à $30 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$). Les fourrages à base de feuilles de *Brassicaceae* ou

de graines de colza et le chou pour l'homme constituent les principaux intrants de Tl dans la chaîne alimentaire.

L'étude des concentrations en Tl des parties aériennes de maïs et de colza, cultivés en vases de végétation sur 5 sols, couplée à celle des caractéristiques des sols, nous a renseigné sur les facteurs liés au sol qui contrôlent le prélèvement de Tl. Le colza (coefficient de répartition parties aériennes-sol : 1-3) absorbe le Tl très rapidement par rapport au maïs (coefficient de répartition : 0,01-0,02). Les teneurs en Tl des parties aériennes de colza sont d'autant plus élevées que les argiles granulométriques, les oxydes de Mn cristallisés à courte distance et les minéraux argileux riches en potassium sont en quantités importantes. La concentration en Tl des parties aériennes de maïs est proportionnelle à la fraction de Tl échangeable.

Une culture hydroponique de maïs et de colza, avec des concentrations de 0,001 mg Tl.l⁻¹ à 1 mg Tl.l⁻¹, a montré qu'un des premiers effets du Tl sur la physiologie était la diminution de l'assimilation du CO₂ et la perturbation de l'équilibre entre les nutriments (les concentrations en P des racines et en K de la plante entière diminuent). Chez le maïs, ces phénomènes sont visibles dès 0,005 mg Tl.l⁻¹ en solution, soit 0,2 mg Tl.kg⁻¹ MS dans les parties aériennes, concentration observable au champ. La biomasse, la densité de chlorophylle, la résistance stomatique et la fluorescence de la chlorophylle *a* sont perturbées pour des concentrations plus élevées.

En conclusion, le transfert du Tl du sol vers les plantes peut être important dans certaines régions (aire des métallotectes) et pour certaines espèces (colza). L'effet phytotoxique du Tl pourrait se manifester dans ces zones sur certaines espèces végétales (maïs), sans diminution de biomasse. La qualité des récoltes (tourteaux de graines de colza) pourrait être affectée et constituer un risque réel pour la chaîne alimentaire.

Mots-clés : élément trace, métal trace, concentration de fond, phytodisponibilité, chaîne alimentaire, phytotoxicité, photosynthèse, colza, maïs; *Brassica napus*, *Zea mays*, extractions sélectives, solution de sol, assimilation de CO₂, fluorescence de la chlorophylle *a*.

ABSTRACT

Thallium (Tl) is a toxic trace metal that could contaminate the food chain. The aim of this study was to gain knowledge on probability and consequences of Tl transfer from soil to plant, to characterize the risks in agrosystems.

Tl concentration of 244 topsoil samples had a 0.29 mg Tl.kg⁻¹ DW median value, a 0.13 mg Tl.kg⁻¹ DW and a 1.54 mg Tl.kg⁻¹ DW 1st and 9th decile values. Very high pedogeochemical contents were found (up to 55 mg Tl.kg⁻¹ DW) but none could be attributed to anthropogenic pollution. Mn, clay and silt contents increased the probability of finding a high Tl concentration. In 5 samples, about 98 % of the soil Tl was bound to the solid phase, a few percent Tl were adsorbed on the exchange complex and 10⁻⁵-10⁻⁴ was soluble. It is bound to amorphous Mn oxides (3-23 %) for 4 samples and to crystallised Mn oxides in one case.

Rape, turnip and cabbage shoots and rape seeds could accumulate Tl. Wheat and maize seeds contained only trace of Tl. Rape took up Tl more rapidly than maize. Tl concentration in shoots increased with clay, amorphous Mn oxides and K clay minerals contents (rape) and with exchangeable Tl (maize).

One of the first effects of Tl on plant physiology was the decrease in CO₂ assimilation and disturbance in K and P nutrition (as soon as 0.2 mg Tl.kg⁻¹ DW in maize shoots).

In conclusion, Tl transfer from soil to plant could be considerable in some regions for some plant species (*e.g.* rape). Tl could have a phytotoxic effect in these areas, *e.g.* on maize, without a decrease in biomass. Crop quality (*e.g.* rape cattle cakes) could be affected and be a real risk to the food chain.

Key words : trace element, trace metal, background concentration, plant availability, food chain, phytotoxicity, photosynthesis, rape, maize, *Brassica napus*, *Zea mays*, single step extraction, soil solution, CO₂ assimilation, fluorescence of chlorophyll *a*.

LISTE DES ILLUSTRATIONS

FIGURES

- 1 Position du Tl dans la classification périodique des éléments (p. 25).
- 2 Principaux compartiments où se trouve Tl dans le sol (p. 34).
- 3 Manques de connaissance des flux de Tl dans un agrosystème (p. 53).
- I.1 Localisation des prélèvements de sol et nombre d'échantillons par département (p. 56).
- I.2 Reproductibilité observée en fonction de I, indicateur calculé (p. 67).
- I.3 Distribution des concentrations des 244 sols récoltés (p. 69).
- I.4 Localisation du site « Alès » (p. 74).
- I.5 Métallotectes liés à la paléographie et à la lithologie du Houiller au Crétacé (p. 75).
- I.6 Localisation du site Vault de Lugny et des autres sites de la bordure Nord du Morvan (p. 76).
- I.7 Localisation du site « Coulaures » (p. 77).
- I.8 Composition moyenne des fractions granulométriques (p. 80).
- I.9 Influence de la roche mère (p. 81).
- I.10 Influence de la texture (p. 81).
- I.11 Concentrations en Tl des sols en fonction de leurs concentrations en Pb (p. 83).
- I.12 Relations simples entre la concentration en Tl des sols et d'autres propriétés des sols (p. 84).
- I.13 Concentrations en Tl des graines de colza en fonction du type de sol (p. 93).
- I.14 Coefficients de répartition graines de colza-sol en fonction du type de sol (p. 93).
- I.15 Concentration en Tl des graines de colza en fonction de celle des sols (p. 95).
- I.16 Coefficients de répartition graines de colza-sol en fonction des concentrations en K des sols, dans les terres d'aubues (p. 95).
- I.17 Concentrations en Tl des graines de colza en fonction du pH du sol (p. 97).
- I.18 Concentrations en Tl des graines de colza en fonction de leurs concentrations en Cu (p. 97).
- I.19 Concentrations en Tl des graines de colza en fonction de leurs concentrations en K (p. 97).

- II.1** Bougie poreuse (p. 107).
- II.2** Concentrations en Tl des parties aériennes (essai 1) (p. 113).
- II.3** Concentrations en Tl des racines (essai 1) (p. 113).
- II.4** Concentrations en Tl des organes consommables (essai 1) (p. 113).
- II.5** Biomasse des parties aériennes du maïs sur les 5 sols modèles (essai 2) (p. 121).
- II.6** Biomasse des parties aériennes de colza sur les 5 sols modèles (essai 2) (p. 121).
- II.7** Concentrations en Tl dans les parties aériennes des maïs sur les 5 sols modèles (essai 2) (p. 123).
- II.8** Concentrations en Tl des parties aériennes de colza sur les 5 sols modèles (essai 2) (p. 123).
- II.9** Coefficients de répartition sol-parties aériennes des maïs sur les 5 sols modèles (essai 2) (p. 125).
- II.10** Coefficients de répartition sol-parties aériennes des colzas sur les 5 sols modèles (essai 2) (p. 125).
- II.11** Minéralomasses de Tl dans les parties aériennes de colza sur les 5 sols modèles (essai 2) (p. 126).
- II.12** Minéralomasses de Tl dans les parties aériennes de maïs sur les 5 sols modèles (essai 2) (p. 126).
- II.13** Spectre de DX du sol C ($< 2 \mu\text{m}$) (p. 128).
- II.14** Spectre de DX du sol A1 ($< 2 \mu\text{m}$) (p. 128).
- II.15** Spectre de DX du sol A2 ($< 2 \mu\text{m}$) (p. 129).
- II.16** Spectre de DX du sol Y1 ($< 2 \mu\text{m}$) (p. 129).
- II.17** Spectre de DX du sol Y2 ($< 2 \mu\text{m}$) (p. 130).
- II.18** Transformation du mica en vermiculite (p. 130).
- II.19** Biomasse des parties aériennes de maïs sur sols et en hydroponie (p. 133).
- II.20** Biomasse des parties aériennes de colza sur sols et en hydroponie (p. 133).
- II.21** Concentrations en Tl des parties aériennes de maïs sur sols et en hydroponie (p. 134).
- II.22** Concentrations en Tl des parties aériennes du colza sur sols et en hydroponie (p. 134).
- II.23** Effet de la culture sur la concentration en Tl de la solution de sol en fonction du temps depuis le semis (p. 136).
- II.24** Quantités de Tl échangeable extrait à NH_4NO_3 et KNO_3 (p. 140).
- II.25** Quantités de Tl extrait à l'acide oxalique et à l'oxalate (p. 140).
- II.26** Quantités de Fe extrait à l'acide oxalique et à l'oxalate (p. 141).

- II.27** Quantités de Mn extrait à l'acide oxalique et à l'oxalate (p. 141).
- II.28** Quantités de Tl extrait à $\text{Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$ (p. 144).
- III.1** Allure générale d'une courbe d'induction de fluorescence en fonction du temps (p. 154).
- III.2** Biomasse des F4 des maïs, en fonction de leur concentration en Tl (p. 159).
- III.3** Biomasse d'une surface constante de F4 de maïs, en fonction de leur concentration en Tl (p. 159).
- III.4** Biomasse des parties aériennes de colza, en fonction de leur concentration en Tl (p. 162).
- III.5** Biomasse des racines de colza, en fonction de leur concentration en Tl (p. 162).
- III.6** Concentration en P dans les PA et les R du maïs, en fonction de leur concentration en Tl (p. 165).
- III.7** Concentration en K dans les PA et les R du maïs, en fonction de leur concentration en Tl (p. 165).
- III.8** Concentration en Fe dans les PA du maïs, en fonction de leur concentration en Tl (p. 165).
- III.9** Concentrations en Mg dans les PA et les R du maïs, en fonction de leur concentration en Tl (p. 165).
- III.10** Concentration en Mn des PA et des R du colza, en fonction de leur concentration en Tl (p. 166).
- III.11** Concentration en K des PA et des R du colza, en fonction de leur concentration en Tl (p. 166).
- III.12** Concentration en P dans les PA et les R du colza, en fonction de leur concentration en Tl (p. 166).
- III.13** Chlorophylle totale par unité de surface dans la F4 du maïs, en fonction de la teneur en Tl (p. 168).
- III.14** Chlorophylle totale par unité de masse, dans la F4 du maïs, en fonction de la teneur en Tl (p. 169).
- III.15** Rapport de la chlorophylle a sur la chlorophylle b dans la F4 du maïs, en fonction de la teneur en Tl (p. 169).
- III.16** Résistance stomatique de la face supérieure de la F4 du maïs, en fonction de la teneur en Tl (p. 171).
- III.17** Résistance stomatique de la surface inférieure de la F4 du maïs, en fonction de la teneur

en Tl (p. 171).

- III.18** Absorption nette de CO₂ de la F4, en fonction de la teneur en Tl (série 2) (p. 172).
- III.19** Absorption nette de CO₂ de la F4, en fonction de la teneur en Tl (série 3) (p. 172).
- III.20** Fo chez le maïs en fonction de la concentration en Tl dans la feuille (p. 175).
- III.21** Fv chez le maïs en fonction de la concentration en Tl dans la feuille (p. 175).
- III.22** Fv/Fm chez le maïs en fonction de la concentration en Tl dans la feuille (p. 175).
- III.23** Fm chez le maïs en fonction de la concentration en Tl dans la feuille (p. 176).
- III.24** Courbe d'induction de fluorescence chez le maïs, avec et sans application de Tl (p. 176).
- III.25** Aire chez le maïs en fonction de la concentration en Tl dans la feuille (p. 176).
- III.26** Fo chez le colza en fonction de la concentration en Tl dans les parties aériennes (p. 178).
- III.27** Fv chez le colza en fonction de la concentration en Tl dans les parties aériennes (p. 179).
- III.28** Fv/Fm chez le colza en fonction de la concentration en Tl dans les parties aériennes (p. 179).
- III.29** Fm chez le colza en fonction de la concentration en Tl dans les parties aériennes (p. 179).
- III.30** Aire chez le colza en fonction de la concentration en Tl dans les parties aériennes (p. 180).
- III.31** Courbe d'induction de fluorescence chez le colza, avec et sans application de Tl (p. 180).
- III.32** Biomasse racinaire du maïs en fonction du temps et de la dose de Tl appliquée (p. 183).
- III.33** Biomasse des parties aériennes du maïs en fonction du temps et de la dose de Tl appliquée (p. 183).
- III.34** Biomasse racinaire du colza en fonction du temps et de la dose de Tl appliquée (p. 183).
- III.35** Biomasse des parties aériennes du colza en fonction du temps et de la dose de Tl appliquée (p. 183).
- III.36** Concentration en Tl des parties aériennes de maïs en fonction du temps et de la dose de Tl appliquée (p. 185).
- III.37** Concentration en Tl des parties aériennes de colza en fonction du temps et de la dose de Tl appliquée (p. 185).
- III.38** Teneur en eau des parties aériennes de maïs en fonction de la dose de Tl appliquée

(p. 185).

III.39 Teneur en eau des parties aériennes de colza en fonction de la dose de Tl appliquée
(p. 185).

III.40 Densité de chlorophylle chez le colza de 55 jours (p. 186).

III.41 Fo chez le maïs en fonction de la concentration en Tl dans les parties aériennes (p. 188).

III.42 Fo chez le colza en fonction de la concentration en Tl dans les parties aériennes
(p. 188).

III.43 Fv/Fm chez le maïs en fonction de la concentration en Tl dans les parties aériennes
(p. 188).

III.44 Fv/Fm chez le colza en fonction de la concentration en Tl dans les parties aériennes
(p. 188).

III.45 Densités de chlorophylle dans 3 feuilles de maïs (38 jours) pour 2 doses de Tl en
solution (p. 190).

III.46 Densités de chlorophylle dans la F4 du maïs de 18 jours pour 2 doses de Tl en solution
(p. 190).

III.47 Densités de chlorophylle dans 2 feuilles de colza (38 jours) pour 2 doses de Tl en
solution (p. 190).

A Le thallium dans le système sol-plante (p. 197).

PHOTOS

III.1 Vue générale du dispositif de culture (p. 151).

III.2 Parties aériennes de maïs âgés de 17 jours, sans et avec application de Tl (p. 156).

III.3 Racines de maïs âgés de 17 jours, sans et avec application de Tl (p. 157).

III.4 Parties aériennes de colza de 17 jours, sans et avec application de Tl (p. 157).

III.5 Racines de colzas âgés de 17 jours, sans et avec application de Tl (p. 158).

III.6 F4 de maïs âgés de 17 jours, sans et avec application de Tl (p. 158).

ABREVIATIONS

A1	sol modèle provenant d'Alès (30), échantillonné chez un maraîcher.
A2	sol modèle provenant d'Alès (30), échantillonné dans un champ de céréales.
Ademe	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.
AFNOR	Association Française de NORmalisation.
ATP	adénosine tri-phosphate.
Aub	terres d'aubues (89) ; plateaux calcaires de Basse Bourgogne.
BGA	Bundesgesundheitsamt.
C	sol modèle provenant de Coulaures (24), échantillonné dans une forêt.
Car	terre prélevée sur marnes carixiennes (bordure Nord du Morvan).
CEC	capacité d'échange cationique.
CR	coefficient de répartition plante-sol.
DIN	Deutsche Normung.
DL50	dose létale 50 %.
DO	densité optique.
Dom	terre prélevée sur argiles du Domérien inférieur (bordure Nord du Morvan).
DRIRE	Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement.
DX	diffraction aux rayons X.
E	sol modèle provenant d'Espiet (33).
EDTA	Acide Ethylène Diamine Tetra Acétique.
EPA	Environmental Protection Agency (Etats-Unis).
F4	4 ^o feuille d'une plante.
Fo	fluorescence minimum à l'obscurité.
Fm	fluorescence variable maximum à l'obscurité.
Fv	fluorescence variable.
Gry	terre prélevée sur calcaires du Domérien supérieur (bordure Nord du Morvan).
ICP-AES	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.
ICP-MS	Inductively coupled plasma-mass spectrometry.
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique.
ISO	International Organization for Standardization.
ITCF	Institut technique des Céréales et des Fourrages.

K_m	constante d'équilibre de réaction suivant une cinétique de Michaëlis-Menten.
LOEC	lowest observed effect concentration.
M	mol.l ⁻¹ .
MF	matière fraîche.
MS	matière sèche à 105°C.
M(I)	métal M sous forme monovalente.
N	normalité.
n	nombre d'échantillons ou de répétitions.
NIST	National Institute for Standards and Technology.
NOEC	no observed effect concentration.
OMS	Organisation Mondiale de la Santé.
PA	parties aériennes.
PS	photosystème.
Qa, Qb, PQ	plastoquinones transportant les électrons dans la membrane thylakoïdale.
r	coefficient de corrélation.
R	racines.
SAAET	spectrométrie d'absorption atomique en électrothermie.
Sin	terre prélevée sur calcaire sinémurien (sol marron) (bordure Nord du Morvan).
T_{fm}	instant t où F _m est atteint.
Tl	thallium.
TN	terre prélevée sur calcaire sinémurien (terre noire) (bordure Nord du Morvan).
VDI	Verein Deutscher Ingenieure.
VDLUFA	Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten.
Vol/vol	rapport volume sur volume.
Y1	sol modèle provenant du lieu-dit Vault de Lugny (89) (sol marron, bordure Nord du Morvan).
Y2	sol modèle (terre noire, bordure Nord du Morvan) (89).

Sols et transfert sol-plante :

Les termes employés sont conformes au projet de norme ISO/DIS 11074-1 (1993) sur les termes et définitions relatifs à la protection et la pollution du sol : coefficient de répartition sol-plante, concentration de fond, phytodisponibilité...

Le comité ISO/TC 190 a évité de définir les termes de *contamination* et de *pollution*, mais a souligné l'importance d'identifier le sens de ces mots avant de les utiliser. Nous avons désigné par *contamination* une forte concentration d'une substance indésirable, et par *pollution* une forte concentration d'une même substance d'origine anthropique.

Nous parlons aussi de notion de *concentrations fréquentes*, que nous définissons comme Meyer (1991) comme les concentrations comprises entre le 1° et le 9° décile, qu'elles soient d'origine pédo-géochimique ou anthropique. Nous avons écarté le terme bruit de fond, trop ambigu.

Ecotoxicologie :

L'*exposition chronique* est une exposition qui dure pendant une période d'exposition relativement longue, constituant habituellement une portion significative de l'existence de l'organisme, soit 10 % au moins. L'exposition chronique s'oppose à l'*exposition aiguë* (Keddy *et al.*, 1994).

La *LOEC (lowest observed effect concentration)* est un paramètre de toxicité dont la valeur est égale au niveau le plus faible pour lequel un effet d'un agent est observé (Keddy *et al.*, 1994).

La *NOEC (no observed effect concentration)* est un paramètre de toxicité dont la valeur est égale au niveau le plus élevé d'un agent sans effet observable sur l'organisme testé (Keddy *et al.*, 1994).

INTRODUCTION GENERALE

Le caractère toxique du thallium (Tl) a été reconnu dès sa découverte en 1861. Cependant, dans un premier temps, celui-ci a été sous-estimé et les composés du Tl ont été employés à des fins thérapeutiques, jusque dans les années 40, puis dans les raticides, occasionnant des intoxications graves parmi la population. Malgré cela, l'industrie a utilisé des matières premières contenant des quantités élevées de Tl jusqu'à la fin des années 70, sans précaution vis à vis des rejets dans l'environnement et de leur incidence éventuelle sur l'homme et les écosystèmes. C'est en 1977 qu'ont été constatés pour la première fois les impacts négatifs du Tl sur la biosphère et les problèmes qu'il pouvait engendrer pour la chaîne alimentaire. Le transfert de Tl du sol vers la plante est une des voies d'exposition des végétaux, des animaux et de l'homme au métal.

L'objectif de ce travail a été d'acquérir des connaissances sur le transfert du Tl du sol vers la plante, afin de contribuer à en caractériser le risque dans des agrosystèmes. L'hypothèse originelle que nous émettons est que ce risque n'est pas négligeable dans certains agrosystèmes, *i.e.* que la probabilité de transfert de Tl du sol vers la plante n'est pas nulle et qu'il a des conséquences négatives, soit sur la physiologie de la plante (exposition directe), soit sur la ration alimentaire de l'homme ou des animaux (exposition indirecte). En effet, Ryan (1995) a défini le risque d'un événement comme le produit de sa probabilité par l'importance de ses conséquences. La probabilité de transfert rejoint le concept de phytodisponibilité, qui recouvre l'offre du sol (quantité totale de Tl dans le sol, concentration dans la solution du sol, cinétique d'équilibre réversible entre le Tl lié à la phase solide et le Tl en solution) et l'absorption racinaire. La phytodisponibilité est contrôlée par des facteurs variés, liés à la demande de la plante, aux micro-organismes, aux propriétés du sol, au climat et aux pratiques agricoles. Notre but a été, en s'appuyant sur le modèle d'agrosystèmes français, de rechercher l'existence éventuelle de zones où les concentrations en Tl des sols sont élevées et où certaines espèces cultivées contiennent de fortes teneurs en Tl. Par la suite, nous nous sommes intéressés aux facteurs qui contrôlent le transfert du Tl vers la plante, afin de préciser la probabilité du transfert. Nous avons étudié successivement les facteurs liés à la plante et au sol. Enfin, nous avons testé les effets de doses variées de Tl sur la physiologie de la plante, en particulier de concentrations similaires à celles existant au champ dans la solution de sol, afin d'identifier s'il peut y avoir un effet phytotoxique du Tl dans certains agrosystèmes. Les relations doses-effets chez les animaux et l'homme ont été étudiées depuis longtemps par les toxicologues et ne font pas l'objet de cette thèse. Par contre, nous avons recherché les intrants de Tl d'origine végétale dans la ration alimentaire pour un cas particulier.

Après une synthèse bibliographique, faisant le point sur le Tl dans les agrosystèmes, le travail a comporté trois étapes, avec des systèmes de plus en plus contrôlés, plein champ, serre puis chambre climatisée.

La première étape est l'étude des concentrations en Tl de 244 échantillons de sols prélevés dans différents agrosystèmes en France et des teneurs en Tl de quelques organes végétaux. La majorité des sols a été prélevée dans des zones rurales pour déterminer la concentration de fond en Tl, et 40 ont été échantillonnés dans des zones semi rurales, proches d'activités humaines pouvant polluer en Tl. Le but était d'identifier des régions à fortes concentrations et de déterminer l'origine du Tl (pédo-géochimique ou anthropique). Les facteurs indiquant une forte probabilité d'observer de fortes concentrations ont été recherchés. Des organes de végétaux cultivés sur des parcelles à fortes concentrations en Tl ont été récoltés et le Tl y a été dosé.

La seconde partie est l'étude en serre avec des vases de végétation de facteurs qui contrôlent le transfert du Tl. Les facteurs liés à la plante ont été recherchés en cultivant 11 espèces sur un sol modèle et en dosant le Tl dans les différents organes à maturité. Cette expérimentation nous a en outre permis de calculer les intrants en Tl dans la ration alimentaire par ces végétaux. Les facteurs liés au sol ont été étudiés par la culture de deux espèces modèles, le maïs et le colza, sur 5 sols modèles à forte concentration en Tl. Les concentrations en Tl des parties aériennes ont été comparées aux caractéristiques physico-chimiques des sols, à la spéciation du Tl dans le sol, et aux concentrations en Tl des mêmes espèces cultivées sans sol (hydroponie).

La dernière étape est l'étude en chambre climatisée, en hydroponie, des effets du Tl sur quelques aspects de la physiologie des deux plantes modèles, le maïs et le colza. Les concentrations en Tl des solutions nutritives vont de teneurs similaires à celles observées dans les solutions de sol de la deuxième partie, à des teneurs plus élevées afin d'exacerber les phénomènes de phytotoxicité pour en étudier les mécanismes. La biomasse, la nutrition minérale et l'influence du Tl sur la photosynthèse ont été mesurées.

Enfin, une conclusion générale, faisant la synthèse des résultats obtenus, tente de caractériser le risque de transfert du Tl du sol vers la plante dans les agrosystèmes étudiés, en identifiant le risque (sources de Tl pour la plante ; relations dose de Tl-effets sur les végétaux) et en évaluant l'exposition des organismes (effets phytotoxiques au champ ; intrants dans la chaîne alimentaire).

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Le Tl, de numéro atomique 81, a été découvert en 1861 par le chimiste anglais Crookes, puis purifié par le chimiste français Lamy, l'année suivante (Sobott, 1993). Son caractère toxique pour les animaux et les humains est rapidement identifié, et ses sels, sulfate, nitrate, acétate, sont solubles dans l'eau (Mulkey & Oehme, 1993). Ils ont donc été utilisés comme poisons. La distribution du Tl dans la biosphère, et ses impacts potentiels sont d'un intérêt plus récent. A l'automne 1977 des dégâts importants sur la végétation ont été observés autour de la cimenterie de Lengerich, Westphalie, Allemagne, sans cause identifiée (Landesanstalt für Immissionsschutz, 1980). En 1979, les lapins sauvages du secteur furent frappés d'alopecie. Compte tenu de l'effet dépilatoire du Tl, les teneurs en Tl furent recherchées dans les tissus des animaux sauvages et domestiques, les végétaux, les sols, les matières premières et les rejets de la cimenterie. Des valeurs élevées furent trouvées. L'origine des émissions massives de Tl était l'utilisation de pyrites grillées, contenant des quantités de Tl élevées, pour la fabrication de ciments réfractaires. Les dommages sur la végétation, qui ont attiré l'attention au départ, ne sont plus imputés au Tl mais au dioxyde de soufre (Crössmann, communication personnelle). Malgré tout, cet accident a été le point de départ de l'étude du Tl en Allemagne, avec pour objectifs la protection de la chaîne alimentaire -mettant en jeu des aspects agronomiques, toxicologiques, réglementaires-, et l'acquisition d'un référentiel des teneurs en Tl d'origine anthropique et pédo-géochimique de la biosphère en Allemagne. L'intérêt porté au Tl dans les autres pays est plus restreint (Nellessen & Fletcher, 1993), la Suisse mise à part (Meyer, 1991). En France, à notre connaissance, il n'y a pas de donnée disponible sur le Tl dans les agrosystèmes.

Dans la suite, les concentrations sont exprimées sur la base de la matière sèche, sauf indication contraire.

1. LE Tl DANS LES MILIEUX ABIOTIQUES

La position de Tl dans la classification périodique des éléments, entre Hg et Pb, dans la colonne IIIA, lui confère des propriétés lithophiliques, chalcophiliques, et dans certaines conditions sidérophiliques (Schoer, 1984) (figure 1). Le Tl se trouve sous forme monovalente et trivalente, la forme monovalente étant 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.

Tl(I) est proche des métaux fortement alcalins, en raison de son rayon ionique (tableau 1) et de sa constante d'électronégativité de 2,04 (Shaw, 1952 ; Schoer, 1984).

Tableau 1 :

Rayons ioniques cristallins et hydratés du Tl, du K et du Rb (Logan, 1985).

	rayon cristallin (pm)	rayon hydraté (pm)
K ⁺	133	331
Tl ⁺	144	330
Rb ⁺	148	329

Le comportement géochimique de Tl est donc souvent décrit comme proche de celui de Rb et K (Shaw, 1952). Le Tl est un métal de la classe B (acide “ mou ”), donc capable de former des liaisons avec des centres moléculaires azotés et sulfurés (Woolhouse, 1983).

La présence et le comportement du Tl dans les milieux abiotiques découlent de ses deux principales propriétés chimiques, similitude avec K⁺ sous sa forme monovalente, et tendance à se lier au soufre.

The image shows a standard periodic table of elements. A white arrow points to the element Thallium (Tl), which is located in the 6th period and group 13. Below the main table, there are two rows of elements: the lanthanides (Ce to Lu) and the actinides (Th to Lr). Each element cell contains its atomic number, symbol, name, and relative atomic mass.

81	204,38
2	
8	
18	Tl
32	
18	
3	
$(\text{Xe})4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	

Figure 1

Position du Tl dans la classification périodique des éléments.

1.1. Le Tl dans les roches et les minéraux :

La croûte terrestre contient environ 1 mg Tl.kg^{-1} (Adriano, 1986). Heinrichs *et al.* (1980) l'ont estimée à $0,49 \text{ mg.kg}^{-1}$, Shaw (1952) à $1,3 \text{ mg.kg}^{-1}$, tandis que Mérian (1991) rapporte des concentrations de $0,49 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour la croûte continentale et $0,13 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour la croûte océanique.

Le Tl se trouve en faibles quantités dans les minéraux ; il n'existe donc pas de mines de Tl (de Ruck, 1989). Rares sont les minéraux ayant le Tl comme constituant majeur (16-60 %) ou des concentrations élevées. 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 ($\text{Tl}_2\text{S.2As}_2\text{S}_3.\text{Sb}_2\text{S}_3$), l'hutchinsonite ($\text{PbS}.\text{(Ag,Tl)}_2\text{S.As}_2\text{S}_3$) (Shaw, 1952). Les concentrations les plus élevées en Tl sont trouvées dans les sulfures et les séléniures, où le Tl est fréquemment associé à As, Sb, Cu, Pb, Fe, Au, Zn, Cd, et Hg pour former des minéraux indépendants, ou plus souvent apparaît en tant qu'élément trace dans la galène (PbS), la blende (ZnS) et la pyrite (FeS_2) (Sager, 1992 ; Sobott, 1993). La teneur en Tl est également corrélée avec celle de Ag (Sager, 1986).

Mais la quasi-totalité du Tl de la croûte terrestre est contenue dans les minéraux potassiques (feldspaths et micas en particulier), où Tl^+ remplace K^+ et Rb^+ (Shaw, 1952 ; Smith & Carson, 1977).

Les roches mafiques et ultra mafiques ont généralement des concentrations en Tl plus faibles que les roches magmatiques acides ou intermédiaires. Il y a très peu de données sur les roches métamorphiques (Jovic, 1993) (tableau 2).

Tableau 2 :

Concentrations en Tl de quelques types de roches en mg Tl.kg^{-1} , d'après Heinrichs *et al.* (1980).

type de roche	concentration en Tl
ultra mafiques et mafiques	0,011-0,220
alcalines et intermédiaires	0,025-3,500
gneiss, schistes et granulites	0,082-0,800
roches sédimentaires	0,049-2,540

1.2. Le Tl dans les sols agricoles :

Teneurs totales :

Les concentrations totales en Tl sont difficiles à obtenir, notamment en routine. Il serait donc plus exact de parler de Tl extractible par le réactif utilisé, *i.e.* l'acide nitrique en règle générale. Par commodité nous continuerons à écrire "total".

La répartition des concentrations des éléments traces est rarement normale. Il est donc illusoire de vouloir la caractériser par sa moyenne. Par contre, des approches utilisant les déciles permettent une meilleure perception de la distribution. Malheureusement cette méthode est encore peu utilisée (tableau 3).

Tableau 3 :
Caractéristiques de la distribution des concentrations en Tl dans plusieurs pays en mg Tl.kg⁻¹ de terre fine.

	n	1 ^o décile	médiane	9 ^o 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	
Thüringe, Allemagne ⁽⁶⁾	51		0,460	1,100			
(1) Adriano, 1986	(2) Wenqi <i>et al.</i> , 1992			(3) Hofer <i>et al.</i> , 1990			(4) Logan, 1985
(5) Meyer, 1991	(6) LABO, 1994						

Teneurs élevées en Tl dans les sols :

La valeur la plus élevée recensée aux Etats-Unis est 5 mg Tl.kg⁻¹, sur des veines de blende (Adriano, 1986). A Wiesloch (près d'Heidelberg en Allemagne) près d'une ancienne mine de Pb et Zn, les sols contiennent de 8,8 à 27,8 mg Tl.kg⁻¹, et les substrats directement en contact avec les déchets de la mine de 2,4 à 1130 mg Tl.kg⁻¹ (Schoer & Nagel, 1980). En Chine, des sols de jardin dans une zone contaminée par des scories de mines contiennent de 28,3 à 60,5 mg Tl.kg⁻¹ (Dai-Xing & Ding-Nan, 1985).

Il est souvent délicat de trancher entre une teneur pédo-géochimique et une pollution anthropique. Par exemple, la région de Lennestadt-Meggen (Westphalie, Allemagne) a 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, *e.g.* 300 mg Tl.kg⁻¹ dans la pyrite (Ewers, 1988). L'exploitation de ces minerais a conduit à une dispersion de ces éléments dans les eaux, les sédiments et les sols. Une étude réalisée par l'Agence de l'Energie et de l'Environnement a

détecté des concentrations en Tl élevées dans les eaux (0,1 mg.l⁻¹), dans les sédiments (16-91 mg.kg⁻¹) et dans les sols (jusqu'à 5,2 mg.kg⁻¹ dans l'horizon de surface) (Kompa & Zins, 1990). L'origine de ces fortes teneurs est à la fois géochimique et anthropique. La pyrite extraite à Meggen était ensuite grillée, donnant d'un côté des oxydes et de l'autre du SO₂ qui était utilisé pour fabriquer de l'acide sulfurique à Duisburg, engendrant une pollution anthropique en Tl. Les oxydes étaient ensuite utilisés pour la fabrication de sulfate de Tl à Duisburg, et les déchets contenant encore environ 300-400 mg Tl.kg⁻¹ servaient dans la cimenterie de Lengerich (Nord Rhénanie Westphalie) et de Leimen (Baden-Württemberg) comme source de fer pour fabriquer des ciments réfractaires, conduisant encore une fois à la dispersion de Tl dans l'environnement de façon clairement anthropique (Crössmann, communication personnelle ; Zartner-Nyilas, 1987 ; Ewers, 1988).

Intrants anthropiques :

Peu d'études ont été réalisées à ce jour sur les concentrations en Tl des intrants agricoles et sur les apports annuels qu'ils constituent dans les sols des 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 en retrouve dans le fumier (tableau 4). Par contre, le Tl est peu co-précipité, adsorbé ou retenu dans les stations d'épuration (Sager, 1986). Zartner-Nyilas (1987) rapporte des concentrations de l'ordre de moins de 0,1 à 0,5 g de Tl par tonne de boues de station d'épuration en Allemagne.

Tableau 4 :

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

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

La teneur en Tl de calcaires et de roches salines (e.g. sylvinite, carnallite) varie entre 0,1 et 0,9 mg Tl.kg⁻¹, si bien qu'on peut en trouver dans les engrais potassiques dans le même ordre de grandeur (Sager, 1986). L'analyse de différents sels de potassium montre qu'ils apportent des quantités de Tl dans les agrosystèmes qui sont faibles, mais non négligeables (Zartner-Nyilas, 1987) (tableau 5). Certains engrais phosphatés ont des teneurs en Tl

importantes, jusqu'à 2 mg Tl.kg⁻¹ MS (Mench, communication personnelle). Certaines utilisations sont sous forme de Tl trivalent comme la pyrite industrielle pour les engrais phosphatés et les composés organiques pour les bactéricides et les fongicides (Pieper & Austenfeld, 1985).

Tableau 5 :
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	50	5 10 ⁻⁶	800	4 10 ⁻¹²
potasse	40	3 10 ⁻⁶	1000	3 10 ⁻¹²
Mg-Kainit	12	1 10 ⁻⁵	1000	1 10 ⁻¹¹
K ₂ SO ₄	50	2 10 ⁻⁶	800	1,6 10 ⁻¹²

Les intrants causés par l'activité industrielle sont mieux connus. La fabrication du Tl métallique cause peu d'émission de l'élément dans la biosphère. En effet, dans les pays développés, le Tl et ses composés n'avaient jusqu'à présent que de faibles applications, et une fabrication de 10 à 12 tonnes par an suffisait (Sobott, 1993). Les principaux domaines d'utilisation étaient : médecine (Tl²⁰¹, agent contrastant radioactif pour visualiser les tumeurs et le coeur dans des tests des fonctions myocardiques), métallurgie (alliages avec le Pb, l'Ag, l'Au à bas coefficient de friction, à grande endurance et grande résistance aux acides), électronique (composants), optique (verres spéciaux à index de réfraction élevé), thermomètres à basses températures, chimie organique de synthèse (catalyseur) (Zitko, 1975 ; Adriano, 1986; Mérian, 1991 ; Mulkey & Oehme, 1993). Mais la découverte des composés supra conducteurs à haute température, dans le système Tl-Ca-Ba-Cu-O laisse penser que le Tl sera produit et utilisé en quantités plus élevées dans les années à venir. Il sera alors important de veiller à éviter la pollution de la biosphère par la production du métal et par la fabrication des composants (Sobott, 1993). Les pays développés ont interdit l'usage de Tl₂SO₄, sans goût ni odeur, comme insecticide et raticide (aux Etats-Unis depuis 1972) après des empoisonnements accidentels, criminels et suicidaires (pour l'anecdote, voir *Le Cheval pâle* d'Agatha Christie) (Smith & Carson, 1977). Mais dans de nombreux pays en voie de développement, le Tl est encore utilisé à cette fin, et engendre de nombreux accidents (Mulkey & Oehme, 1993). Par contre, les rejets de Tl en tant que déchets d'autres industries sont plus importants. En effet le Tl, volatil à partir de 174 °C (Sager, 1986), est libéré par de nombreuses industries utilisant des

matières premières en contenant, malgré les précipitateurs électrostatiques ou autres mécanismes de contrôle des émissions, souvent insuffisants. Le Tl est alors adsorbé sur les plus fines particules de poussières, *e.g.* de diamètre de 0,2 à 0,8 μm pour la cimenterie de Lengerich (Ewers, 1988). La cuisson des briques, qui laisse échapper environ 60 % du Tl, a augmenté d'un facteur 5 la concentration en Tl des sols aux alentours de la briqueterie de Göttingen, Allemagne (Sager, 1986). 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 additif, et les briqueteries sont les principales sources de dispersion du Tl dans l'environnement (tableau 6). Les émissions des automobiles y contribueraient également (Mulkey & Oehme, 1993). Selon Sager (1986), la contamination des sols par le Tl serait considérable sur des surfaces utilisées actuellement par l'agriculture, et qui sont établies sur des terrils d'anciennes mines de Pb et Zn. Les rejets sont sous forme aqueuse ou particulaire. Il n'existe pas de données sur les réactions chimiques possibles des composés de Tl émis pendant le transport dans l'atmosphère. Dans ces poussières, les chlorures, bromures, sulfates et oxydes de Tl(I) sont stables, sauf les oxydes qui peuvent réagir avec l'air humide et former de l'hydroxyde de Tl(I) (Sager, 1986). Le Tl émis par la combustion du charbon se trouve essentiellement sous forme de Tl_2O soluble, et est présent en plus grande quantité sur les plus fines particules. Les particules ayant un diamètre inférieur à 1 μm contiennent en effet de 3 à 18 fois plus d'éléments en traces toxiques que celles ayant un diamètre supérieur à 40 μm (Zartner-Nyilas *et al.*, 1983). L'analyse en diffraction X, avec microscope électronique, des cendres volantes issues de la production de ciment, montre que le Tl forme des cristaux mixtes de composition $\text{Tl}(\text{Cl}, \text{Br})$, Cl étant largement majoritaire par rapport à Br, en association avec des sulfates (Bambauer & Schäfer, 1984). Les poussières chargées en Tl retombent rapidement: à Lengerich, en 1986-87, les sols contenant plus de 1 mg Tl.kg^{-1} sont à moins de 1 km de la cimenterie. La répartition est non concentrique autour de l'usine, montrant l'importance de facteurs comme le vent, la topographie, ainsi que le travail du sol. La solubilité de Tl dans ces émissions est de 75 à 100 %, et diminue une fois dans le sol, au fil des années (Crössmann, communication personnelle).

Tableau 6 :
Apports annuels de Tl de quelques intrants d'origine industrielle en kg.an⁻¹.

type d'intrant	flux
fabrication de Zn ⁽¹⁾	48000 (Canada)
combustion de charbon ⁽²⁾	600000 (monde)
vapeurs et poussières ⁽³⁾	300000 (Etats-Unis)
métaux non ferreux ⁽³⁾	600000 (Etats-Unis)
déchets aqueux et solides ⁽³⁾	500000 (Etats-Unis)
combustion des combustibles fossiles, fonderies, cimenteries ⁽⁴⁾	2000000 (monde)
émis dans l'atmosphère en 1983 ⁽⁵⁾	3320000-6950000 (monde)
(1) Zitko (1975)	(2) Schoer (1984)
(5) Nriagu & Pacyna (1988)	(3) Smith & Carson (1977)
	(4) Ewers (1988)

Répartition du Tl dans le profil des sols :

Selon Sager (1986), les propriétés chimiques du Tl le rendraient très mobile spatialement dans les sols et les eaux (pas de précipités difficilement solubles dans sa forme monovalente, comportement de type alcalin, mis à part la précipitation avec un excès de sulfure). Cependant, l'étude de la mobilité spatiale du Tl dans les sols montre qu'elle est faible.

Les pollutions par les cimenteries semblent s'être cantonnées aux couches supérieures des profils. A Leimen (Allemagne), bien que les émissions aient duré plusieurs années, le Tl est resté dans l'horizon de surface, les teneurs des couches plus profondes étant équivalentes aux teneurs géochimiques (Schoer & 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, l'horizon 2-4 cm 2,12 mg Tl.kg⁻¹ et l'horizon 20-25 cm 0,80 mg Tl.kg⁻¹ (Crössmann, communication personnelle).

Cette faible mobilité le long du profil peut être le signe que le Tl, arrivant sous forme très soluble, se lie rapidement aux composés du sol, et devient insoluble et immobile. Le Tl, ajouté de façon artificielle à un sol sous forme soluble, est fixé en 13 jours à 60 % (formes non extractibles à l'acétate d'ammonium) (Lehn & Schoer, 1987). De même, à Lengerich, après 2 années d'émission, en 1978 et 1979, la concentration en Tl total ne diminue que de façon très lente, voire stagne, alors que le Tl extrait au nitrate d'ammonium décroît rapidement (Crössmann, communication personnelle) (tableau 7).

Tableau 7 :
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

La faible mobilité verticale peut être aussi le signe d'une activité biologique (végétaux, micro-organismes...), qui recycle le Tl au cours d'une saison de végétation. Heinrichs & Mayer (1977) ont étudié les flux de Tl depuis l'atmosphère vers 3 écosystèmes non pollués, une hêtraie, une sapinière et un champ (tableau 8).

Tableau 8 :

Flux de Tl en $g \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$ dans 3 écosystèmes non pollués (Heinrichs & 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

Spéciation du Tl dans les sols :

La mesure de la concentration totale en métal ne donne que peu d'indications sur les interactions potentielles du métal avec les composants biotiques et abiotiques de l'environnement. Le type d'association du métal avec les composants du sol (spéciation) est à déterminer (Hirner, 1992). En particulier, la concentration dans la solution du sol est importante, puisqu'il est admis que les racines de la plante puisent dans cette phase. Les processus contrôlant cette concentration ne sont pas encore complètement expliqués pour les métaux. Il faut au moins prendre en considération les changements de teneur en eau du sol, les changements de l'état d'équilibre à non-équilibre, l'activité des micro organismes, les teneurs en chélatants solubles, la composition de l'atmosphère du sol et les conditions physico-chimiques (pH, Eh). Toutes ces conditions vont influencer les réactions de précipitation-dissolution, adsorption-désorption, complexage-décomplexage, donc la répartition de l'élément entre la phase solide et la phase liquide (Brümmer *et al.*, 1986).

Les éléments minéraux comme le Tl peuvent être dissous dans la solution du sol, sous forme d'ions libres ou de complexes solubles avec des ligands inorganiques ou organiques. Le Tl peut être aussi sous forme de cation adsorbé de façon non spécifique sur le complexe d'échange du sol ; ces liaisons de nature électrostatique entre l'ion et les constituants solides (argiles, matières organiques, ou matériaux amorphes ayant un faible point de charge nulle) ont une énergie de rupture modérée. Une autre partie du Tl entre dans la constitution même des phases solides du sol, sous forme de combinaisons minérales ou organiques, lié par des liaisons ioniques covalentes (adsorption spécifique) ou moléculaires, plus énergétiques que les liaisons électrostatiques : avec les matières organiques, les oxydes, les carbonates, les minéraux

secondaires (argiles, sulfures, phosphates) et primaires. La frontière entre ces différents compartiments n'est pas nette, en particulier certains sulfures et les matières organiques sont distribués parmi plusieurs phases (Hirner, 1992). De plus il ne faut pas avoir une vision de ces compartiments comme des entités statiques, mais comme une suite d'états tendant vers l'équilibre. Il est probable que si la plante puise du Tl dans le soluble, les autres compartiments libèrent du Tl pour recharger le compartiment soluble. La spéciation du Tl dans les sols n'a pas été beaucoup étudiée. Le Tl dans la solution de sol serait sous forme ionique libre monovalente (Lepp *et al.*, 1995). Le Tl ne montre qu'une faible tendance à former des complexes, et donc à se lier aux matières organiques (Wetzel, 1991) (tableau 9).

Tableau 9 :
Constantes d'équilibre de quelques complexes de Tl (Smith & Carson, 1977).

complexe	logarithme de la constante d'équilibre
acide oxalique, Tl^+	2,03
acide citrique, Tl^+	0,65-1,04
acide tartrique, Tl^+	1,39
alanine, Tl^+	1,04-1,49

Le Tl(I) n'est pas complexé par les acides humiques, alors que le Tl(III) réalise des liaisons stables du type TlX_4^- et TlX_6^{3-} (Schoer, 1984). Le carbonate de Tl étant très soluble, le Tl est très peu présent dans cette fraction (Furtmann, 1989 ; Wetzel, 1991). Le Tl passe facilement en solution, mais son grand rayon ionique cause sa fixation sur les oxydes de Fe et Mn, sur les minéraux argileux, et certains minéraux cristallisés à courte distance. On note en particulier des fortes concentrations en Tl sur les argiles illitiques (Jovic, 1993). Le Tl est abondant dans les environnements contenant beaucoup de Mn, qui correspondent à des conditions fortement oxydantes (Shaw, 1952). Deux hypothèses sont avancées pour expliquer la fréquente association du Tl avec les oxydes de Mn : dans les conditions oxydantes, Tl^{3+} peut entrer dans les oxydes par sorption, ou bien le Tl est sous forme de Tl(I) dans l'oxyde, en remplacement du K (Jovic, 1993). En conditions réductrices, il serait aussi adsorbé sur la matière organique (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). L'étude de cas particuliers par des extractions chimiques sélectives et séquentielles a montré que le Tl "résiduel" (dans les minéraux secondaires et primaires) était très important, de 40 à 80 %, quelle que soit l'origine du Tl (Furtmann, 1989 ; Rasecke, 1991 ; Wetzel, 1991). Dans les sols où le Tl est d'origine géochimique, le Tl est également en assez grande quantité dans les oxydes, et dans les sols où

le Tl est anthropique, dans le soluble et l'échangeable (10-43 %) (Rasecke, 1991). Mais les résultats de ces études sont contradictoires, montrant l'importance des autres caractéristiques physico-chimiques du sol (figure 2). Schoer & Nagel (1980) ont montré que 4,4 % du Tl total était sous forme échangeable (extrait à l'acétate d'ammonium) dans un sol non pollué par l'homme (Wiesloch, Allemagne), alors que cette fraction représentait 17,5 % dans un sol similaire proche d'une cimenterie (Leimen, Allemagne). Rasecke (1991) a montré sur des sols du Sauerland et de la forêt de Teutoburg (Allemagne) que le Tl géochimique était majoritairement lié à la partie résiduelle du sol et aux oxydes cristallisés ; le pourcentage de Tl d'origine anthropique lié à la partie résiduelle était encore plus important, surtout dans le cas des horizons de surface (jusqu'à 60 %), ainsi que celui lié à la partie soluble et échangeable, surtout pour les horizons de profondeur. Le Tl s'incorporerait entre les feuillets d'argile, et donc le Tl contenu dans la partie résiduelle serait plus important dans les sols contenant beaucoup d'argile (Rasecke, 1991). Une autre étude a montré que le Tl anthropique se trouve beaucoup sous forme résiduelle, alors que le Tl géochimique est surtout échangeable ou lié à la matière organique (Lehn & Schoer, 1985 ; Lehn & Schoer, 1987).

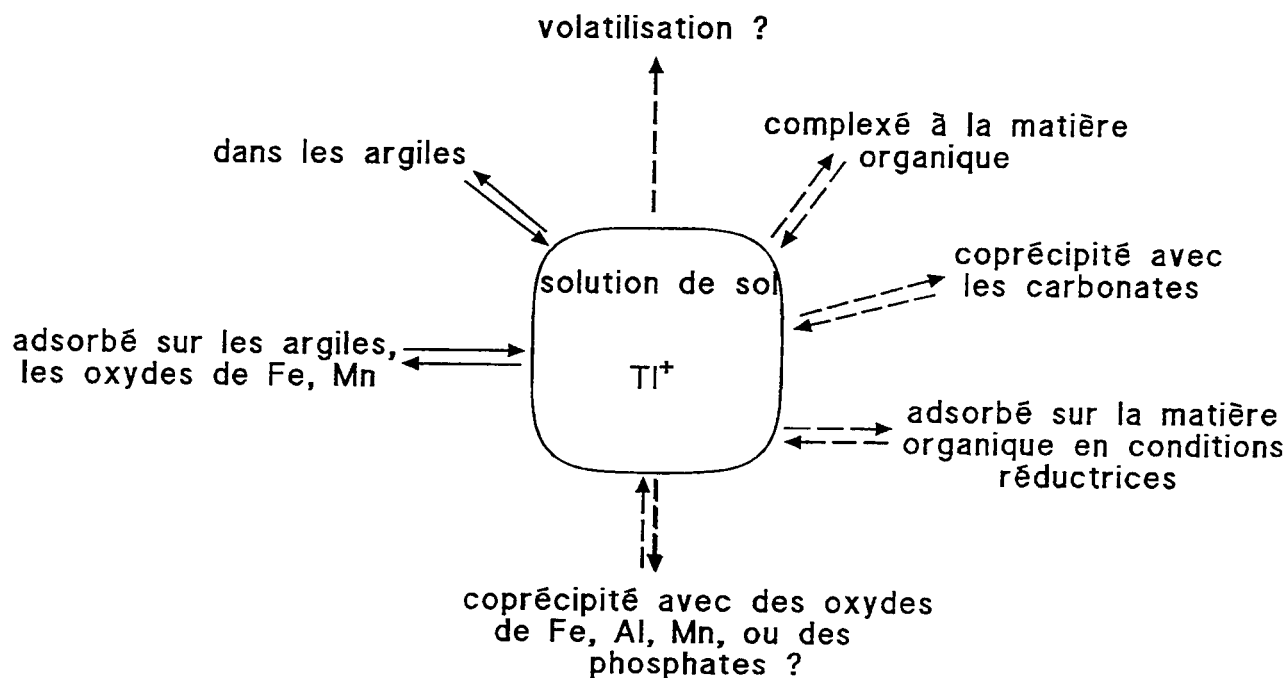


Figure 2

Principaux compartiments où se trouve le Tl dans le sol.

(inspiré d'Alloway, 1995)

Le Tl semble être un des éléments les plus mobiles dans les sols, comme le Cd. La hiérarchie des éléments selon leur mobilité (quantité de soluble et échangeable) est la suivante :

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)

La mobilité de Tl diminuerait avec l'augmentation du pH, mais l'importance du pH sur sa mobilité est limitée par rapport aux autres éléments tels le Cd, le Co, le Pb. Le Tl se rapproche en cela de Bi et du U.

Réglementation :

Il n'existe pas de valeur légale contraignante en Tl dans le sol.

Dans quelques pays, il existe des valeurs guides pour certains usages des sols : Canada (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1991), USA (Michigan dept. of natural resources, 1993a & 1993b), Italie, Suisse et Allemagne. Les pays disposant d'un référentiel sont l'Allemagne et la Suisse. L'Ordonnance sur la pollution des sols en Suisse (OSOL, 1986) considère le Tl comme un métal de 3^o priorité, comme Mo et F, après ceux de 1^o priorité (Pb, Cd, Cu, Zn), et de 2^o priorité (Ni, Cr, Co, Hg). La valeur guide pour Tl est 1 mg.kg⁻¹ extrait à l'acide nitrique (Védy & Clément, 1994). La région allemande Nord Rhénanie Westphalie adopte la même limite pour les sols à usage agricole (Ewers, 1988). La VDLUFA (recherche agricole allemande) adopte des valeurs guides différentes : une concentration de moins de 0,5 mg Tl.kg⁻¹ est considérée comme d'origine géochimique, une concentration de moins de 2 mg Tl.kg⁻¹ comme ne posant pas de problème pour les écosystèmes, et une concentration supérieure à 20 mg Tl.kg⁻¹ comme comportant des risques de toxicité pour les écosystèmes (Kloke & Eikmann, 1991).

La région Baden-Württemberg, après les travaux de Prüess (1992), a adopté une démarche plus approfondie pour déterminer les valeurs guides. Le décret administratif du Ministère de l'Environnement de Baden-Württemberg (Août 1993) réglemente la méthode de travail pour l'étude des éventuelles pollutions du sol par les éléments traces toxiques dont le Tl. Elle permet de définir un sol pollué et donne les mesures à prendre. Les valeurs guides sont données en teneur totale (à l'eau régale) et en teneur extractible (au nitrate d'ammonium), en fonction des caractéristiques physico-chimiques du sol, et de l'usage prévu du sol (Gemeinsames Amtsblatt des Landes Baden-Württemberg, 1993).

Réhabilitation des sols pollués :

A Lengerich, des mesures expérimentales d'assainissement des sols, chimiques et mécaniques, ont été mises en place : labours profonds, apport de terre non contaminée, chaulage, apport de matière organique, et sur de faibles surfaces, apport de silicates et d'échangeurs (Crössmann, 1984).

L'intérêt se porte surtout sur les sols fortement contaminés par les éléments traces, dans le but de les réhabiliter à grands frais, alors que la pollution diffuse contamine de plus vastes étendues, et menace plus gravement, mais à plus long terme, la santé de l'homme et des animaux (Prüess, 1992). Ceci est particulièrement vrai pour le Tl, dont les pollutions aiguës sont extrêmement rares.

1.3. Le Tl dans les eaux et l'air :

Le Tl dans les eaux douces :

Le sulfate, le nitrate, l'acétate, l'hydroxyde et le carbonate de Tl sont très solubles dans l'eau, alors que les halogénures, les sulfures, et le chromate ne le sont que faiblement (Lester, 1987, Mérian, 1991). Dans les eaux douces, Tl est surtout sous forme monovalente et ne précipite pratiquement pas avec les carbonates. Les complexes chlorés peuvent être adsorbés sur les minéraux argileux en suspension. La chélation avec les substances organiques dissoutes joue également un rôle. Le Tl monovalent ou trivalent est co-précipité avec les sulfures, alors que seul le Tl trivalent accompagne les hydroxydes de Fe, Al, Mn, et Mg dans les eaux à pression partielle en oxygène élevée (Sager, 1986). Les teneurs des eaux naturelles varient fortement, de 2 ng Tl.l⁻¹ à 3,5 µg Tl.l⁻¹ (Sager, 1986). La concentration médiane en Tl dissous est de 1,2 ng.l⁻¹ dans le lac Supérieur, 5,7 dans le lac Ontario, 9,4 dans le lac Erié et 25,7 dans le lac Hamilton Harbor (Etats-Unis). La moyenne du Tl dissous est 87 % du Tl total de l'eau (± 8 %) (Cheam *et al.*, 1995).

D'importantes quantités de Tl peuvent parvenir dans les eaux par des activités humaines, *e.g.* dépôts de zingueries, plomberies, fonderies de cuivre, et entreprises produisant de l'acide sulfurique et des colorants (Sager, 1986). Des teneurs de 800 µg Tl.l⁻¹ ont été mesurées dans des eaux souterraines polluées par une zinguerie (Mérian, 1991).

Le Tl dans les eaux de mer :

Dans l'océan Pacifique, 80 % du Tl est trivalent, sous forme de complexes chlorés, et 20 % est monovalent, sous forme d'organothallate. Ceci peut expliquer les faibles teneurs en Tl. Le Tl(III) est co-précipité sur des hydroxydes, et s'accumule dans les sédiments (Sager, 1986). Les concentrations des mers non polluées sont de 9,4 à 82 ng Tl.l⁻¹ (Sager, 1986).

Le Tl dans l'air :

Il existe peu de données sur les teneurs fréquentes ou extrêmes en Tl dans l'air. La raison en est inhérente aux difficultés analytiques. Mérian (1991) indique que l'air contient moins de 1 ng Tl.m⁻³, et Sager (1986) que des valeurs de l'ordre de 0,1 à 30 ng Tl.m⁻³ ont été trouvées sur 248 sites des Etats-Unis.

2. LE Tl DANS LES MILIEUX BIOTIQUES

Le Tl est un élément trace, *i.e.* sa concentration dans les organismes vivants est inférieure à 100 mg.kg^{-1} (Adriano, 1986). A ce jour considéré comme non essentiel, il est toxique sous sa forme monovalente et trivalente pour des systèmes biologiques variés, levures, bactéries, plantes et animaux (Lester, 1987).

2.1. Le Tl chez les micro-organismes :

Les bactéries ont en général une grande résistance au Tl, mais cette faculté dépend fortement de la souche. Ainsi *Staphylococcus aureus* et *Streptococcus faecalis* sont très résistants (8 g Tl.l^{-1} n'inhibent pas leur croissance), alors que *Escherichia coli* est sensible (40 mg Tl.l^{-1} est une dose létale). Il a été cependant possible de sélectionner une souche 10 fois plus résistante (Sager, 1986).

Dans les sols pollués par le Tl, la formation biotique de nitrates est inhibée. Ainsi $0,8\text{-}8 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ empêche la nitrification par *Nitrobacter agilis* (Zartner-Nyilas, 1987).

Le Tl est méthylé par des micro-organismes dans les sédiments. La biométhylation correspond à une détoxification de Tl pour les bactéries (Huber & Kirchmann, 1978). Tl(III) est méthylé par la méthylcobalamine (dérivée de la vitamine B12). Le Tl joue le rôle d'électrophile et la méthylation peut être résumée à un transfert de carbanion, après clivage hétérolytique de la liaison $\text{CH}_3\text{-R}$ de la méthylcobalamine (même mécanisme que lors de la méthylation de Hg et Pd) (Ridley *et al.*, 1977). Les formes organiques et inorganiques de Tl ont à peu près le même degré de toxicité, donc cette propriété a moins d'importance pour l'environnement que dans le cas du Hg (Lester, 1987).

1.2. Le Tl chez les végétaux :

Teneurs les plus fréquentes :

La plupart des plantes récoltées sur des sols non pollués contiennent environ $0,02$ à $0,05 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ (Adriano, 1986 ; Jovic, 1993).

Teneurs élevées :

En Macédoine, près de la frontière grecque, les sols de la région des minerais d'Alsar contiennent beaucoup de Tl d'origine géochimique (orpiment, lorandite, vrbaite, barytine, calcédoine, réalgar, marcasite...). Les plantes sauvages poussant dans cette région ont des concentrations en Tl importantes (tableau 10), et sont toxiques pour le bétail, tout en ne montrant aucun changement morphologique (Zyka, 1970). Les concentrations en Tl des sols ne sont pas précisées dans l'article.

Tableau 10 :

Concentrations en Tl des plantes d'Alsar, récoltées sur des sols contenant beaucoup de Tl d'origine géochimique, en mg Tl.kg⁻¹ de cendres (Zyka, 1970).

espèce végétale	concentration en Tl
<i>Galium sp. Rubiaceae</i>	17000
<i>Campanula sp. Campanulaceae</i>	5990
<i>Dianthus sp. Caryophyllaceae</i>	5200
<i>Linaria triphylla & Onosma tauricum</i>	3000-3800

De fortes concentrations sont rencontrées également dans des végétaux cultivés dans des zones contaminées par du Tl d'origine anthropique (tableaux 11 et 12).

Tableau 11 :

Concentrations en Tl des végétaux poussés à Guizhou, Chine, sur des sols contaminés par des déchets de mines de mercure et de charbon, en mg Tl.kg⁻¹ (Dai-Xing & Ding-Nan, 1985).

espèce végétale	concentration en Tl
chou chinois	39,0-48,6
grains de riz et de céréales	0,52-2,31

Tableau 12 :

Concentrations en Tl des végétaux poussés à Lengerich, Allemagne, sur des sols à différentes teneurs en Tl émis par une cimenterie, en mg Tl.kg⁻¹ de matière fraîche de légume prêt à être consommé (pelé, lavé, cuit...) (Crössmann, 1990).

	concentration	dans le sol	(mg Tl.kg ⁻¹)
	1,3	2,7	4,1
espèce végétale	concentration	dans la	plante
épinard	0,40	0,45	0,74
endive	0,02	0,05	0,08
carotte	0,03	0,15	0,26
salsifis	0,24	1,12	1,54
céleri (bulbe)	0,03	0,09	0,11
radis	0,16	0,50	0,41
poireau	0,08	0,22	0,16
pomme de terre	0,07	0,23	0,47
chou-rave	0,37	1,72	4,89
brocoli	1,90	10,1	7,93
chou vert	2,91	33,4	57,0

La transformation avant ingestion des végétaux ayant une forte concentration en Tl est importante dans la gestion du risque. Par exemple, le fait d'ensiler les fourrages entraîne une perte de Tl, par l'écoulement du jus de fermentation ; de même, le Tl est entraîné dans l'eau de lavage et de cuisson des légumes : la cuisson fait diminuer de 40 % le Tl ingéré *via* les carottes, et de 67 % *via* le chou vert, par contre la cuisson n'a pas d'effet sur la concentration en Tl du chou rave (Crössmann, communication personnelle).

Prélèvement selon l'espèce végétale, et répartition dans les organes de la plante :

Le prélèvement de Tl par les racines dépend des propriétés du sol, des conditions de culture, et de l'espèce végétale (Lehn, 1986). Le facteur le plus important est l'espèce végétale (Umweltbundesamt Berlin, communication personnelle). Mais les données de prélèvement selon l'espèce sont souvent contradictoires. Pour Sager (1986), les espèces accumulant le plus le Tl sont le colza, le chou vert, la laitue, le chou rouge, le poireau, la scarole et le trèfle. Pour Crössmann (communication personnelle), ce sont le colza, le brocoli et le chou vert qui ont les concentrations en Tl les plus élevées ; l'endive, la laitue, la carotte, le chou rave, le chou de Bruxelles, le chou de Chine, le chou fleur, le chou rouge, l'oignon, le poireau, le haricot vert, le petit pois, la tomate, le concombre, le persil et la pomme de terre accumuleraient le moins, et le radis, la betterave rouge, le céleri, le navet, le salsifis, le chou frisé et l'épinard seraient des espèces intermédiaires. Cependant il existe une constante : le colza est l'espèce comestible

Mécanismes de prélèvement par les racines :

La racine est une première barrière sélective à l'accumulation des ions de la solution du sol. Les données de prélèvement et de cinétique suggèrent que les processus métaboliques associés à l'absorption des éléments essentiels régulent l'affinité et les vitesses d'absorption des ions non essentiels (Cataldo & Wildung, 1978). Des études cinétiques du prélèvement de Ni, Cd, Tl par des plants de soja entiers montrent des processus d'absorption racinaire multiphasiques et l'utilisation de mécanismes de transport en place de Cu, Zn, et K. La vitesse d'absorption de Tl en fonction de la concentration en Tl de la solution montre deux phases, suivant des courbes de modélisation de Michaelis-Menten. Cette réponse non linéaire de l'absorption à la concentration de la solution de sol montre que l'absorption est sous contrôle métabolique. Un ajout de K^+ inhibe de façon non compétitive l'absorption de Tl^+ (Cataldo & Wildung, 1978).

Smith *et al.* (1991) ont comparé le prélèvement et l'accumulation de Tl^+ et Cd^{2+} chez une plante aquatique, *Lemna minor*. Cd montre une grande affinité pour se lier avec des ligands, et Tl se comporte comme un ion libre. La concentration de Cd dans la plante en fonction de la concentration en Cd du milieu extérieur est linéaire, alors que pour Tl, il y a saturation d'un mécanisme de prélèvement à partir d'une concentration extérieure de 4 μM . Ces résultats, couplés avec l'étude de l'influence d'inhibiteurs comme le vérapamil, le vanadate, montrent que l'absorption de Tl est plus rapide et que la saturation des mécanismes d'absorption est plus évidente pour Tl. Le prélèvement de Tl est sous contrôle métabolique (Smith *et al.*, 1991).

Des expériences sur des racines d'orge excisées, en solution nutritive contenant 5 mg $Tl.l^{-1}$, ont montré que les mécanismes de prélèvement de Tl^+ et Tl^{3+} étaient différents. Tl^+ est plus rapidement absorbé que Tl^{3+} ; la plupart des Tl^{3+} prélevés sont éliminés par différents agents désorbants (l'EDTA étant le plus efficace), par contre Tl^+ n'est pas affecté par de tels traitements ; le prélèvement de Tl^+ augmente avec la température, jusqu'à 30°C, puis diminue pour de plus fortes températures, alors que les effets sont moins évidents pour Tl^{3+} ; le prélèvement de Tl^+ est fortement affecté par le vanadate et le DNP, et pas celui de Tl^{3+} . Tout ceci montre que Tl^+ est absorbé par un processus actif, peut-être par les phosphotransférases, K^+ étant en compétition pour les sites de prélèvement. Le Tl est localisé par la suite dans le cytoplasme des cellules racinaires, alors que Tl^{3+} pourrait être prélevé par échange d'ion, et localisé dans l'espace extra cellulaire (Logan *et al.*, 1983). Au niveau de la plante entière (maïs et tomate), il n'y a pas de différence de prélèvement entre Tl(I) et Tl(III). Tl(I) stimule les

ATPsynthases isolées de maïs, et cause une extrusion de H^+ dans les racines. Les plantes absorbent donc Tl(I), et réduiraient Tl(III) avant son prélèvement. La cinétique de prélèvement de Tl(I), étudiée sur des racines d'orge excisées, suit une courbe de Michaelis-Menten simple, dont le K_m (constante d'absorption) est supérieur à celui de la cinétique de prélèvement de K^+ . K^+ et Na^+ inhibent le prélèvement de Tl^+ de façon compétitive (Logan, 1985).

D'autres études sur le prélèvement de Tl^+ par des racines excisées d'orge montrent une relation entre ce processus et les ions K^+ (Logan *et al.*, 1984). Le prélèvement est inhibé par des taux croissants de K^+ dans la solution, et cet effet augmente avec le temps. Les plantes poussant avec peu de K^+ en solution sont plus sujettes à des baisses de croissance dues au Tl, alors que le transport de Tl des racines vers les parties aériennes ne change pas. Les concentrations en K dans la plante sont plus importantes quand la solution nutritive contient du Tl, peut être parce que Tl^+ active le système d'ATPsynthase, permettant le prélèvement de K^+ (Logan *et al.*, 1984).

Jones *et al.* (1990) rapportent qu'une diminution de l'alimentation en K entraîne une augmentation du transport de Tl, et un accroissement de la toxicité chez le maïs et la tomate. Cependant des expérimentations au champ de fertilisation potassique croissante (150 et 300 $kg.ha^{-1}$) sur épinard ne montrent pas d'influence de ce facteur sur l'absorption de Tl (Crössmann, communication personnelle).

Spéciation dans les tissus végétaux :

La spéciation des métaux, dans les végétaux ou dans les animaux, conditionne leur toxicité pour les animaux qui les ingèrent, et la toxicité pour l'organisme lui-même.

Tl^+ et K^+ suivent les mêmes voies pour entrer dans la racine, par contre, il n'en est pas de même pour le transport ultérieur dans la plante, car il n'y a pas de relation entre les concentrations en Tl et K dans les tissus de tomate (Logan *et al.*, 1984).

Chez *Lemna minor*, environ 80 % du Tl est sous forme soluble, et est associé à des composés de faible poids moléculaire, alors que le Cd est associé à des polypeptides ou des protéines. Le Tl dans la plante est surtout intracellulaire et présent en tant qu'ion libre, alors que la moitié du Cd est extracellulaire et que la plupart du Cd intracellulaire est lié aux protéines du cytosol. Tout ceci peut expliquer pourquoi le Tl est plus toxique que le Cd, et que les plantes accumulent plus le Cd que le Tl (Smith *et al.*, 1991).

Chez le colza contenant une faible concentration de Tl, tout le Tl est sous forme liée. La filtration sur gel du cytoplasme montre que le Tl se trouve sous la forme d'une seule espèce

chimique, de masse molaire 3800 g.mol^{-1} , ne contenant pas d'acides aminés contenant du soufre. Le Cd se trouve sous trois espèces chimiques différentes : une à haut poids moléculaire (plus de 80000 g.mol^{-1}) et deux à faible poids (4400 g.mol^{-1}) (Günther & Umland, 1988). En conditions de faibles concentrations en Cd dans la plante, le Cd est lié à la membrane, ou est transporté vers la vacuole, sous forme ionique libre ou chélaté avec un polypeptide de liaison (Wagner, 1993).

Chez un colza contaminé de façon artificielle par du Tl, 95 % du métal est sous forme ionique libre, et 0,3 % sous forme de complexe peptidique. Du Tl trivalent ou diméthylé n'a pas pu être mis en évidence, donc le Tl est vraisemblablement sous forme Tl^+ . Le peptide de liaison n'est donc pas plus synthétisé quand il y a beaucoup de Tl, donc il ne joue aucun rôle dans les mécanismes de résistance du colza à Tl (Günther & Umland, 1988). Au contraire, les phytochélatines qui chélatent le Cd sont produites quand la concentration en Cd cytoplasmique est forte (Steffens, 1990).

Au cours de la croissance de la plante, les métaux Cd et Tl se trouvent donc sous une forme de plus en plus insoluble. Au stade 10 cm de haut, le Tl est sous forme soluble. Chez un colza à maturité (1,5 m de hauteur, en fleurs), environ 30 % du Tl est sous forme non soluble, c'est à dire lié aux grosses molécules de la paroi, ou complexé par des composés lipophiles, alors que 80 % du Cd est sous forme non soluble (Günther & Umland, 1988).

Phytotoxicité :

Les symptômes classiques d'une phytotoxicité au Tl se manifestent par des chloroses des feuilles, une diminution de la biomasse, puis la mort de la plante. Des symptômes visibles au champ n'ont jamais été rapportés. Tous les résultats de ce paragraphe proviennent donc d'essais forcés en conditions contrôlées. La sensibilité au Tl est variable selon l'espèce végétale (Allus *et al.*, 1987), et le critère de toxicité retenu (le paramètre physiologique mesuré, et la concentration dans le sol ou dans la plante). Le Tl limite la photosynthèse, en particulier en altérant la synthèse de la chlorophylle, ce qui entraîne la décoloration de la feuille, commençant à la base de la nervure et progressant le long de la nervure jusqu'en haut, puis se répandant sur toute la surface de la feuille (Schoer, 1984). La transpiration est perturbée, à cause de l'intervention de Tl dans la régulation stomatique. La germination est inhibée par Tl, et la nutrition minérale modifiée.

En pot, la croissance de la laitue diminue après un apport de 10 mg Tl.kg^{-1} dans le sol sous forme de nitrate, alors que la croissance du colza commence à être affectée à partir de 200

mg Tl.kg⁻¹ dans le sol (Makridis, 1987). Une diminution de rendement de 10 % est observée chez le haricot pour 130 mg Tl.kg⁻¹ MS dans la plante, et chez le colza pour 800 (Makridis & Amberger, 1989a). La concentration critique est la concentration en Tl mesurée dans la plante pour laquelle le rendement commence à diminuer significativement. La concentration critique pour du ray-grass de 7 semaines est 0,71 mg Tl.kg⁻¹ MS pour les parties aériennes, et 2,1 pour les racines. La concentration létale est de 251,2 mg Tl.kg⁻¹ MS pour les parties aériennes et 1990 mg Tl.kg⁻¹ MS pour les racines. La même expérience a montré que Tl était moins toxique que le Cd et le Hg sur la base de la concentration critique, mais que le Tl était plus toxique que ces métaux sur la base de la concentration létale (Al Attar *et al.*, 1988).

Selon Kaplan *et al.* (1990), Tl exercerait son effet toxique en interférant avec le métabolisme cellulaire des racines, qui modifierait les équilibres des macro et des micro nutriments dans la plante. Chez le haricot et le soja, la concentration en K augmente, et celles de Ca et Mg diminuent dans les feuilles. Makridis & Amberger (1989a) trouvent que l'augmentation de Tl dans la solution nutritive entraîne une diminution des concentrations en K, Cu, Zn et Fe dans le haricot, et une diminution des concentrations en K et Cu et une augmentation légère en Ca, Mg, Mn, Fe, et Zn dans le colza (Makridis & Amberger, 1989a).

Tl diminue la photosynthèse du tournesol de 50 % pour une concentration foliaire de 63 mg Tl.kg⁻¹ (mesure des échanges gazeux). Pour une même concentration en métal, la chute de photosynthèse est plus importante pour le Tl que pour le Ni, le Cd, et le Pb. Tl est un inhibiteur plus efficace de l'ouverture des stomates que ces autres métaux, ceci étant peut être dû au passage de Tl par les transporteurs de K (Bazzaz *et al.*, 1974). Chez le maïs, l'ouverture des stomates est diminuée de 50 % pour des concentrations 10 fois plus faibles dans les parties aériennes que pour le Ni et le Cd. Le Tl est moins accumulé par les plantes que le Ni, le Cd et le Pb, mais diminue plus la photosynthèse nette et la croissance. Le Tl inhibe plus la photosynthèse que la transpiration, donc le Tl perturbe sans doute, outre l'ouverture des stomates, certaines étapes de l'assimilation du CO₂ (Carlson *et al.*, 1975). Le Tl, comme le Cd, le Cr et le V inhibe à de faibles concentrations la production d'oxygène de l'algue *Chorella saccharophila* induite par la lumière. Mais l'effet Kautsky de l'algue se modifie sous l'effet de Tl d'une manière spécifique par rapport aux autres métaux : c'est une inhibition sur le côté réducteur du photosystème II, alors que le Cd, le Co, le Cu, le Ni inhibent par le côté oxydant. La sensibilité du transport des électrons est plus faible pour le Tl que pour le Pb et le Cu, et plus forte pour le Cd (Wystrcil, 1984).

2.3. Le Tl chez l'homme et les animaux :

Concentrations “ normales ” dans les organes :

Les teneurs naturelles en Tl des matrices biotiques se situent dans la zone inférieure au ng.g^{-1} , et présentent une forte dispersion. La teneur normale dans les organes de personnes non exposées au Tl en fortes quantités ne peut être indiquée avec exactitude, du fait de l'influence de facteurs comme l'alimentation, l'âge, le sexe, l'air et l'eau environnants, le tabagisme... Les teneurs les plus fréquentes varient entre 0,1 et 2 ng.g^{-1} . Les plus fortes accumulations sont dans les cheveux et les ongles ($7\text{-}10 \text{ ng.g}^{-1}$), suivies par celles dans les reins et les os (2 ng.g^{-1}). Une étude réalisée dans l'agglomération bordelaise a montré que les cheveux avaient une concentration en Tl comprise entre 0 et 54 ng.g^{-1} (Goulas, 1992). Les principales sources d'absorption de Tl dans une biosphère non polluée, sont l'ingestion de végétaux et le tabagisme. En effet, les concentrations en Tl de l'urine des végétariens et des fumeurs sont significativement plus élevées (Sager, 1986).

Absorption et répartition dans l'organisme :

L'absorption de Tl est rapide et complète, par les voies respiratoires, gastro-intestinales ou par la peau selon Mulkey & Oehme (1993), alors que selon Crössmann (1984) 98 % du Tl absorbé serait éliminé par l'urine et les fèces. Tl^+ et K^+ ayant des rayons ioniques proches et une même charge, Tl^+ interfère avec les processus K-dépendants, et suit K^+ dans le transport et l'accumulation dans les cellules des mammifères. Les sels de Tl solubles sont alors largement distribués vers les organes. Le cerveau, le coeur, les reins et les muscles squelettiques sont les principales cibles (Mulkey & Oehme, 1993). Le Tl se présente dans le corps principalement sous une forme ionisée, non liposoluble (Sager, 1986). Le Tl est retenu dans les os et dans d'autres tissus. Le taux de Tl y augmente avec le temps d'exposition chronique, suggérant une régulation homéostatique incomplète, et plaidant pour une toxicité cumulative (Mulkey & Oehme, 1993). Le Tl passe dans le lait des femelles chez le rat, la souris, le cochon, l'homme, et une fraction significative du Tl libre dans le plasma passe la barrière du placenta (Mulkey & Oehme, 1993).

Symptômes et remèdes :

Les principaux signes cliniques d'une thallotoxicose aiguë sont : gastro-entérite, neuropathie périphérique d'étiologie inconnue, alopecie. Tous les organes sont touchés, aussi bien le tractus gastro intestinal, le système nerveux, les yeux, la peau, les reins, que le système reproducteur (Mulkey & Oehme, 1993). Une période de latence de quelques heures à deux jours suit une exposition aiguë et de 6 semaines à 3 ou 4 mois une exposition subaiguë (Zartner-Nyilas *et al.*, 1983).

De faibles doses sur une longue période produisent les mêmes symptômes, plus atténués, et souvent apparaissent des symptômes non spécifiques. Un empoisonnement chronique peut produire de faibles effets ou des dégâts très importants, selon la sévérité de l'exposition (Mulkey & Oehme, 1993). Les effets mutagènes et tératogènes du Tl sont controversés (Mérian, 1991).

Un traitement au Bleu de Prusse ou au charbon activé interrompt le cycle entérohépatique du Tl, et favorise son élimination fécale. Une diurèse forcée avec du potassium augmente l'évacuation rénale du Tl, mais doit être utilisée avec précaution car les symptômes neurologiques et cardio-vasculaires peuvent être exacerbés. Si l'empoisonnement est reconnu assez tôt, la guérison peut être totale, sinon les risques de séquelles au niveau des fonctions intellectuelles ou de décès sont grands (Mulkey & Oehme, 1993). Chez l'homme le système nerveux périphérique peut conserver des séquelles pendant plusieurs mois ou années, et le système nerveux central des séquelles irréparables (troubles psychologiques, délires, hallucinations, pertes de mémoires et problèmes oculaires) (Zartner-Nyilas *et al.*, 1983).

Mécanismes cellulaires de toxicité :

Une dose de plus de 100 mg (1,4 mg Tl.kg⁻¹ de poids corporel) entraîne une toxicité aiguë chez un homme adulte, et une dose de 500 à 800 mg est souvent létale. La dose létale 50 est de 8 à 12 mg Tl.kg⁻¹ chez l'homme (Mulkey & Oehme, 1993).

De nombreuses protéines K-dépendantes ont une affinité plus élevée pour Tl⁺ que pour K⁺ ; Tl⁺ remplace K⁺ dans les ribosomes, et affecte la synthèse des protéines ; les membranes des fibres musculaires ne distinguent pas K⁺ de Tl⁺ aux faibles concentrations, mais aux fortes concentrations, elles sont irréversiblement endommagées (Mulkey & Oehme, 1993).

La formation de liaison covalente avec les groupes thiol des protéines (-SH), due au caractère chalcophile du Tl (métal de la classe B), inactive ces groupements, qui sont souvent des cofacteurs impliqués dans des réactions catalysées par de nombreuses enzymes.

Tl inhibe aussi la respiration cellulaire, altère des acides aminés (glutamique et aspartique) et des neurotransmetteurs (acide glutamique, dopamine, sérotonine), interrompt l'homéostasie du Ca, et interfère avec les cofacteurs dérivés de la riboflavine (Mulkey & Oehme, 1993).

Exemples d' "empoisonnements environnementaux" :

L'exemple le plus connu, et le plus étudié, est celui de Lengerich, près d'une cimenterie. En 1979, des fourrages à base de colza contenaient $1095 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$, et ceux à base de maïs 50 mg Tl.kg^{-1} . Les concentrations de certains organes de lapin, élevés à 500 m à l'ouest de l'usine, étaient très fortes (plus de $20 \text{ } \mu\text{g Tl.g}^{-1}$ MF pour les reins, $3,9 \text{ } \mu\text{g Tl.g}^{-1}$ MF pour le foie et $3,6 \text{ } \mu\text{g Tl.g}^{-1}$ MF pour le muscle) (Landesanstalt für Immissionsschutz, 1980). La population locale a été contaminée, comme l'indiquent les concentrations significativement plus élevées dans l'urine et les cheveux. Les cheveux contenaient autour de 10 ng Tl.g^{-1} en zone non contaminée ; à Lengerich la moyenne sur 1163 personnes était de $20,3 \text{ ng Tl.g}^{-1}$, avec des valeurs jusqu'à 565 ng Tl.g^{-1} . Les taux de Tl dans l'urine de $5,2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ étaient environ 10 fois plus élevés que ceux trouvés dans une région non exposée ($0,4 \text{ } \mu\text{g Tl.l}^{-1}$) (Schoer, 1984). Il a été montré que l'augmentation de cette excrétion de Tl par les cheveux et l'urine était corrélée à des symptômes tels qu'insomnies, fatigue, faiblesse corporelle générale, nervosité, maux de tête, et à des symptômes neurologiques comme paresthésie, et douleurs musculaires et articulaires (Schoer, 1984).

Un exemple beaucoup moins connu, mais encore plus spectaculaire, est celui de la province de Guizhou, en Chine. De 1960 à 1977, 189 cas d'empoisonnement chronique au Tl sont apparus, liés à la consommation de choux chinois, cultivés sur des sols reposant sur des déchets de mines de Hg et de charbon. Les symptômes furent alopecie, neuropathie périphérique, désordres visuels et gastro-intestinaux. Tous les patients ont été soignés, et aucun n'a eu de séquelles, sauf quatre d'entre eux, atteints de troubles visuels irréversibles. Les concentrations dans l'urine étaient de 600 à $3000 \text{ } \mu\text{g Tl.l}^{-1}$, et dans les cheveux de 6000 à $50000 \text{ ng Tl.g}^{-1}$ (Dai-Xing & Ding-Nan, 1985).

L'empoisonnement par le Tl de la ville de Chernotsy en Ukraine pendant plusieurs mois en 1988 et 1989 est également spectaculaire. Des centaines d'enfants ont souffert d'hallucinations et perdu leurs cheveux. La cause de la pollution n'a pas clairement été élucidée (anonyme, 1989).

Risques d'exposition de l'homme au Tl :

Le risque de subir un empoisonnement aigu au Tl causé par un contact avec la biosphère est très peu important. Seules les personnes manipulant le Tl de façon professionnelle doivent être vigilantes. Par contre, 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, alors que les végétaux ne montrent aucun signe visuel de phytotoxicité. Cette propriété rapproche le Tl du Pb et du Cd, alors qu'à l'opposé, le Zn, le Ni, le Cr ou le Hg sont plus phytotoxiques que toxiques pour les animaux (Nriagu, 1984).

De tels empoisonnements sont rares, et arrivent toujours par la conjonction de plusieurs facteurs, qui, pris un à un, n'auraient pas produit d'effets. A Lengerich, la cause directe des émissions de Tl était l'utilisation de pyrites grillées contenant beaucoup de Tl. Mais d'autres cimenteries utilisant ce matériau n'ont pas engendré les mêmes dommages. Une somme d'autres facteurs ont exacerbé le phénomène : l'utilisation concomitante de *Säureharz*, l'utilisation d'un électrofiltre derrière le four Lepol (peu efficace pour retenir les poussières) (Pielow, 1979), et une topographie favorisant les turbulences de vent et le dépôt concentré de poussières chargées en Tl (Crössmann, communication personnelle).

Réglementation en vue de la protection des hommes et des écosystèmes :

A notre connaissance, le Tl n'apparaît dans les réglementations françaises que pour le rejet des installations classées et l'exposition professionnelle. L'arrêté du 01/03/1993, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, fixe à $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$ la limite supérieure admissible de (Cd+Hg+Tl) dans les rejets atmosphériques si le débit massique horaire de (Cd+Hg+Tl) est supérieur à 1 g.h^{-1} (Journal Officiel du 28/03/1993). La VME (valeur limite de moyenne d'exposition) est de $0,1 \text{ mg Tl.m}^{-3}$. Cette valeur a été fixée par le Ministère du Travail en France dans l'air des locaux de travail (INRS, 1993).

L'Environmental Protection Agency (EPA) des Etats-Unis conseille un maximum de $13 \text{ } \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ dans les eaux de consommation et le *Landesamt für Wasser und Abfall* du Land allemand Nord Rhénanie Westphalie $40 \text{ } \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ (Zartner-Nyilas *et al.*, 1983).

Le décret suisse pour la propreté de l'air (1985) indique que les retombées atmosphériques doivent contenir moins de $2 \text{ } \mu\text{g Tl.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$.

L'exposition professionnelle au Tl est réglementée en Suisse, Allemagne et aux Etats-Unis : les composés solubles doivent avoir une concentration inférieure à $0,1 \text{ mg Tl.m}^{-3}$ (Ewers, 1988).

La prise quotidienne de Tl acceptable selon l'EPA est $0,53 \text{ } \mu\text{g Tl.kg}^{-1}$ de masse corporelle, soit $37,3 \text{ } \mu\text{g}$ pour un homme de 70 kg (Ewers, 1988). L'ingestion quotidienne moyenne aux Etats-Unis a été estimée à $5 \text{ } \mu\text{g}$, les plus fortes contributions provenant des champignons et des Brassicacées (Sherlock & Smart, 1986). Le prélèvement quotidien de Tl d'une personne habitant près d'une installation brûlant du charbon a été évaluée à $10,5\text{-}12,6 \text{ } \mu\text{g}$, les plus fortes contributions provenant de l'ingestion des légumes (Zartner-Nyilas, 1987).

En Allemagne, quand il y a dépassement des valeurs guides, il est recommandé de rechercher l'origine de la contamination, et d'essayer de supprimer la source de pollution. Pour les fruits et légumes, la valeur guide est de $0,1 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de matière fraîche. Cette valeur a été calculée d'après des données statistiques (95^e percentile des concentrations couramment rencontrées), des données de santé humaine (ingestion quotidienne acceptable selon l'OMS) et de ration alimentaire moyenne de la population. Cette valeur n'a pas pour le Tl de signification toxicologique, puisque seuls les fruits et légumes sont concernés (BGA, 1990). Pour les fourrages, il existe plusieurs valeurs, selon l'espèce animale qui est censée le consommer. Le boeuf peut absorber des végétaux contenant jusqu'à 1 mg Tl.kg^{-1} de fourrage à 88 % de MS, le porc et le mouton jusqu'à $0,5 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$, les poules pondeuses $0,4 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$, et les poules à viande $0,2 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$. Ces valeurs ont été calculées en faisant des expérimentations sur les animaux, et ont pour objet de protéger les consommateurs de la viande. Elles conduisent à une accumulation significative de Tl dans les produits animaux (VDI 2310, Blatt 29, janvier 1992).

3. LES MANQUES DE CONNAISSANCES SUR LE Tl DANS LE SYSTEME SOL-PLANTE

Recherche appliquée à l'évaluation des risques pour la chaîne alimentaire :

De nombreux domaines restent encore à approfondir pour mieux connaître les risques pour la chaîne alimentaire dus au Tl (figure 3).

Dans la plupart des pays, il manque un référentiel, comportant des données sur les teneurs totales en Tl d'origine pédo-géochimique et anthropique. Les sources de pollution sont insuffisamment identifiées, ainsi que les risques pour la chaîne alimentaire. Il en résulte que la mise en place d'une réglementation sur le Tl, dans l'industrie ou l'agriculture, est au stade de l'ébauche. A notre connaissance, il n'existe pas de données sur le Tl dans les agrosystèmes français.

Les pédologues, en collaboration avec les géologues, peuvent constituer un référentiel, en échantillonnant des sols par type de roche mère, type de sol, et type d'utilisation du sol. Seules l'Allemagne (LABO, 1994) et la Suisse (Meyer, 1991) ont un début de référentiel.

En second lieu des études de cas systématiques seraient à mener en concertation par des industriels et des agronomes, sur les concentrations en Tl dans les sols autour d'anciennes mines ou des usines utilisant des procédés potentiellement polluants en Tl, *i.e.* dont les matières premières contiennent des teneurs en Tl non négligeables, et dont les systèmes de filtre des rejets aqueux ou atmosphériques ne sont pas efficaces pour retenir le Tl. Dans le cas de sites effectivement pollués, il faudrait alors rechercher les concentrations en Tl dans les plantes cultivées, et en particulier étudier la part de Tl prélevé par les feuilles à partir des poussières (Jovic, 1993).

A notre connaissance, aucun bilan et étude de flux, à l'échelle de la parcelle par exemple, n'ont été faits par les agronomes, en particulier dans les zones de pollution diffuse. La part des pratiques agricoles, comme l'influence des engrais potassiques et phosphatés sur la concentration en Tl des sols, est une variable presque inconnue (Jovic, 1993).

Il n'y a pratiquement pas de données sur les concentrations dans les produits agricoles à usage alimentaire, et sur l'apport de Tl qu'ils constituent dans la ration alimentaire moyenne en France.

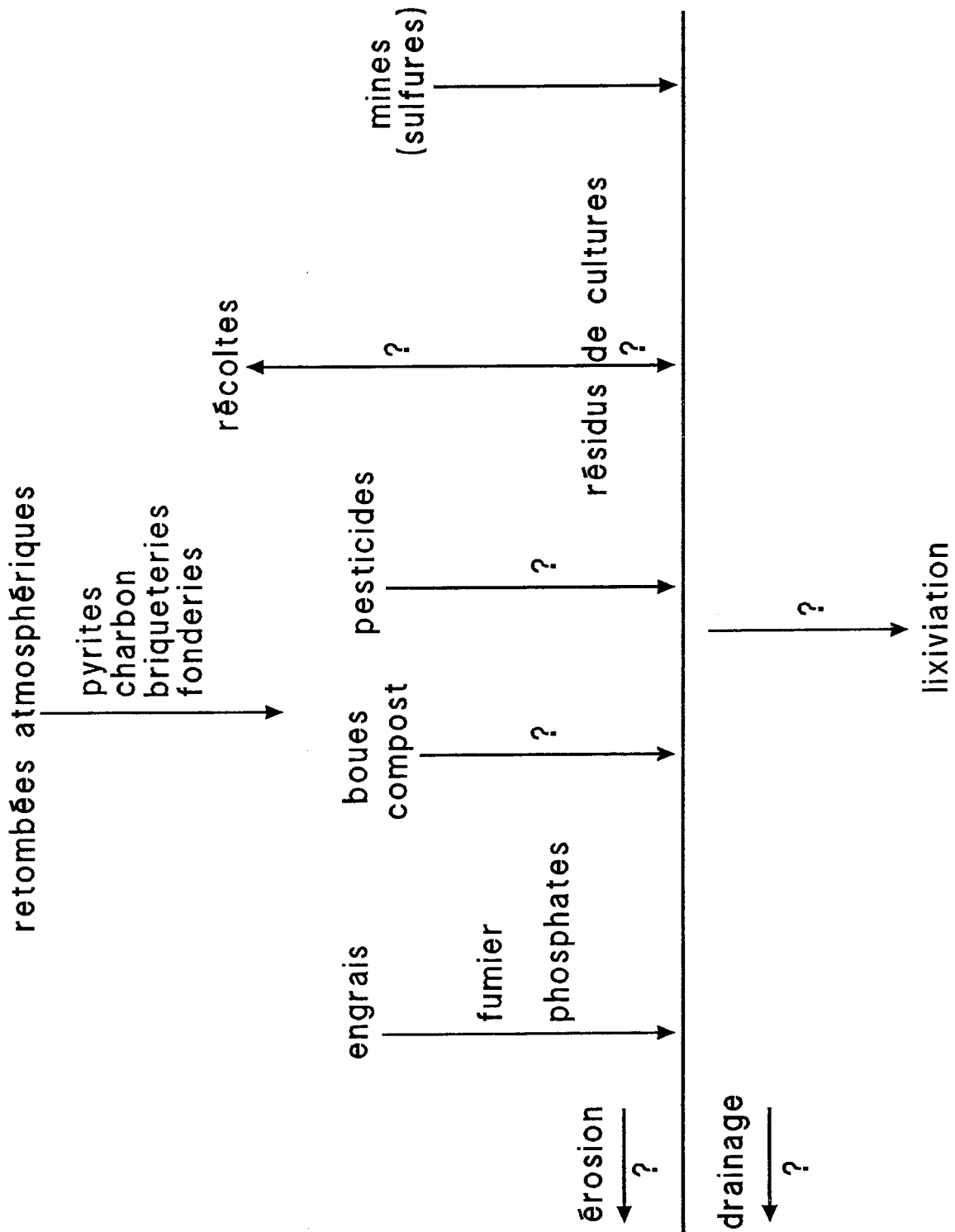


Figure 3 :

Manques dans la connaissance des flux de Tl dans un agrosystème.

Les écotoxicologues se sont peu intéressés aux indicateurs de pollution en Tl, *e.g.* les lichens et les mousses pour la pollution atmosphérique (Jovic, 1993).

Etude de mécanismes :

Concernant le transfert sol-plante, trois vastes domaines sont à étudier. Le premier est le comportement du Tl dans les sols, *e.g.* la spéciation du Tl, les relations entre la minéralogie des argiles et la concentration en Tl dans le sol (Jovic, 1993). Puis vient le comportement du Tl lors du transfert sol-plante, en particulier les raisons de la forte accumulation de Tl chez le colza. Et enfin le comportement du Tl dans les plantes est encore peu connu, *e.g.* la spéciation du Tl dans les tissus végétaux, les effets antagonistes et synergiques du Tl dans les plantes, les seuils de phytotoxicité pour diverses espèces végétales, le remplacement de K par Tl dans les plantes dans les fonctions autres que métaboliques (Jovic, 1993).

Les objectifs de ce travail :

Compte tenu de l'état des connaissances et des besoins précédemment évoqués, le fil directeur de la thèse est l'étude du transfert du thallium du sol vers la plante, dans une optique de caractérisation du risque lié à ce transfert. Trois volets de travaux ont été entrepris pour fournir des données sur le Tl dans les agrosystèmes : probabilité de transfert selon les conditions liées au sol et à la plante, risque pour les consommateurs selon les espèces végétales et les organes ingérés, et effets sur la physiologie de la plante.

PREMIERE PARTIE

**CONCENTRATION EN THALLIUM DANS LES
SOLS ET LES VEGETAUX DE QUELQUES
AGROSYSTEMES FRANCAIS**

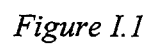
I.1. INTRODUCTION

La probabilité du transfert de Tl du sol vers la plante n'est pas connue en France. D'une part, on ne dispose d'aucun référentiel sur les teneurs totales en Tl des sols. D'autre part on ne connaît pas les concentrations fréquentes dans les végétaux. L'objectif de cette première partie est d'étudier le sol en tant que source de Tl pour la plante. Le but est double : (i) estimer les concentrations en Tl fréquentes d'une population de 244 sols, identifier des zones à fortes concentrations et l'origine de ces teneurs, et mettre en évidence des paramètres du sol pouvant indiquer une probabilité élevée d'observer une forte concentration, et (ii) connaître le transfert du sol à la plante dans quelques sols à fortes concentrations (quantité disponible pour la plante). Ce travail est une étude de plein champ, plus représentative de la réalité du transfert vers la chaîne alimentaire qu'une expérimentation en conditions contrôlées.

I.2. MATERIELS ET METHODES

I.2.1. Echantillonnage des sols et des végétaux :

La majorité des sols prélevés (238) sont d'usage agricole, grande culture ou maraîchage. Six sont sous forêt. Seul l'horizon supérieur a été échantillonné, *i.e.* de 0-20 à 0-35 cm selon les cas. C'est en effet l'horizon le plus influencé par les activités humaines : labour, intrants de matières fertilisantes et de pesticides et retombées atmosphériques (Meyer, 1991). Les sites sont répartis sur tout le territoire français (figure I.1). Les échantillons ont été prélevés par carottage de plus de 1 kg de sol sur environ 1 m² à l'aide d'une tarière en acier. Les différentes carottes ont été mélangées et homogénéisées pour former un échantillon composite. La majeure partie des sols (204) provient de zones rurales et a été échantillonnée par des instituts techniques ou de recherche, principalement l'ITCF et l'INRA. Les autres échantillons (40) ont été prélevés dans des zones semi-rurales, à moins de 2000 m d'usines susceptibles de rejeter du Tl, *i.e.* cimenteries, fonderies, usines sidérurgiques, et centrales à charbon. Ces prélèvements ont été réalisés par les Chambres d'Agricultures Départementales, et les renseignements sur les industries ont été fournis par les DRIRE.



Après l'analyse du Tl dans les échantillons de sol, un site à forte concentration en Tl (18 mg Tl.kg⁻¹ de terre fine sèche), au lieu dit Vault de Lugny (Yonne) a été choisi pour étudier le transfert sol-plante en fonction de l'espèce végétale cultivée (tableau I.1). Seules les parties aériennes ont été récoltées, car il est difficile de ne pas contaminer les racines avec de la terre. Les pailles et les grains de blé d'hiver ont été récoltés à maturité en juillet, les tiges et les grains de maïs en septembre. Les feuilles de colza d'hiver ont été prélevées en même temps que le maïs ; c'est donc la seule espèce qui n'a pas été échantillonnée au stade de la récolte. Des légumes, chou pommé et poireau ont été collectés en mars chez un maraîcher à Alès (Gard) (tableau I.1). Les épis ou les siliques ont été récoltés sur 1 m².

Tableau I.1 :

Propriétés des horizons de surface des sols Vault de Lugny et Alès où ont été prélevés des végétaux.

	Vault de Lugny		Alès
roche mère	calcaire Sinémurien	marnes grises feuilletées à ammonites pyriteuses	Valanginien
Tl (mg.kg ⁻¹ de sol sec)	18		3,2
argiles (g.kg ⁻¹)	247		203
limons (g.kg ⁻¹)	698		348
sables (g.kg ⁻¹)	53		449
matière organique (g.kg ⁻¹)	21,2		45,9
pH eau	6,9		8,0
CaCO ₃ (g.kg ⁻¹)	0		265

sources : Laboratoire d'Analyse des Sols (INRA, Arras) et D. Baize.

La variabilité du facteur sol dans le transfert du Tl du sol vers la plante a été étudiée en collectant d'une part des grains de blé d'hiver en juillet sur 12 sites différents, dans l'Yonne, sur des sols contenant de 1,1 à 55 mg Tl.kg⁻¹ de terre fine sèche, et d'autre part des graines de colza d'hiver en juillet sur 24 sites (tableau I.2) contenant de 0,3 à 40 mg Tl.kg⁻¹ de terre fine sèche.

Tableau I.2 :

Roches mères et types de sols des sites où les graines de colza ont été prélevées.

n	nom	roche mère ⁽¹⁾	type de sol ⁽²⁾	Tl (mg.kg ⁻¹)
7	aub1-7	calcaire dur (Dogger)	Chromic Luvisols (tronqués)	0,3-3,9
3	car1-3	marne (Lias Carixien)	Calcaric Cambisols	1,0-2,6
2	dom1-2	argile (Lias Domérien inf.)	Eutric Cambisols	1,0-1,6
1	gry1	calcaire dur (Lias Domérien sup.)	Chromic Luvisols	4,7
6	sin1-6	calcaire dur (Lias Sinémurien)	Stagnic Luvisols (tronqués)	2,7-8,2
5	tn2-7 « terres noires »	calcaire dur (Lias Sinémurien)	Rendzic Leptosols	8,8-39,9

(1) : Baize (1991).

(2) : FAO-UNESCO (1988).

I.2.2. Préparation des échantillons de sols et de végétaux pour le dosage de Tl :

Les sols ont été séchés à l'air ambiant, puis une aliquote d'au moins 50 g a été tamisée à 2 mm.

Les grains de blé et de maïs ont été séparés des glumelles et les graines de colza des siliques. Seuls les grains sont conservés.

Les plantes ont été lavées dans un bain de 0,1 % de HNO₃ (vol/vol) (14 N, pour analyses) et 0,005 % de Triton X-100 (vol/vol) (pour analyses), rincées à l'eau permutée, puis à l'eau distillée, coupées à l'aide de ciseaux de céramique et enfin séchées à 80°C dans une étuve ventilée (Goulas, 1992).

Des aliquotes d'au moins 50 g (si possible) ont été broyées à 100 µm au broyeur planétaire (Retsch PM4) pendant 20 mn, dans des bols en agate pour les sols et en oxyde de zirconium pour les végétaux.

Les échantillons ont été stockés à température ambiante dans des flacons de polypropylène à double fermeture. Avant utilisation, l'échantillon broyé a été homogénéisé par retournement sur un agitateur rotatif pendant au moins une heure.

I.2.3. Mise en solution des sols et des végétaux pour le dosage de Tl :

Le but était de réaliser une extraction du Tl la plus totale possible, simple et rapide pour être utilisée sur de nombreux échantillons. La mise en solution par voie sèche, avec calcination et reprise des cendres dans un acide, n'est pas adéquate pour le Tl, car il est volatil aux températures nécessaires à l'oxydation complète de la matière organique (450-550 °C). De plus, la voie sèche est rarement conseillée car la solubilisation par la reprise à l'acide n'est parfois pas complète (Hoenig & de Kersabiec, 1990). De même, la mise en solution par HF mène à des pertes de Tl par volatilisation vers 140 °C (Sager, 1992). Généralement les échantillons de sols et de végétaux, destinés à l'analyse du Tl, sont mis en solution par voie humide, par chauffage avec de l'acide nitrique concentré. En Suisse, l'acide nitrique 2 N est utilisé (Meyer, 1991). Cet acide détruit les composés aliphatiques et aromatiques par oxydation, estérification et nitration (Hoenig & de Kersabiec, 1990). L'eau régale est moins efficace pour solubiliser le Tl que l'acide nitrique, car certains chlorures de Tl sont faiblement solubles (Crössmann, communication personnelle ; Masson *et al.*, 1996). A cause de la volatilité de beaucoup de composés du Tl, en particulier de certains composés halogénés, la mise en solution en système ouvert n'est pas recommandée (Griepink *et al.*, 1988). Malgré tout, des études parallèles à la thèse ont montré qu'un système ouvert avec refroidissement par reflux n'occasionnait pas de pertes (Masson *et al.*, 1996). Nous avons donc choisi d'utiliser une mise en solution par HNO₃ et H₂O₂, avec un système de condensation pour éviter les pertes (Gomez *et al.*, 1992a ; Masson *et al.*, 1996). L'eau oxygénée complète l'action de l'acide nitrique dans l'oxydation de la matière organique et se transforme en eau lors du chauffage, donc ne complique pas la matrice. Cette digestion ne dissout pas tous les composants des sols et des végétaux, en particulier il est possible que les feldspaths soient incomplètement dissous. Il est donc préférable de parler de Tl extractible à HNO₃ et H₂O₂, et non de Tl total. Par commodité nous continuerons à parler de Tl total. Le National Institute of Standards and Technology (Etats-Unis) utilise un mélange d'acides nitrique, perchlorique, chlorhydrique et fluorhydrique pour faire une extraction totale de Tl (NIST, communication personnelle).

Toute la vaisselle a séjourné dans un bain d'HNO₃ 14 N à 5 % (vol/vol) pendant au moins 6 h, puis a été rincée à l'eau permutée, et à l'eau distillée. Tous les réactifs sont de qualité pour analyses.

Un gramme d'échantillon a été mis en solution dans un tube de verre borosilicaté avec 5 ml d'HNO₃ 14 N à température ambiante, pendant 5 h pour les sols et 24 h pour les végétaux.

Puis 10 ml d'H₂O₂ (30 % vol/vol) ont été ajoutés. Après 12 h pour les sols ou 24 h pour les végétaux, 4 billes de verre borosilicaté ont été mises dans le tube, qui a été chauffé progressivement jusqu'à ébullition douce (environ 120°C) dans un bloc de minéralisation « Gehrhardt » équipé d'un programmeur de température et muni de réfrigérant à serpentin. La température a été maintenue constante pendant 2 h 30. Après refroidissement, les solutions ont été filtrées sur des filtres sans cendres Whatman (filtration lente). Le filtrat a été récupéré dans une fiole de 50 ml, dont le volume a été complété avec de l'eau distillée. Les solutions ont été conservées dans des flacons de polypropylène, et analysés moins d'une semaine après.

I.2.4. Dosage du Tl dans les sols et les végétaux :

Dosage du Tl par spectrométrie d'absorption atomique :

La détermination du Tl dans les extraits a été réalisée à 276,8 nm, par spectrométrie d'absorption atomique par électrothermie à four graphite (SAAET) muni d'une plate forme de L'vov, avec correction du fond par effet Zeeman (Varian SpectraA 400) pour les sols, et par effet Zeeman ou par lampe au deuterium (Varian SpectraA 300) pour les plantes. Le modificateur était un mélange de Pd (50 mg.l⁻¹), de NH₄H₂PO₄ (5 g.l⁻¹) et d'acide citrique (10 g.l⁻¹). Deux répétitions de dosage par extrait ont été réalisées et le résultat n'est accepté que si le pourcentage de variation est inférieur à 5 %. La méthode des ajouts dosés a été utilisée pour les extraits de sol, car les matrices étudiées étaient très variées et complexes. La méthode de détermination est détaillée dans Masson *et al.* (1996). Dans la suite du document, les résultats sont exprimés sur la base de la matière sèche à 105°C (en mesurant le pourcentage d'eau dans 1 g d'échantillon, en le mettant à l'étuve à 105°C jusqu'à masse constante), sauf indications contraires.

Dosage du Tl par spectrométrie d'émission optique par plasma d'argon couplée au spectromètre de masse :

La spectrométrie d'émission optique couplée au spectromètre de masse (ICP-MS) Perkin-Elmer Elan 5000 a été utilisée lorsque les concentrations en Tl des extraits étaient inférieures à la limite de quantification du SAAET.

II.2.5. Contrôle de la qualité de l'analyse du Tl :

Il n'existe pas encore de méthode certifiée pour la mise en solution et le dosage du Tl dans les échantillons à caractère environnemental. L'International Standard Organization est en train de concevoir une norme à ce propos. Il a donc été impératif de contrôler la qualité des résultats obtenus.

Exactitude :

L'exactitude est l'étroitesse de l'accord entre le résultat obtenu et la valeur conventionnellement vraie de la grandeur mesurée (AFNOR, norme NFX 07-001 relative aux termes de métrologie, décembre 1994). Elle se mesure par le calcul de l'erreur relative de mesure (ε) :

$$\varepsilon = \frac{R - C}{C} \quad R : \text{résultat} \quad C : \text{valeur vraie}$$

Les valeurs vraies sont les concentrations en Tl de deux échantillons de sol, certifiées par le National Institute of Standards and Technology : NIST Standard Reference Material 2711 ($2,47 \pm 0,15 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$) et NIST Standard Reference Material 2709 ($0,74 \pm 0,05 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$).

Dans chaque série d'analyse, nous avons mis en solution un échantillon certifié (tous les 19 échantillons de sol). Il n'existe pas encore d'échantillon certifié en Tl pour les végétaux.

Reproductibilité :

La reproductibilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesures individuelles, en faisant varier une condition (la méthode de mesure, l'observateur, l'instrument, le lieu, la date...) (AFNOR, norme NFX 07-001). L'écart-type expérimental (sur $n-1$) ou le pourcentage de variation peuvent exprimer quantitativement la reproductibilité.

La reproductibilité totale (R_T) a été estimée en faisant 3 mises en solution sur 10 % des échantillons et en les analysant de façon aléatoire en plusieurs fois.

La reproductibilité de la mise en solution (R_S) a été évaluée en analysant deux répétitions de mise en solution le même jour, à la suite.

La reproductibilité de la méthode de détermination (R_D) a été mesurée par la détermination du Tl dans un même extrait, lors de dosages différents (jour et four graphite différents...).

Limites de détection :

La limite de détection est la concentration la plus basse qui peut être considérée comme différente du blanc d'attaque, *i.e.* qui peut être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte (Hoenig & de Kersabiec, 1995). Il existe de nombreuses définitions de ce concept. Celle de l'International Union of Pure and Applied Chemistry repose sur une démonstration statistique. L'hypothèse nulle est le cas où l'analyte est mesuré comme supérieur au blanc, alors qu'il est réellement absent. L'erreur associée à l'hypothèse nulle, et celle associée à l'hypothèse alternative, sont choisies à 5 %. En supposant la distribution normale et la variance constante, la limite de détection est égale à 3,29 fois l'écart-type de la réponse du blanc. Cet écart est calculé en mesurant plusieurs fois un même blanc d'attaque (Currie & Horwitz, 1994). D'autres utilisent une définition proche : 3 fois l'écart-type du blanc (De Ruck, 1989). Hoenig & Aubrun-de Kersabiec (1995) ont une définition très différente : la moyenne du blanc plus 3 fois son écart-type. Ces différentes définitions représentent la limite de détection de l'appareil. Nous avons choisi d'utiliser aussi une limite de détection reflétant la qualité de l'ensemble des étapes, de la mise en solution au dosage proprement dit : 3 fois l'écart-type des différents blancs d'attaque, " mis en solution " et analysés à des moments différents. Nous avons réalisé un blanc d'attaque dans chaque série d'analyse, soit tous les 19 échantillons.

La limite de détermination ou de quantification représente un indicateur des capacités effectives de la technique en présence d'échantillons réels. Elle n'a pas de définition précise, mais elle exprime la plus faible concentration d'analyte qui peut raisonnablement être quantifiée dans la matrice envisagée. Pour Hoenig & Aubrun-de Kersabiec (1995) sa valeur est admise comme 5 à 10 fois la limite de détection, et pour Currie & Horwitz (1994) comme 3,04 fois la limite de détection (10 fois l'écart-type du blanc). C'est cette dernière que nous avons utilisée.

Contrôle de l'exactitude de l'analyse du Tl par ICP-MS :

L'exactitude de l'analyse du Tl par ICP-MS a été déterminée en comparant les résultats de la détermination du Tl dans 3 extraits de matrices différentes (graine de colza, tige de maïs et partie aérienne de colza) obtenus par ICP-MS et par SAAET. Les extraits analysés à l'ICP-MS ont été dilués 100 fois avant dosage.

I.2.6. Autres analyses sur les échantillons de sols et de végétaux :

Cinquante-trois caractérisations (pH, fractions granulométriques, matières organiques, éléments majeurs et en traces...), sur une sous-population de 79 sols, représentative de la collection entière pour la distribution en Tl.

Le Pb et le Cd ont été mesurés par SAAET, après mise en solution par HNO_3 et H_2O_2 , dans les végétaux prélevés sur le site de Vault de Lugny, ainsi que le Cd, le Cr, le Ni et le Pb dans les graines de colza. Sur ces mêmes graines ont été dosé le N Kjeldahl, ainsi que le P, le K, le Ca, le Mg, le Na, le Fe, le Mn, le Zn et le Cu à l'ICP-AES Varian Liberty 200.

I.2.7. Méthodes d'étude de l'origine du Tl des sols :

Il est souvent difficile de déterminer si le Tl est d'origine pédo-géochimique ou anthropique (industrielle et agricole). Deux méthodes relativement simples à mettre en oeuvre peuvent être utilisées, les “comparaisons verticales et horizontales” (Baize, 1994 ; Baize, 1996).

La comparaison verticale consiste à analyser les concentrations en Tl des différents horizons. Si la teneur en Tl est très supérieure dans l'horizon de surface, alors le Tl peut être considéré comme ayant une origine anthropique. Les horizons doivent avoir une composition chimique proche, *i.e.* teneurs en argile, en fer... pour que la comparaison soit validée.

La comparaison horizontale part du principe que plus un sol est proche d'une source anthropique polluante en Tl, plus sa concentration en Tl est importante. Des prélèvements de sol à des distances croissantes ont donc été effectués, dans des sites similaires (pas d'écran végétal, même texture et roche mère...).

I.2.8. Analyses statistiques :

Le logiciel STATITCF (ITCF, Paris) a été utilisé pour tous les calculs statistiques. Les matrices des corrélations entre la concentration en Tl dans les sols ou les plantes et les autres propriétés du sol et/ou les concentrations en Tl dans les graines de colza ont été construites. Des régressions linéaires multiples progressives ont été également réalisées : la variable

expliquée était la concentration en Tl du sol, et les régresseurs les autres caractéristiques physico-chimiques des sols. Le niveau de confiance a été fixé à 5 %. Le but était l'étude du déterminisme des concentrations en Tl, *i.e.* la prédiction de la forte probabilité de trouver des concentrations en Tl élevées, au vu des autres caractéristiques du sol.

I.3. RESULTATS ET DISCUSSION : LES TENEURS TOTALES EN Tl DANS L'HORIZON SUPERIEUR DES SOLS COLLECTES

I.3.1. Qualité de l'analyse du Tl dans les sols :

Exactitude des déterminations :

Les erreurs relatives de mesure sur 8 répétitions des mises en solution de chaque échantillon certifié par le NIST ont été :

$$\varepsilon_{\text{NIST2711}} = 2,7 \% \text{ sur } 2,4 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ de sol.}$$

$$\varepsilon_{\text{NIST2709}} = 45,9 \% \text{ sur } 0,74 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ de sol.}$$

Nous avons donc eu un problème d'analyse pour le NIST 2709, qui provient certainement d'une mise en solution incomplète. Une partie du Tl peut être dans les feldspaths, qui ne seraient pas entièrement dissous par le mélange d'acide nitrique et d'eau oxygénée. Une autre hypothèse est que cet échantillon contiendrait une concentration élevée en chlore qui conduirait à des précipités insolubles. Nous n'avons pas pu obtenir la composition en chlore par le NIST.

Reproductibilité des déterminations :

Les pourcentages de variation ont été calculés sur 25 échantillons.

$$R_T = 22,2 \% \text{ pour les concentrations inférieures à } 0,2 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ de sol.}$$

$$R_T = 12,6 \% \text{ pour les concentrations intermédiaires}$$

$$R_T = 4,2 \% \text{ pour les concentrations supérieures à } 1 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ de sol.}$$

La reproductibilité totale est donc moyenne et dépendante de la concentration de l'échantillon.

$$R_S = 2,24 \% \text{ sur 2 mises en solution d'un échantillon à } 0,468 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ de sol.}$$

La reproductibilité des mises en solution est de bonne qualité.

Une partie de la R_D a été estimée en déterminant plusieurs fois la concentration en Tl dans un même extrait du sol NIST2711, au cours d'un même dosage. La première détermination (D1) a été réalisée en 1° position, la seconde (D2) en 6° position (4 h 30 après la 1°), et la troisième (D3) en 16° position (5 h après la 2°). Cette R_D ne tient pas compte des différences engendrées par les réglages qui doivent être modifiés entre les séries de dosages, à

cause du remplacement du four graphite tous les 25-28 échantillons, qui oblige à changer d'autres paramètres tels que les quantités de modificateur et le programme thermique. Les fours n'ont en effet pas des performances parfaitement identiques.

$$D1 = 2,438 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ de sol.}$$

$$D2 = 2,360 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ de sol.}$$

$$D3 = 2,204 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ de sol.}$$

La dérive de l'appareil est donc importante, puisque le pourcentage de variation est de 7,13 % entre la 1^o et la 16^o position. En 16^o position, le résultat est sorti de la fourchette acceptable donnée par le NIST : 2,32-2,62 mg Tl.kg⁻¹ de sol.

La diminution de la concentration mesurée avec l'augmentation du nombre d'atomisations peut s'expliquer d'une part par la détérioration du four et d'autre part par l'accumulation de modificateur sur la plate-forme.

Nous avons tenté d'expliquer la reproductibilité totale en fonction de paramètres connus du dosage concernant l'ordre de détermination. Nous avons construit un indicateur (I) qui devrait varier comme la reproductibilité totale :

$$I = \mu + \sigma$$

μ : position moyenne d'un extrait sur le plateau d'injection (état moyen de vétusté du four)
 σ : écart-type des positions d'un extrait (variation de l'état du four)

Ce modèle succinct explique la reproductibilité totale pour 19 échantillons sur les 25. Les 6 autres ont une reproductibilité plus mauvaise que prévue. Pour 5 d'entre eux, l'explication semble être la faiblesse de la concentration en Tl (moins de 0,26 mg Tl.kg⁻¹ de sol) qui augmente la variation. Il ne reste qu'un échantillon, dont nous ne savons pas expliquer la mauvaise reproductibilité (figure I.2).

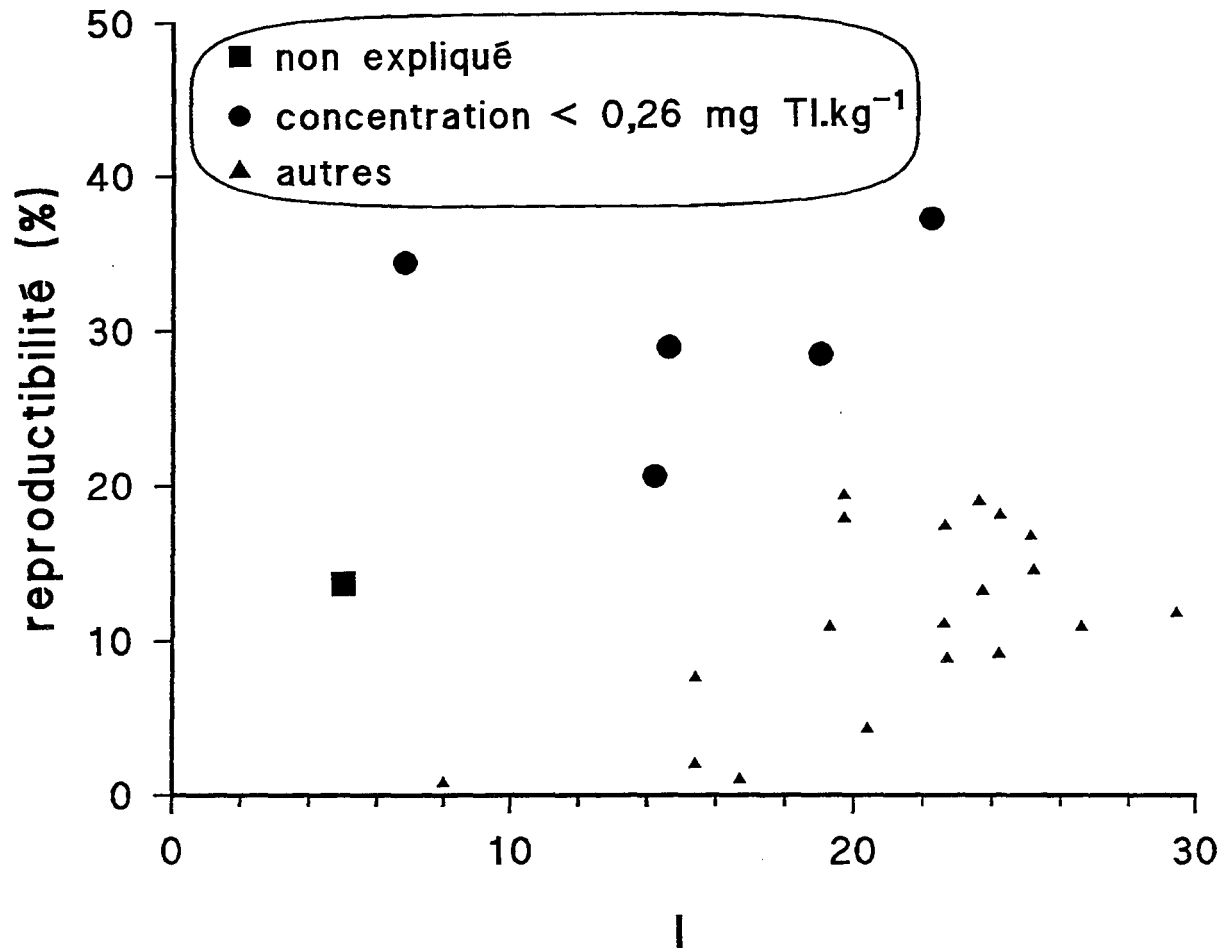


Figure I.2

Reproductibilité observée en fonction de I, indicateur calculé.

Limite de détection :

Avec 19 blancs d'attaque réalisés à des dates différentes et analysés lors de dosages différents, la limite de détection est de $0,99 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ d'extrait, soit $49,5 \mu\text{g Tl.kg}^{-1}$ de sol. C'est la limite de détection de notre méthode.

Si on utilise la définition couramment employée, qui est la limite de détection de l'appareil, la limite de détection s'abaisse à $0,078 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ d'extrait, soit $3,9 \mu\text{g Tl.kg}^{-1}$ de sol. Elle est de très bonne qualité par rapport à celles qui sont citées dans la littérature : 0,8 (de Ruck, 1989), 2 (Griepink *et al.*, 1988) et $2,5 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ d'extrait (Crössmann, communication personnelle). La limite de quantification de l'appareil peut donc être évaluée à $12 \mu\text{g Tl.kg}^{-1}$ de sol.

I.3.2. Distribution des concentrations en Tl dans les 244 sols collectés :

Le mode de collecte des échantillons de sol (opérateurs multiples, matériel différent...) introduit un biais. En toute rigueur, nous ne devrions pas comparer les résultats, mais nous supposons que l'erreur est négligeable.

La fourchette des concentrations totales en Tl est étendue, puisqu'elle est comprise entre $0,04$ à 55 mg Tl.kg^{-1} de sol. La distribution est asymétrique, puisque la moyenne est de $1,51 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol et la médiane de $0,29 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol. Elle est aussi multimodale (figure I.3).

Les concentrations en Tl les plus fréquentes, comprises entre le 1^o et le 9^o décile, sont $0,13$ - $1,54 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol, et peuvent être utilisées en première approximation pour caractériser les sols agricoles français. Elles représentent le Tl d'origine pédo-géochimique, *i.e.* provenant de l'altération des roches mères, de la pédogenèse, et d'autres phénomènes naturels, et d'origine anthropique, *e.g.* les retombées atmosphériques et les pratiques agricoles.

Des concentrations supérieures au 9^o décile ($1,54 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol) ont été trouvées dans 5 secteurs géographiques (figure I.1) : à Coulaures (Dordogne), à Alès (Gard), à Montargis (Loiret), dans le Val de Saône, et sur la bordure Nord du Morvan. Les deux échantillons provenant d'Alès ont été prélevés à 500 m d'une aciérie. Les autres viennent de sites ruraux.

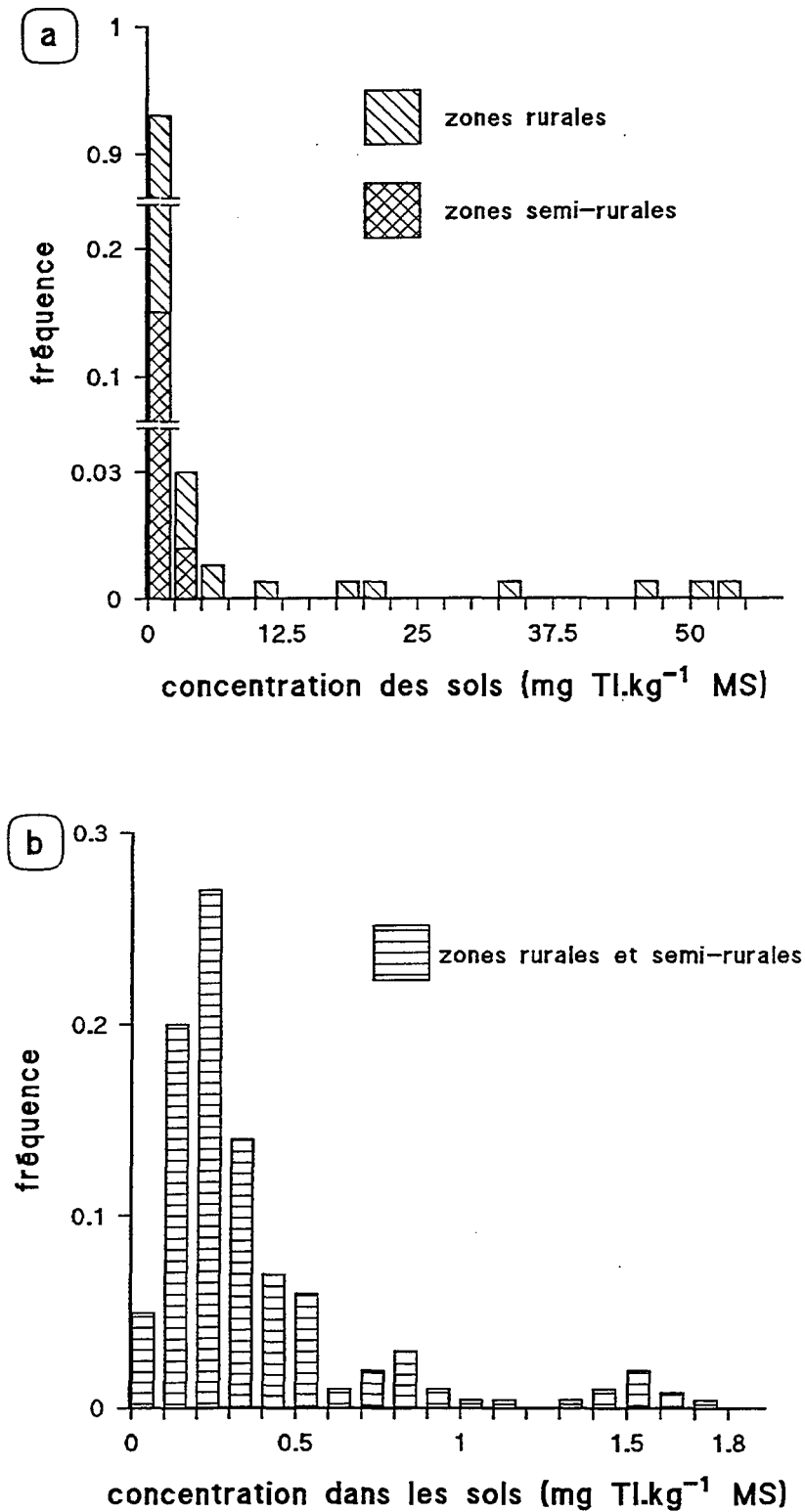


Figure I.3

Distribution des concentrations des 244 sols récoltés.

a. Distribution des concentrations de tous les sols.

b. Détail : distribution des concentrations inférieures à $1,8 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$.

Les concentrations en Tl ont un ordre de grandeur similaire à celui trouvé dans d'autres pays, mises à part la moyenne (*c.f.* tableau 3 page 27) et les valeurs suisses. La valeur moyenne de nos échantillons ($1,51 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol) est supérieure à celles de Haute Autriche ($0,3 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol) et de Chine ($0,58 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol). Ceci peut s'expliquer par l'existence de quelques concentrations très fortes dans notre population. Les valeurs des concentrations mesurées en Suisse sont également plus faibles que les nôtres, *e.g.* d'un facteur 6 pour la médiane. La méthode de mise en solution des échantillons est sans doute à l'origine de ce phénomène. En effet, en Suisse les chercheurs utilisent l'acide nitrique 2N, réactif moins agressif que l'acide nitrique 14N.

Il est à noter que la moyenne ($1,51 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol) ne caractérise pas de façon satisfaisante une distribution non gaussienne, d'où l'intérêt d'utiliser la médiane.

Les concentrations en Tl de cette population sont du même ordre de grandeur que celles en Cd dans une population de 516 autres sols agricoles français, dont la médiane est $0,22 \text{ mg Cd.kg}^{-1}$ de sol (Baize, 1996). Cependant, du fait des difficultés analytiques rencontrées, le Tl a moins intéressé les scientifiques et les pouvoirs publics que le Cd. Les deux éléments sont non essentiels en l'état actuel des connaissances, présentent des risques de toxicité chronique à faibles doses chez l'homme, et ont une forte mobilité dans les sols.

I.3.3. Origine des fortes concentrations :

L'origine du Tl a été recherchée dans 3 sites : sous forêt à Coulaures ($1,7 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol), dans une friche, un champ de céréales et chez un maraîcher à Alès ($3,3 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol) et dans différents agrosystèmes sur la bordure du Morvan ($1,7\text{-}55 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol) (tableau I.3).

Tableau I.3 :

Caractéristiques des horizons de surface des 3 sites à fortes concentrations en Tl, où l'origine du métal est recherchée.

	Coulaures (Dordogne)	sites Alès (Gard)		Vault de Lugny (Yonne)
		1000 m	1500 m	
roche mère	calcaire dur (Bathonien)	marnes grises feuilletées à ammonites pyriteuses (Valanginien)	marnes grises feuilletées à ammonites pyriteuses (Valanginien)	calcaire dur (Sinémurien)
type de sol ⁽¹⁾	eutric Cambisol argileux	calcaric Cambisol argileux	calcaric Cambisol argileux	stagnic Luvisol (tronqué)
couvert végétal	forêt	maraîchage	céréales	blé
Tl (mg.kg ⁻¹)	2,5	3,2	18,2	17,0
argile (g.kg ⁻¹)	601	203	264	247
limon (g.kg ⁻¹)	162	348	448	698
sable (g.kg ⁻¹)	237	449	288	53
matières organiques (g.kg ⁻¹)	66,0	45,9	48,5	21,2
pH (eau)	6,4	8,0	8,0	6,9
CaCO ₃ (g.kg ⁻¹)	< 2	265	173	0

⁽¹⁾ FAO-UNESCO (1988).

A Alès :

A Alès (figure I.4), la source potentielle de rejet de Tl est une ancienne aciérie, en raison de l'utilisation de minerais de fer et de charbon. La comparaison horizontale montre que l'usine n'est pas la source de Tl, puisque l'échantillon prélevé le plus loin de l'aciérie contient le plus de Tl (tableau I.4).

Tableau I.4 :

Comparaison horizontale à Alès : concentrations en Tl (mg Tl.kg⁻¹ de sol MS) de l'horizon 0-20 cm à distances croissantes de l'aciérie.

500 m	1000 m	1500 m
friche	maraîchage	céréales
4,4	3,2	18,2

La comparaison verticale (tableau I.6) montre que la concentration en Tl dans les deux sites les plus proches de l'usine est constante dans le profil, laissant penser que l'origine du Tl est pédo-géochimique. La bordure sud-est des Cévennes appartient en effet 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 (figure I.5) (Nicolini, 1970). Il existe

d'ailleurs à Alès d'anciennes mines de fer et de charbon. La roche mère de nos échantillons de sol est une marne grise feuilletée du Valanginien à ammonites pyriteuses. Il est probable que le Tl des sols provient des pyrites. Dans le site le plus éloigné, la concentration en Tl diminue de 41 % avec la profondeur, mais pas suffisamment pour pouvoir affirmer qu'il s'agit d'une pollution anthropique. Il est cependant possible que l'épandage régulier d'amendements agricoles ait augmenté la concentration en Tl, qui est déjà géologiquement élevée. Les intrants agricoles susceptibles d'apporter du Tl seraient le fumier et les engrais phosphatés. En effet, 98 % du Tl ingéré par le bétail est excrété dans l'urine et les fèces (Crössmann, 1984). Cependant, en raison du mélange des fourrages provenant de lieux de production différents, il est peu probable qu'un troupeau ne consomme que des fourrages à concentration en Tl élevée, qui conduiraient à la production de fumier à forte teneur en Tl. Certains engrais phosphatés, comme les phosphates naturels d'Algérie, peuvent contenir jusqu'à 3 mg Tl.kg⁻¹ MS (Mench, communication personnelle). Par contre les boues de station d'épuration et les engrais potassiques semblent avoir des concentrations en Tl faibles (Zartner-Nyilas, 1987). Malgré tout, les intrants de Tl par l'agriculture sont mal connus, et c'est un domaine qu'il serait intéressant de faire progresser.

Sur la bordure Nord du Morvan :

La bordure Nord du Morvan (figure I.6) appartient aussi à l'aire de métallotectes décrite précédemment. Ces sols ont été étudiés par Baize & Chrétien (1994) : ils contiennent des concentrations en éléments traces élevées d'origine pédo-géochimique (Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Pb et Cd). Ces sols appartiennent à 3 types (Baize & Chrétien, 1994) : les sols hérités de marnes carixiennes, où nous avons trouvé 3-3,4 mg Tl.kg⁻¹ de sol, les "sols marron" sur calcaire sinémurien contenant 7,4-17 mg Tl.kg⁻¹ de sol, et les "terres noires" sur calcaire sinémurien à 47-55 mg Tl.kg⁻¹ de sol. Les sols sur calcaire sinémurien contiennent aussi beaucoup de fer, de manganèse et de phosphore. L'analyse de concrétions à très fortes concentrations en Mn, les "plombs de chasse", montrent qu'ils contiennent 230 mg Tl.kg⁻¹, et de concrétions à fortes concentrations en P, les "nodules phosphatés", 19 mg Tl.kg⁻¹ (tableau I.5). Ces minéralisations seraient d'origine pédologique (plombs de chasse) ou sédimentaire (nodules phosphatés).

Tableau I.5 :

Composition des plombs de chasse et des nodules phosphatés d'une terre noire (Baize & Chrétien, 1994).

	plombs de chasse	nodules phosphatés
Fe total HF (g.kg ⁻¹)	121,5	106,5
P ₂ O ₅ total (g.kg ⁻¹)		231,0
Mn total HF (g.kg ⁻¹)	76,1	6,06
Cr total HF (mg.kg ⁻¹)	115	113
Cd total HF (mg.kg ⁻¹)	34,9	0,77
Co total HF (mg.kg ⁻¹)	159	246
Ni total HF (mg.kg ⁻¹)	497	558
Pb total HF (mg.kg ⁻¹)	3200	163
Zn total HF (mg.kg ⁻¹)	4984	1182
Cd total HF (mg.kg ⁻¹)	91,1	140

On peut supposer que le Tl a la même origine que les autres éléments traces, *i.e.* pédo-géochimique. Cette hypothèse est confirmée par une comparaison verticale dans un sol marron, au lieu dit Vault de Lugny (Yonne) : l'horizon profond contient presque 4 fois plus de Tl que l'horizon de surface (tableau I.6). Les concentrations en autres métaux (Zn, Cr, Ni, Pb et Cd) suivent la même tendance (Baize, 1996).

A Coulaures :

A Coulaures (figure I.7), il n'existe *a priori* pas de source potentielle de Tl, puisqu'il n'y a pas d'industrie à proximité, et que les intrants agricoles sont nuls puisqu'il s'agit d'un sous-bois. La comparaison verticale (tableau I.6) confirme l'origine pédo-géochimique du Tl. La roche mère est un calcaire dur jurassique (Bathonien). Nous n'avons pas pu expliquer la raison de la forte concentration en Tl.

Tableau I.6 :

Comparaisons verticales dans les 3 sites étudiés : concentrations en Tl des différents horizons (en mg Tl.kg⁻¹ de sol).

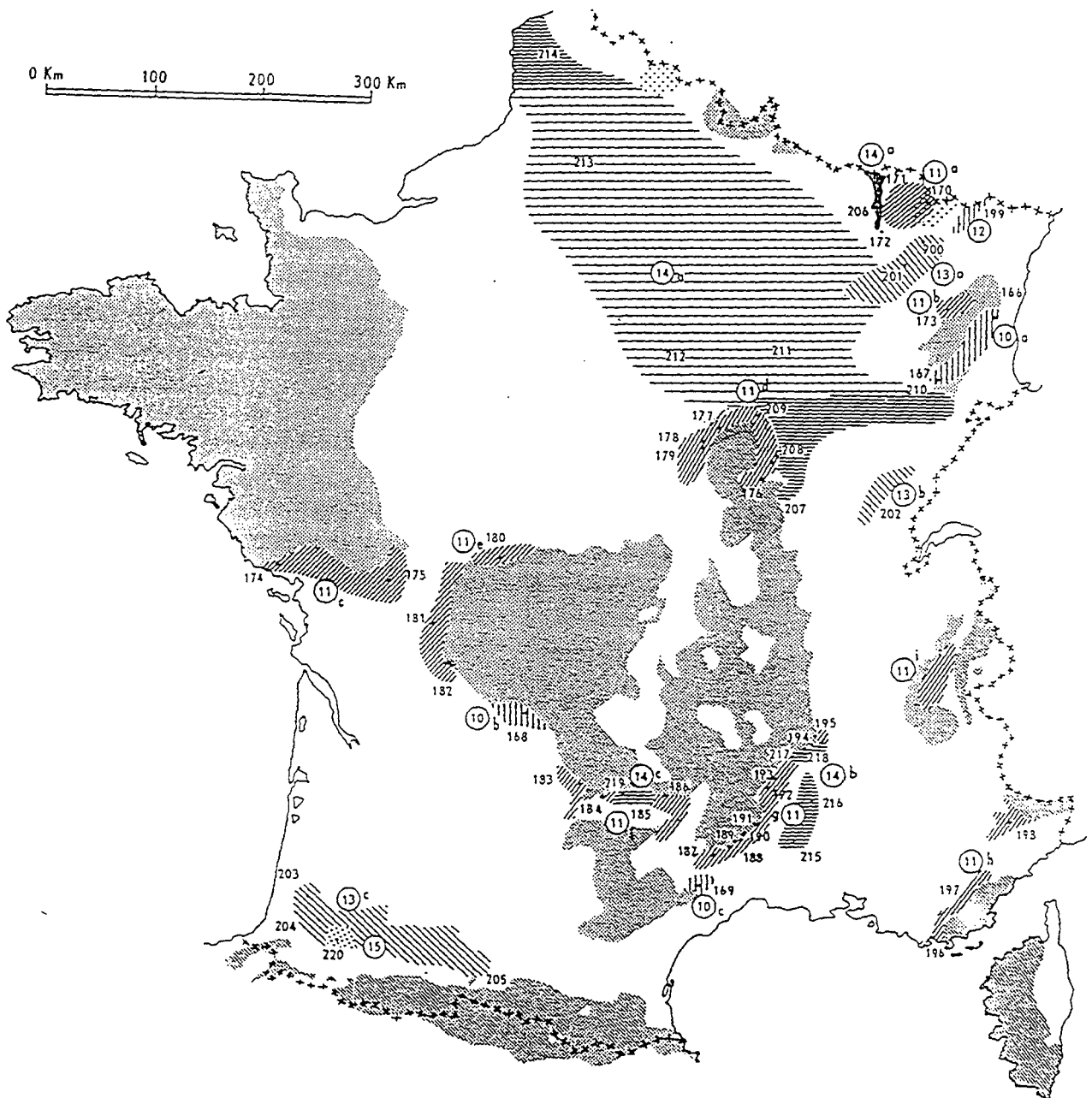
horizon	sites				
	Vault de Lugny	Alès			Coulaures
		500 m	1000 m	1500 m	
0-20 cm	17,0	4,4	3,2	18,2	2,5
20-40 cm		4,5	2,7	15,8	2,7
40-60 cm		4,3	3,6	12,9	2,5
90-95 cm	64,4				



Figure I.4

Localisation du site « Alès ».

(source : carte IGN, série bleue, 2840 ouest)



— Métallotectes liés à la paléogéographie et à la lithologie du Houiller au Crétacé.
(Pour l'essentiel : métallogénie antécrotacée de plate-forme).

- 10 : aire des concentrations (U, Cu, Pb, Mo) encaissées dans le Houiller et le Permien;
- 11 : aire des métallotectes de transgression épihercynienne et de tectonique de couverture (Pb, Zn, Ba, F, pyr, Sb)
- 12 : aire des évaporites du Muschelkalk (Na);
- 13 : aire des évaporites du Keuper (Na, K);
- 14 : aire du premier niveau structural de la couverture épihercynienne à Fe, P, V;
- 15 : aire de formation de l'avant-fosse pyrénéenne (pétrole, SH_2).

Figure I.5

(source : Nicolini, 1970)

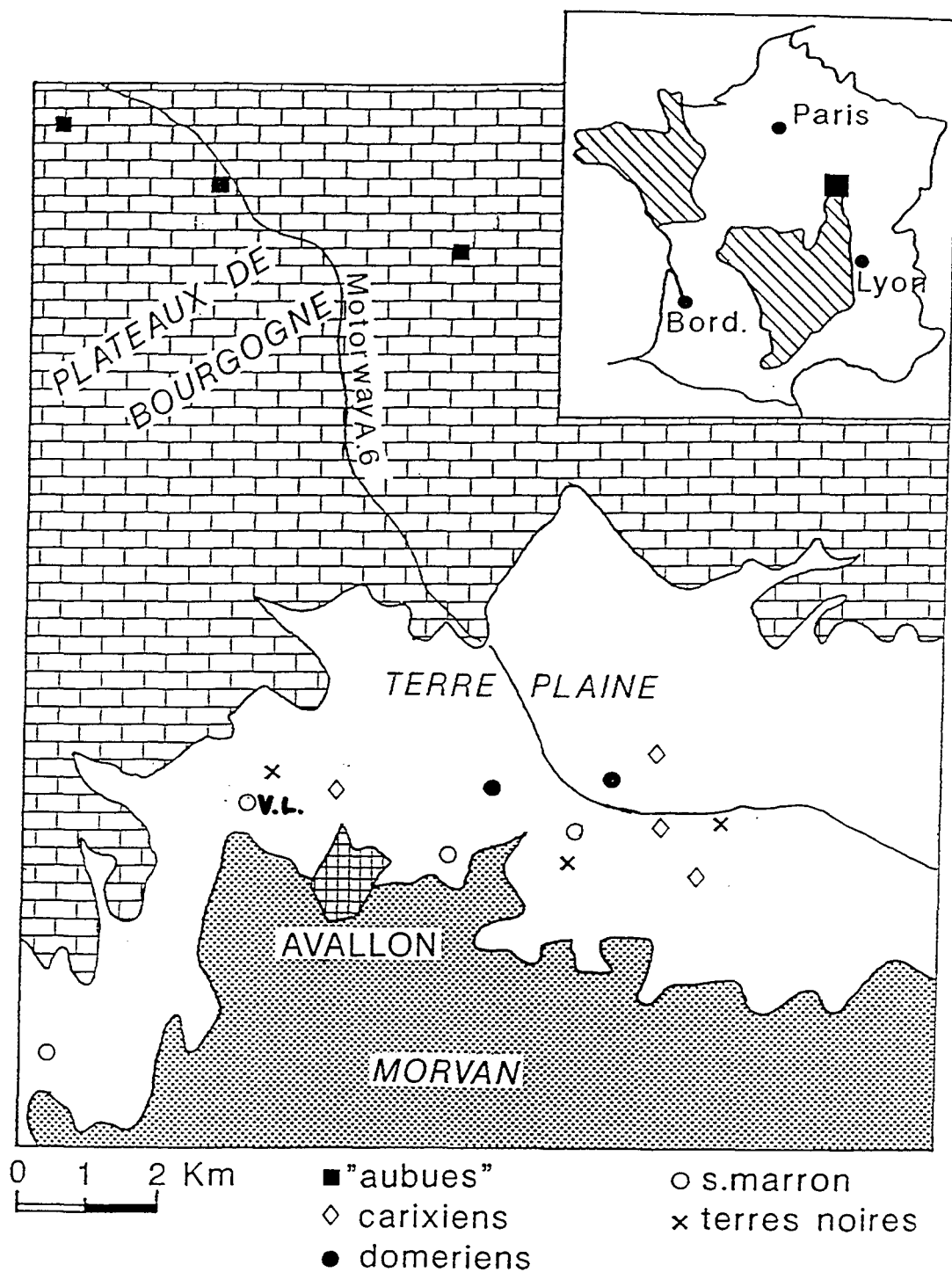


Figure I.6

Localisation du site Vault de Lugny et des autres sites de la bordure Nord du Morvan.



Figure I.7

Localisation du site « Coulaures ».

(source : carte IGN, série bleue, 1934 est)

Conclusion :

Dans les zones rurales et semi rurales, nous n'avons pas pu mettre en évidence une augmentation de la concentration en Tl de l'horizon de surface par rapport à celle des horizons plus profonds. Les fortes teneurs semblent d'origine pédo-géochimique, peut-être légèrement augmentées par des intrants agricoles dans le site du champ de céréales à Alès.

Les concentrations en Tl des sols prélevés autour des cimenteries, des centrales thermiques à charbon et des industries métallurgiques sont inférieures à 1 mg Tl.kg^{-1} de sol sauf dans un cas, sur le site de Belin Beliet (Gironde). Sur ce site, le substrat, prélevé sur l'emplacement même d'une ancienne usine de recyclage de batteries de plomb, contient $3,7 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de substrat. A quelques mètres de là, la concentration en Tl est de $0,257 \text{ mg.kg}^{-1}$ de sol. Autour des autres industries étudiées, les sols ne sont pas pollués en Tl non plus (tableau I.7), ce qui ne veut pas dire que ces usines n'émettent pas de Tl puisqu'on ne connaît pas la concentration de fond en Tl à ces endroits. Les teneurs en Tl ont peut être augmenté à cause des activités humaines, mais sans atteindre de fortes concentrations.

Tableau I.7 :

Concentrations en Tl (en mg.kg^{-1} MS) dans les sols prélevés dans des zones semi-rurales à proximité de sources potentiellement polluantes en Tl.

source potentielle	n	moyenne	médiane
métallurgie	12	1,29	0,41
charbon	13	0,44	0,44
cimenterie	15	0,44	0,37

Cette étude ne permet pas d'affirmer ou de rejeter l'existence d'activités humaines polluantes en Tl en France, mais nous n'avons pas pu mettre en évidence de telles pollutions. Rappelons en effet que nous n'avons eu accès qu'à un nombre limité de sites (40 échantillons de sols provenant de sites potentiellement pollués en Tl).

I.3.4. Etude du déterminisme des concentrations en Tl dans une sous-population représentative pour la distribution du Tl :

Les corrélations et relations entre la concentration en Tl et les autres propriétés physico-chimiques ont été étudiées sur une sous-population de 79 sols, caractéristique de la population

totale collectée pour la distribution de Tl, *i.e.* mêmes valeurs pour la médiane et pour le 9^e décile et dispersée géographiquement.

Influence de la roche mère sur la concentration en Tl du sol :

Dans cette sous-population, certaines zones géographiques (Massif Central) et certaines roches mères (métamorphiques et éruptives) sont sous-représentées.

Les sols hérités de calcaires ou de marnes ont des concentrations en Tl les plus élevées des sols issus de roches sédimentaires (figure I.9). La relation entre la concentration en Tl des sols et les roches mères calcaires a déjà été décrite (Wenqi *et al.*, 1992). Ces auteurs expliquent ce phénomène par le fait que pendant l'altération des roches, K, Na, Ca et Mg sont lessivés, alors que le Tl reste sur place, et est donc concentré dans le sol par rapport à la roche, 1 m³ de sol provenant de l'altération de 627 m³ de calcaire. Mais dans cette étude, nous émettons plutôt l'hypothèse que le Tl est présent dans les sulfures contenus dans le calcaire ou les marnes.

Les échantillons de sols dont la roche mère est magmatique ou métamorphique sont mal représentés dans notre population (respectivement 5 et 2). Cependant, il serait possible que l'influence de la roche mère se manifeste dans un cas : dans le Bas Morvan, à La Roche en Brénil, un sol brun acide mésotrophe sur granite a une concentration en Tl élevée (1,7 mg Tl.kg⁻¹ de sol), alors que dans la même région, à Rouvray, un sol très proche par ses caractéristiques physico-chimiques, mais sur gneiss, a une concentration en Tl moyenne (0,3 mg Tl.kg⁻¹ de sol) (tableau I.8).

Tableau I.8 :

Caractéristiques communes et divergentes entre les 2 sols du Bas-Morvan, des communes de La Roche en Brénil et Rouvray (Côte d'Or).

	La Roche en Brénil	Rouvray
caractéristiques communes	sol brun acide mésotrophe sableux (56,6 %) pH : 5,8 pas de calcaire fortes concentrations : K : 4,36 g total.100g ⁻¹ Na : 1,36 g total.100g ⁻¹ Al : 9,24 g total.100g ⁻¹ C/N moyen : 11,61	sol brun acide mésotrophe sableux (60,1 %) pH : 5,2 pas de calcaire K : 4,40 g total.100g ⁻¹ Na : 1,85 g total.100g ⁻¹ Al : 8,18 g total.100g ⁻¹ C/N moyen : 10,39
différences	C organique : 24,9 g.kg ⁻¹ Mn : 1095 mg total.kg ⁻¹ Li : 123,9 mg total.kg ⁻¹ Ba : 231,5 mg total.kg ⁻¹ B : 0,28 mg soluble.kg ⁻¹ Fe total : 1,52 % roche mère : granite	C organique : 13,2 g.kg ⁻¹ Mn : 588 mg total.kg ⁻¹ Li : 58,7 mg total.kg ⁻¹ Ba : 1225,9 mg total.kg ⁻¹ B : 0,16 mg soluble.kg ⁻¹ Fe total : 2,35 % roche mère : gneiss
Tl	1,7 mg.kg ⁻¹	0,3 mg.kg ⁻¹

Il n'est pas étonnant que certains sols sur granite aient une forte concentration en Tl, car les micas et les feldspaths seraient, avec les argiles, le principal puits du Tl de la croûte terrestre. Le Tl y serait sous forme réduite, en substitution du K^+ (Lepp *et al.*, 1995). Walk (1982) a aussi émis l'hypothèse que le Tl des granites du Baden-Württemberg et des sols issus de ces roches est lié à la biotite. La plus faible concentration en Tl du sol issu du gneiss pourrait être due à une différence dans la composition minérale des deux roches (granite et roche) ou bien à l'appauvrissement en Tl des minéraux du gneiss lors du métamorphisme.

Influence de la texture du sol sur la concentration en Tl :

Les sols limoneux et argilo-limoneux contiennent le plus de Tl (figure I.10). Les sols ayant des concentrations en Tl inférieures à $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ de sol ont des teneurs en argiles granulométriques inférieures à 11 %. Ceci semble logique si l'on suppose que le Tl se trouve en majorité en remplacement de K^+ dans les silicates primaires (feldspaths, micas) et secondaires (argiles minéralogiques) ou lié aux oxydes (de Mn en particulier, *c.f.* paragraphe suivant). En moyenne, selon Duchaufour (1988), ces minéraux se trouvent surtout dans les fractions des argiles granulométriques (environ 80 % de la fraction) et des limons (environ 50 % de la fraction). La fraction sableuse ne contient en revanche qu'environ 30 % de ces minéraux (figure I.8), ce qui pourrait expliquer nos résultats. Cependant, la répartition de ces minéraux dans les fractions granulométriques dépend fortement de la roche mère et de la pédogenèse. Les feldspaths se trouvent plutôt dans les fractions limons des sols de « limons », et dans les fractions limons et sables dans les sols issus des roches cristallines. Les micas se trouvent dans les fractions sables, limons ou argiles selon la taille du minéral originel et son degré d'altération pédologique. Les oxydes de Fe et de Mn sont autonomes (granulométrie très fine) ou associés aux minéraux argileux.

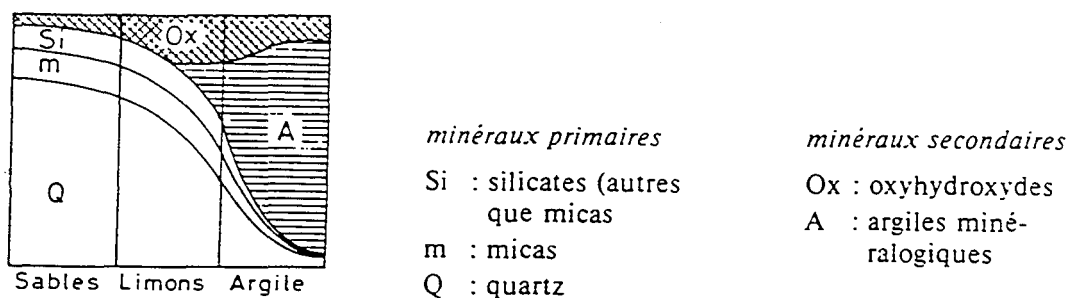


Figure I.8

Composition moyenne des fractions granulométriques.

(source : Duchaufour, 1988)

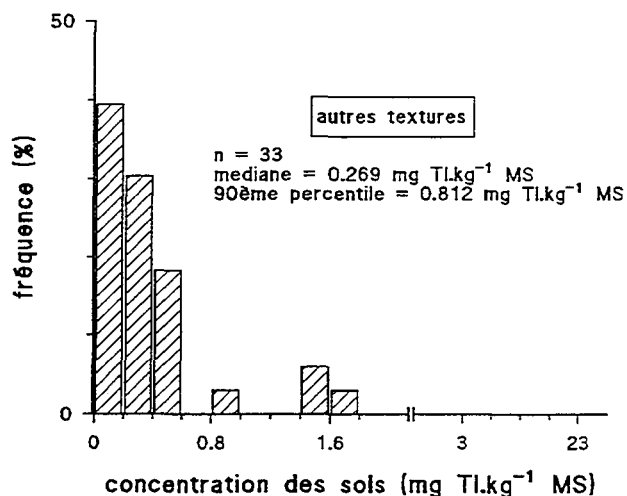
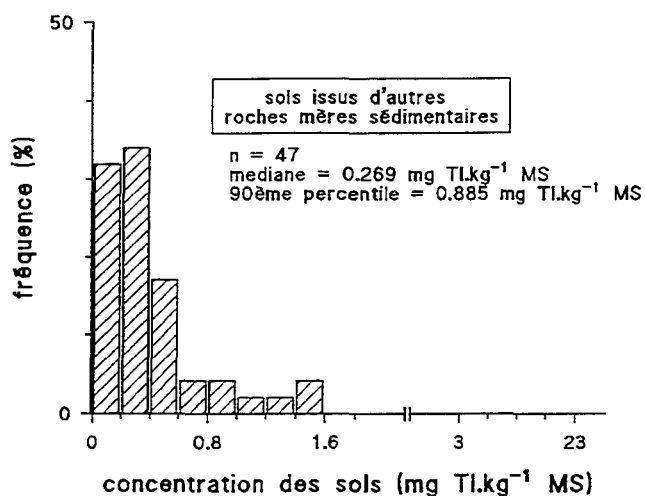
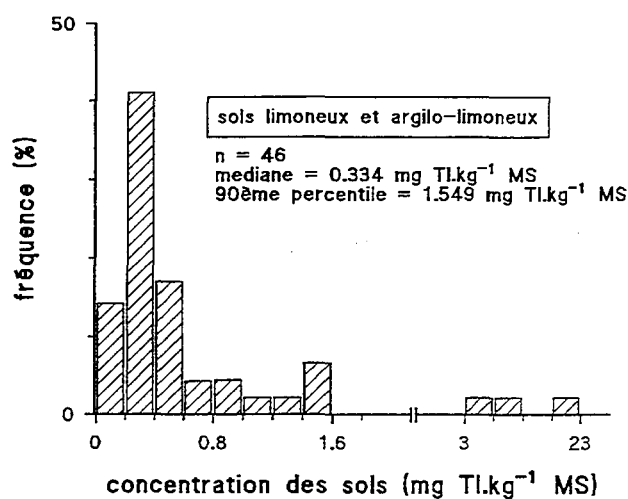
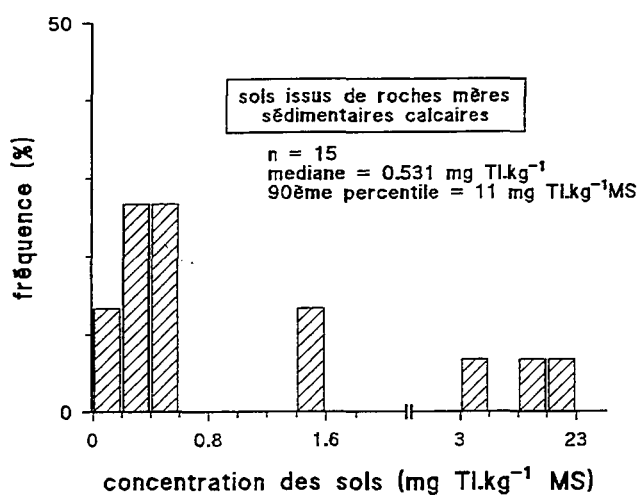


Figure I.9

Influence de la roche mère.

Figure I.10

Influence de la texture.

Corrélations entre les concentrations en Tl et les autres propriétés des sols :

Des corrélations significatives, *i.e.* lorsque les coefficients de corrélation étaient supérieurs à 0,22, ont été trouvées entre la concentration en Tl et d'autres paramètres (tableau I.9).

Tableau I.9 : coefficients de corrélation positifs entre la concentration en Tl et les 53 autres propriétés des sols.

élément	limons fins	Li	C/N	Ba	V	Pb	Fe	Ni	Cd	Zn	Co	As	Mn
coefficient	0,22	0,22	0,24	0,44	0,48	0,49	0,51	0,52	0,54	0,60	0,68	0,78	0,85

Les analyses graphiques ont confirmé les corrélations positives entre le Tl et ces éléments (*e.g.* Pb, figure I.11), mais aucune relation simple, de type linéaire ou exponentiel par exemple, n'a pu être mise en évidence. De telles relations existent dans certains groupes homogènes de sol : le Tl et le Li dans les sols sableux, le Tl et la teneur en argile dans les sols hérités de roches mères alluviales (relations linéaires positives) et le Tl et le pH dans les sols sur roches contenant du carbonate de calcium (relation non linéaire négative) (figure I.12).

De fortes concentrations en Mn ont été remarquées dans 90 % des sols à concentration en Tl supérieure au 9^o décile. Des teneurs élevées en Cr, Li et V ont été notées pour 75 % de ces mêmes sols.

L'analyse en composantes principales ne peut pas être interprétée, car la variable supplémentaire Tl est mal représentée sur le plan principal. Par contre, la régression linéaire multiple progressive avec 28 variables explicatives indépendantes (teneur en argile, en matière organique, concentration en Fe...) et comme variable expliquée le logarithme népérien de la concentration en Tl a donné la relation suivante :

$$\ln(\text{Tl}) = 3,92 (\text{Mn}) + 0,20 (\text{Al}) - 2,40$$

$$(\text{Tl}) : \text{mg Tl.kg}^{-1} \text{ de sol}$$

$$(\text{Mn}) : \text{g Mn total.kg}^{-1} \text{ de sol}$$

$$(\text{Al}) : \text{g Al total.kg}^{-1} \text{ de sol}$$

Cette équation explique 84 % de la variance totale. Elle peut constituer une première approximation pour évaluer la concentration en Tl d'un sol quand on a accès aux concentrations en Mn, et accessoirement en Al. Cette équation illustre surtout les corrélations entre le Tl et les oxydes de Mn (Mn) et le Tl et les phyllosilicates (Al). La corrélation positive entre les concentrations en Tl et en Mn, dans les sols, dans les plombs de chasse et dans les nodules phosphatés, est à rapprocher des concentrations en Tl pouvant atteindre plusieurs pour-cent dans les nodules de Mn marins (Smith & Carson, 1977 ; Sager, 1986).

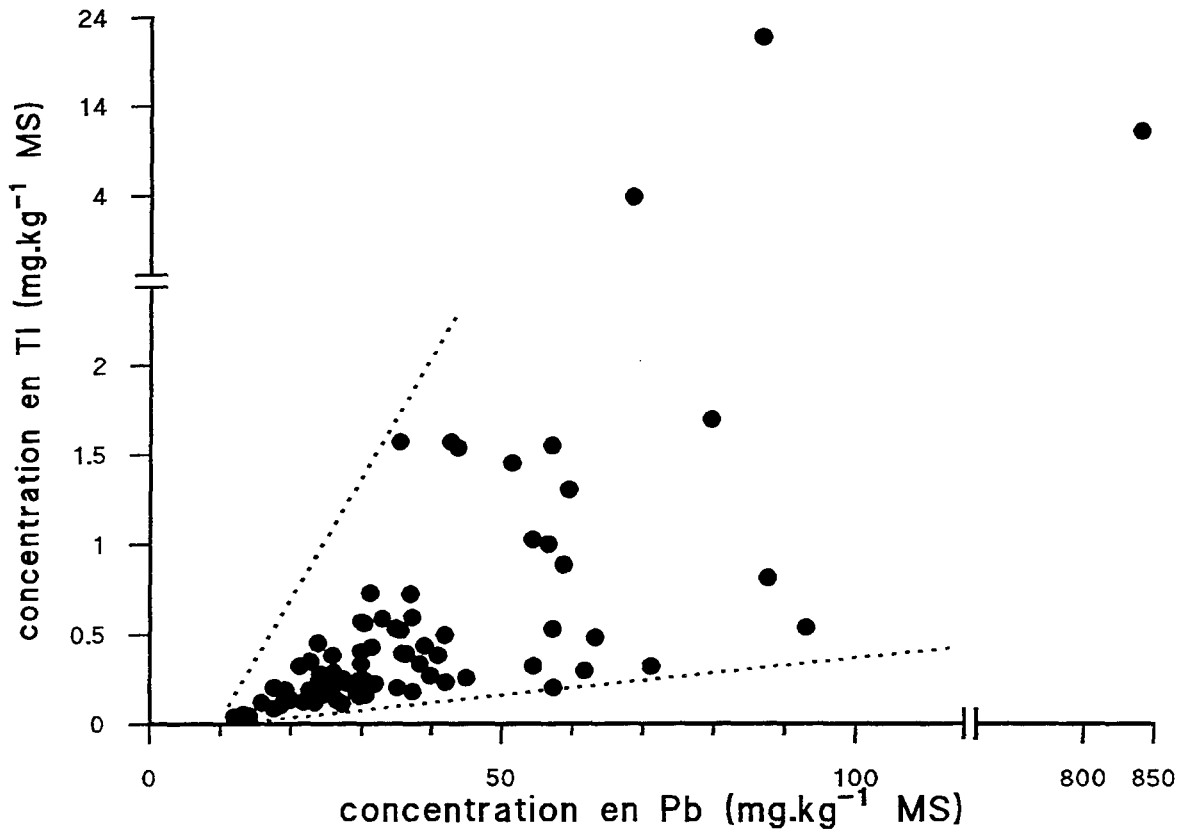


Figure I.11

Concentrations en Tl des sols en fonction de leurs concentrations en Pb.

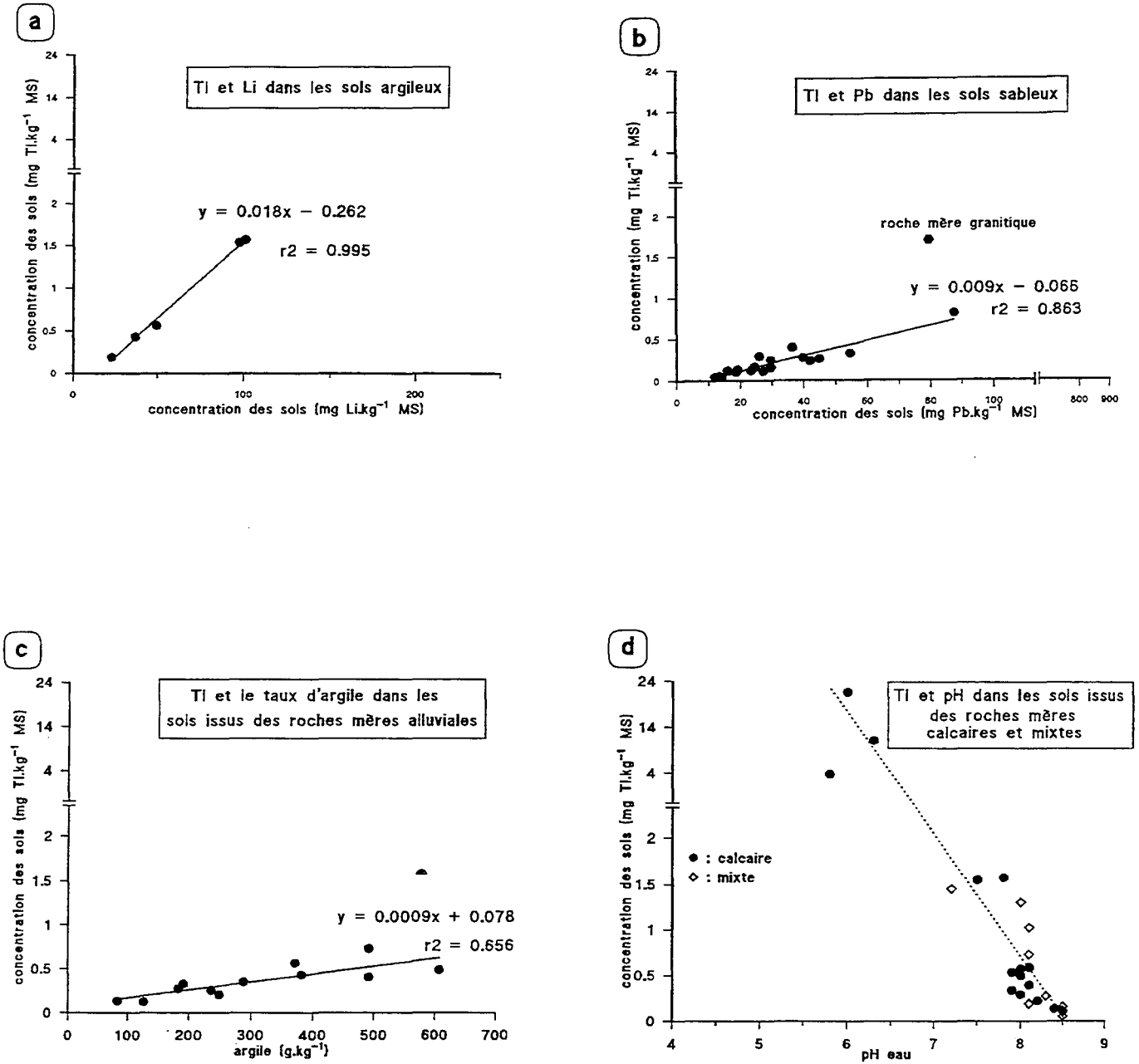


Figure I.12

Relations simples entre la concentration en Tl des sols et d'autres propriétés des sols.

Cette corrélation laisse penser que le Tl pourrait être lié aux oxydes de Mn dans des conditions oxydantes (Shaw, 1952). Deux hypothèses sont disponibles dans la littérature actuellement : en conditions oxydantes, Tl(III) entre dans les oxydes de Mn par sorption, ou Tl(I) remplace K(I) dans l'oxyde (Jovic, 1993). Il est connu que les oxydes de Mn portent généralement des charges négatives dans le sol puisque leur point de charge nulle est compris entre 1,5 et 2,7 (Wang *et al.*, 1996). De nombreux cations peuvent donc s'adsorber sur ces oxydes, par attraction électrostatique ou adsorption spécifique (Wang *et al.*, 1996). La relation entre la présence de Al et celle de Tl pourrait trouver son origine dans la présence de Al dans les phyllosilicates (micas et minéraux argileux). Les micas dioctaédriques, comme la muscovite, ont en effet $K Al_2 (OH)_2 (Al Si_3 O_{10})$ comme formule, et les micas trioctaédriques, comme la biotite, $K (Mg, Fe)_3 (OH)_2 (Al Si_3 O_{10})$. Il est possible, puisque K^+ et Tl^+ semblent avoir une géochimie similaire dans certains cas, que le Tl^+ puisse, comme le K^+ , être fixé entre les feuillets de ces minéraux.

Cependant, aucune corrélation entre K et Tl n'a pu être mise en évidence, contrairement à ce qui a été rapporté dans les roches sédimentaires (Heinrichs *et al.*, 1980 ; Walk, 1982) et dans certains sols (Walk, 1982). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat. Tout d'abord, une corrélation positive pourrait être effectivement attendue dans les roches contenant beaucoup de micas, où le Tl peut migrer. Walk (1982) observe ainsi une corrélation de 99,7 % entre K et Tl dans les roches sédimentaires du Grès Bigarré Supérieur du Baden-Württemberg qui contiennent de fortes proportions de micas. Par contre dans les schistes marneux bitumineux à posidonies de la même région, il rapporte que 50 à 95 % du Tl est lié aux sulfures. Les origines du Tl dans les échantillons de sols que nous avons analysés sont diverses et diminuent les corrélations qui existent sans doute pour certains groupes homogènes. De plus, le K des roches a une tendance plus forte que le Tl à entrer en solution lors de la formation des sols et par conséquent à migrer. Ainsi, la corrélation positive de 99,7 % observée entre Tl et K dans les grès bigarrés, n'est plus que de 74,8 % dans les sols issus de ces roches (Walk, 1982). Enfin, les sols que nous avons analysés sont agricoles et la fertilisation potassique peut aussi troubler les corrélations qui pourraient exister dans un écosystème non influencé par l'action de l'homme.

I.3.5. Comparaison de la distribution des concentrations en Tl avec celles d'autres éléments en traces dans la même sous-population :

Le classement des éléments en traces selon leur abondance est, sur la base de la médiane : Al >> Zn > Cr > Pb > Ni > Cu > Co > As >> Se > Tl > Cd >> Hg (tableau I.10).

Tableau I.10 :

Distribution des éléments en traces dans la sous-population de 79 sols, en mg.kg^{-1} de sol, sauf pour l'Al en g.100g^{-1} .

	maximum	minimum	moyenne	médiane
Zn	1247	22	97,1	66
Cu	193	2,8	26,7	16,3
Cr	1007	10,5	66,9	48
Al	9,43	0,48	4,95	4,39
Ni	143	2,7	30,0	23,6
Co	56,6	0,5	10,9	8,5
Pb	839	11,9	47,1	31,2
Cd	2,35	0,02	0,27	0,183
Hg	2,26	0	0,08	0,04
As	231	1,21	17,9	7,62
Se	1,13	0,02	0,41	0,4
Tl	21,6	0,04	0,89	0,321

Le Tl est donc un élément en traces rare, mais plus abondant que le Cd dans cette sous-population.

I.3.6. Synthèse :

L'objectif de cette expérimentation était d'étudier la quantité de Tl extractible à $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ dans 244 sols français dans le but (i) d'estimer les concentrations fréquentes en Tl des sols français et d'identifier des zones à forte concentration en Tl dans les sols, où le transfert sol-plante du Tl pourrait être élevé, (ii) de rechercher l'origine du Tl dans les zones de fortes concentrations et (iii) de mettre en évidence les paramètres du sol pouvant indiquer une forte probabilité de trouver une concentration totale en Tl importante.

La distribution des concentrations en Tl dans la population de 244 échantillons que nous avons collectée est caractérisée par une valeur médiane de $0,29 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol, et les valeurs les plus fréquentes se situent entre $0,13$ et $1,54 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol. Un résultat très original est que des concentrations très élevées, jusqu'à 55 mg Tl.kg^{-1} de sol, d'origine pédo-géochimique, ont été trouvées dans les aires des métallotectes de transgression épihercynienne et de tectonique de couverture, connues pour leurs fortes minéralisations. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de pollution anthropique de Tl. L'abondance du Tl dans les sols semble être égale ou supérieure à celle du Cd au regard de la valeur médiane, et supérieure au regard du maximum. La probabilité de trouver une concentration élevée en Tl dans un sol augmente avec sa teneur en Mn, en argiles et limons et si la roche mère est calcaire, marneuse ou granitique.

Toutefois 244 échantillons seulement ont été analysés ; ce nombre est encore insuffisant pour donner une image représentative des concentrations en Tl d'origine pédo-géochimique des sols agricoles d'un pays aussi vaste et varié que la France. En particulier les sols issus des roches mères magmatiques et métamorphiques sont sous-représentés dans cette étude, ainsi que les sols de Bretagne et du Massif Central. Par ailleurs seuls 40 échantillons provenaient de zones potentiellement polluées, il est donc possible qu'il existe des industries polluantes en Tl que nous n'avons pas repérées.

La détermination des teneurs totales en Tl est un aspect nécessaire de l'évaluation de la probabilité de transfert de l'élément du sol vers la plante, mais elle ne renseigne pas sur la disponibilité du Tl pour les végétaux. Le prélèvement de végétaux dans quelques sites à fortes concentrations en Tl dans les sols (bordures du Morvan et des Cévennes) a été étudié afin d'obtenir une première évaluation du transfert du sol vers la plante.

I.4. RESULTATS ET DISCUSSION : LES TENEURS EN Tl DANS LES PLANTES RECOLTEES AU CHAMP

I.4.1. Qualité de l'analyse du Tl dans les végétaux :

Reproductibilité des mises en solution :

Le pourcentage de variation relatif des 3 mises en solution des parties aériennes du colza est 2,6 %. Les pourcentages de variation des autres mises en solution (grains de maïs, grains de blé et pailles de blé) n'ont pas été calculés car les concentrations sont inférieures à la limite de quantification de l'ICP-MS.

Limite de détection :

La limite de détection du SAAET est $0,08 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ dans les extraits pour l'appareillage à correction de fond par effet Zeeman, et $0,1 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ pour celui à lampe de Deuterium. Ces limites sont similaires à celles obtenues avec des échantillons de sol et sont de très bonne qualité.

La limite de détection de la méthode à l'ICP-MS est de $0,026 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ dans les extraits. Cette limite est également de bonne qualité par rapport à celles qui sont rapportées (qui de plus sont des limites de l'appareil) : $0,1 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ (Maisenbacher, 1991) et $0,2 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ (Prüess, 1992). La limite de quantification de la méthode est donc $0,079 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ dans les extraits, soit $4 \mu\text{g Tl.kg}^{-1}$ dans les végétaux. Il est à noter que la limite de détection de la méthode à l'ICP-MS varie fortement selon les séries. Le résultat cité est le plus « mauvais », la limite de détection la plus basse que nous ayons trouvée étant $0,9 \text{ ng Tl.l}^{-1}$ dans l'extrait.

Vérification de l'exactitude de l'analyse du Tl par ICP-MS :

Les résultats de la détermination du Tl par ICP-MS et SAAET diffèrent au maximum de 23 % (tableau I.11). Les écarts entre les deux techniques ne dépendent pas de l'ordre de grandeur de la concentration en Tl mesurée. Selon les cas l'une ou l'autre majore ou minore le résultat.

Tableau I.11 :

Comparaison des déterminations du Tl dans les mêmes extraits par ICP-MS et par SAAET et les pourcentages de variation relatifs entre les mesures des 2 méthodes.

matrice	ICP-MS		SAAET		variation (%)
	dilution	détermination ($\mu\text{g Tl.l}^{-1}$)	dilution	détermination ($\mu\text{g Tl.l}^{-1}$)	
tige de maïs	100	4,46	1	3,2	23
graines de colza	100	1,39	1	1,22	8,8
parties aériennes de colza	100	499	10	638	17

I.4.2. Transfert de Tl du sol vers les parties aériennes de quelques espèces végétales :

Accumulation de Tl dans des végétaux comestibles :

Les grains de blé et de maïs contiennent des traces de Tl, en dessous de la limite de quantification de l'ICP-MS ($0,004 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$). La concentration en Tl du chou et du poireau est également faible ($< 0,004\text{-}0,006 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$). La tige de maïs, par contre, a une concentration en Tl supérieure à celles des végétaux précédemment cités, et les parties aériennes du colza des quantités très élevées. Le coefficient de répartition sol-parties aériennes du colza dépasse en effet 1 (tableau I.12).

Tableau I.12 :

Concentrations en Tl (en mg Tl.kg^{-1}) dans les organes des plantes récoltées au champ, sur des sols contenant de fortes concentrations en Tl, et coefficients de répartition sol-plante (CR) :

site	espèce végétale	organe	concentration en Tl	CR
Vault de Lugny	blé	pailles	0,004	0,0002
		grains	$< 0,004$	≈ 0
	maïs	tige	0,343	0,02
		grains	$< 0,004$	≈ 0
	colza	parties aériennes	20	1,18
Alès	chou pommé		$< 0,004$	≈ 0
	poireau		0,006	0,0019

Sur un même site (Vault de Lugny), les concentrations des parties aériennes varient très fortement selon les espèces et les organes, de non détectable à 20 mg Tl.kg^{-1} . Les contributions en Tl des grains de blé et de maïs et du chou aux rations alimentaires humaines et animales peuvent être considérées comme négligeables sur les sites étudiés et celles des pailles de blé et du poireau comme faibles. La concentration de la tige de maïs ramenée à une base de 88 % de

matière sèche conformément à la valeur guide allemande devient $0,302 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$. C'est une valeur assez élevée au regard des valeurs guides, mais qui ne dépasse que la valeur admise pour l'alimentation destinée aux poules à viande ($0,2 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$). Par contre, la concentration en Tl élevée des parties aériennes du colza pose deux questions : (i) les graines de colza, utilisées pour la fabrication de l'huile et des tourteaux, contiennent-elles aussi de fortes concentrations en Tl ? Nous répondrons à cette question en I.4.3. ; (ii) quelles sont les teneurs en Tl des fourrages comme la navette, dont les parties aériennes sont consommées, et qui sont proche d'un point de vue botanique du colza ? Ces résultats confirment les données de la littérature, au champ ou en vases de végétation (Lehn, 1986 ; Makridis & Amberger, 1989b ; Crössmann, communication personnelle).

Les concentrations en Tl élevées dans les parties aériennes du colza et dans les tiges du maïs montrent que le Tl d'origine pédo-géochimique est en partie phytodisponible, même s'il est connu que le Tl d'origine anthropique est plus facilement prélevé par les plantes (Hoffmann *et al.*, 1982 ; Lehn, 1986 ; Makridis & Amberger, 1989b). Les régions contenant de fortes concentrations en Tl " naturel " ont donc une probabilité non négligeable de transfert du métal du sol vers certaines espèces végétales.

Transfert du Tl et des autres éléments en traces :

Sur le site de Vault de Lugny, le Cd et le Pb ont des coefficients de répartition plante-sol plus élevés pour le maïs et le blé, surtout dans les grains ($0,06$ pour le Cd et $0,03$ pour le Pb dans le grain de blé, et proche de 0 pour le Tl). Mais les parties aériennes de colza accumulent plus de Tl que de Pb et de Cd : le coefficient de répartition sol-plante est de $1,18$ pour le Tl, $0,01$ pour le Pb, et $0,36$ pour le Cd (tableau I.13). Ces différences entre éléments peuvent venir d'une différence dans l'absorption au niveau de la racine ou au niveau des feuilles (retombées atmosphériques) ou d'une différence dans la translocation dans la plante.

Tableau I.13 :

Concentrations en Cd, Pb et Tl (en mg.kg^{-1}) dans les végétaux récoltés sur le site Vault de Lugny et les coefficients de répartition plante-sol (CR).

espèce	organe	concentration	dans la plante	et (CR)
		Cd	Pb	Tl
blé	pailles	$0,070 (0,06)$	$9,345 (0,07)$	$0,004 (0,0002)$
	grains	$0,070 (0,06)$	$3,919 (0,03)$	$<0,004 (0)$
maïs	tige	$0,074 (0,06)$	$13,034 (0,10)$	$0,343 (0,02)$
	grains	$0,002 (0,002)$	$5,922 (0,04)$	$<0,004 (0)$
colza	parties aériennes	$0,435 (0,36)$	$1,4 (0,01)$	$20 (1,18)$
sol	concentration (mg Tl.kg^{-1})	$1,2$	134	18

sources : D. Baize et M. Mench (communications personnelles).

I.4.3. Transfert du Tl du sol vers les grains de blé et de colza dans des sites variés de la bordure du Morvan :

Concentration en Tl des grains de blé :

Les concentrations en Tl des grains de blé sont toutes inférieures à $0,004 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$, sauf ceux issus d'une « terre noire » qui contiennent $0,015 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$. Ce sol contient les plus fortes teneurs en Tl de tous ceux sur lesquels les grains de blé ont été prélevés ($33,7 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$). Nous n'avons donc pas recherché les corrélations entre la concentration en Tl du grain et les propriétés du sol. Toutefois ces résultats confirment que des contaminations en Tl de grains de blé décortiqués ne sont pas à prévoir. De plus, la concentration en Tl de la farine blanche pourrait être encore plus faible que celle des grains, si le Tl est localisé dans le son, comme pour le Cd.

Concentrations en Tl des graines de colza :

Les teneurs en Tl dans les graines de colza sont très élevées (jusqu'à $33,6 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$), et les coefficients de répartition graine-sol peuvent atteindre plus de 3 (tableau I.14). Le Tl d'origine pédo-géochimique est donc disponible pour le colza ; les graines, contrairement à ce qui est cru généralement, peuvent accumuler des quantités de Tl importantes. Leurs teneurs dépassent dans 9 cas sur 21 les valeurs guide allemandes des fourrages pour les bovins. Une étude réalisée en Allemagne a montré que l'huile de colza ne contenait que des traces de Tl, alors que les concentrations en Tl des tourteaux pouvaient atteindre 1 mg Tl.kg^{-1} (Maisenbacher, 1991). Le Tl s'accumulerait donc dans l'enveloppe des graines. Il serait possible que les concentrations dans les tourteaux dépassent celles des graines, si l'on émet l'hypothèse qu'il n'y a pas de pertes de Tl pendant la transformation des graines. Des études complémentaires sur l'apport de Tl par les tourteaux de colza dans la ration alimentaire du bétail seraient donc nécessaires.

Tableau I.14 :

Distributions des concentrations en Tl (en mg Tl.kg⁻¹) dans les 21 échantillons de graines de colza récoltées sur la bordure nord du Morvan, et dans l'horizon 0-20 cm des sols* correspondants.

	sol	graines
concentration minimum	0,321	0,043
concentration maximum	40	9,73
1°-9° décile	0,55-14,6	0,08-5,37
concentration médiane	2,57	0,90
nombre d'échantillons dépassant la valeur guide	14/21 ⁽¹⁾	9/21 ⁽²⁾ 21/21 ⁽³⁾

*Deux échantillons de graines sont à ajouter, 1,06 et 33,6 mg Tl.kg⁻¹, dont on ne connaît pas la concentration du sol associé.

(1) : > 1 mg.kg⁻¹ de sol MS en Nord Rhénanie-Westphalie (Ewers, 1988).

(2) : > 1,12 mg Tl.kg⁻¹ de fourrage MS pour les boeufs en Allemagne (VDI 2310, 1992).

(3) : > 0,110 mg Tl.kg⁻¹ de fruits ou légumes MS en Allemagne (BGA, 1990).

Les valeurs des concentrations en Tl dans les graines montrent que les lots de graines peuvent être séparées en deux groupes : les colzas cultivés sur les “ terres d'Aubues ”, qui ont moins de 0,187 mg Tl.kg⁻¹, et les autres qui contiennent plus de 0,338 mg Tl.kg⁻¹ (figure I.13).

L'observation des coefficients de répartition plante-sol discrimine 3 types de comportement selon les familles de sol, qui soulignent l'importance de la roche mère et de la pédogenèse pour la spéciation du Tl dans le sol et sa phytodisponibilité (figure I.14). Les terres d'Aubues, les sols marron et les terres noires (calcaires du Sinémurien et du Dogger) contiennent un Tl moyennement disponible pour la graine de colza, puisque le coefficient de répartition est inférieur à 0,5.

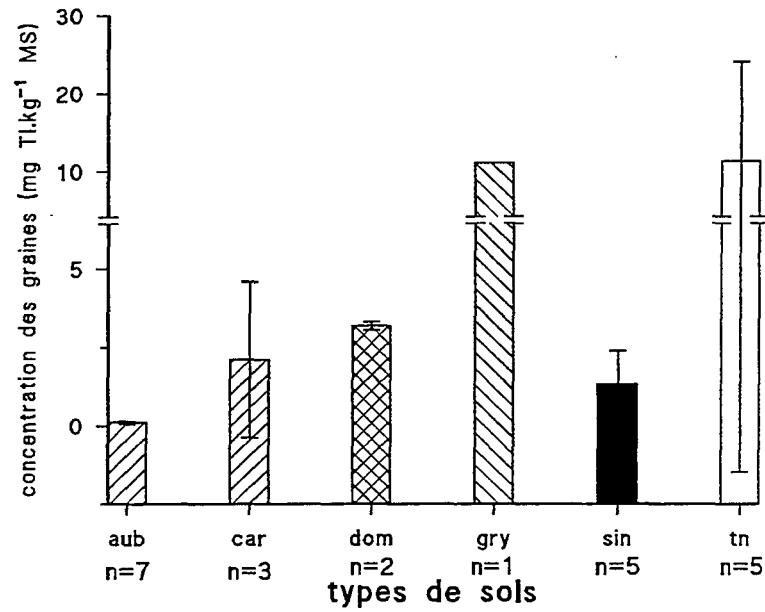


Figure I.13

Concentrations en Tl des graines de colza en fonction du type de sol.

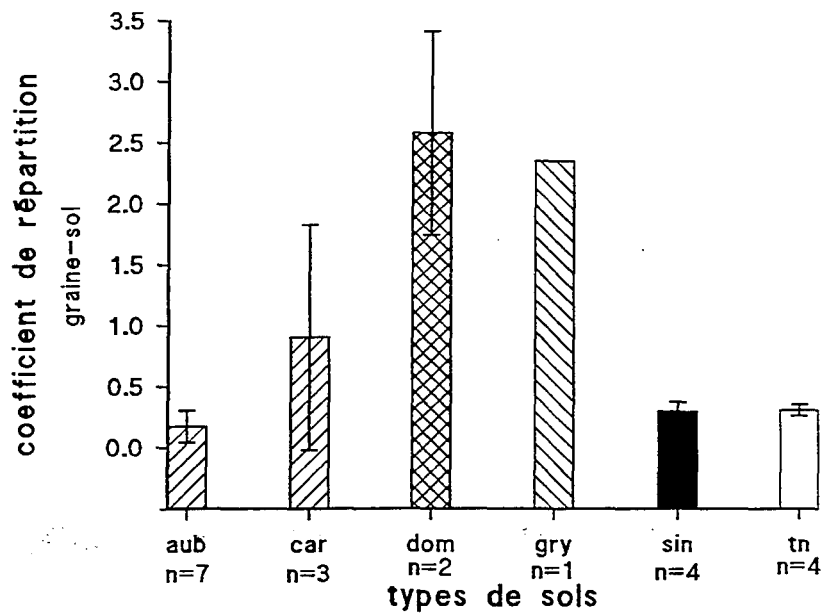


Figure I.14

Coefficients de répartition graines de colza-sol en fonction du type de sol.

Les sols issus des argiles des Domériens inférieur et supérieur au contraire ont un Tl très disponible pour la graine de colza, avec un coefficient de répartition supérieur à 2. La famille des sols issus des marnes carixiennes est hétérogène, avec des coefficients de répartition sol-plante oscillant entre 0,34 et 1,97.

Les coefficients de répartition graine-sol expriment deux phénomènes différents : la disponibilité du Tl du sol pour le colza, et le transport, l'accumulation et la remobilisation du Tl dans les organes du colza. Le Tl des sols à faible coefficient de répartition est sous forme peu mobile, et/ou il existe un paramètre (élément chimique par exemple) dont nous ne connaissons pas l'existence et qui empêche l'absorption du Tl par les racines, ou qui limite sa translocation vers la graine après le prélèvement. Il se passe le contraire pour les sols issus du Domérien. Les sols issus des marnes carixiennes ont un comportement hétérogène vis à vis du prélèvement du Tl et/ou de la translocation du métal vers les graines. Ceci peut être induit par des pratiques culturales variant d'une parcelle à l'autre, et qui affectent l'absorption du Tl par les racines. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'un apport d'engrais ou de pesticides peuvent apporter du Tl plus ou moins assimilable que celui du sol, ou que la compaction du sol, ayant une influence sur le prélèvement de K, peut modifier le prélèvement de Tl. Il ne faut pas négliger non plus les interactions avec le climat (température, humidité...) et le cultivar qui sont des facteurs que nous ne contrôlons pas dans cette expérimentation.

La phytodisponibilité dépend principalement des propriétés du sol, du climat, des pratiques culturales et de la variété de colza. Les seuls paramètres que nous connaissons sont quelques propriétés du sol. La matrice des corrélations entre la concentration en Tl des graines, et la teneur en calcaire, la CEC, le pH, les teneurs en C organique, en sables, en argiles, en Tl, en K et en P, a montré que la concentration en Tl des graines de colza était positivement corrélée à la teneur en Tl du sol ($r = 0,67 > 0,42$). Rasecke (1991) a montré que la concentration en Tl de différentes espèces végétales augmente avec la concentration en Tl total du sol quand le Tl est d'origine pédo-géochimique (sulfures de Meggen, Allemagne). Ceci n'est pas vrai avec des végétaux issus de sols où le Tl a une origine anthropique (cimenterie de Lengerich, Allemagne). Un graphique confirme cette tendance mais il montre qu'elle n'est pas vraie pour la famille des terres d'Aubues, qui ont une concentration en Tl relativement constante dans les graines, quelle que soit la concentration en Tl du sol, ni pour la famille des sols issus des marnes carixiennes, qui ont des concentrations en Tl proches et des concentrations dans les graines très différentes (figure I.15).

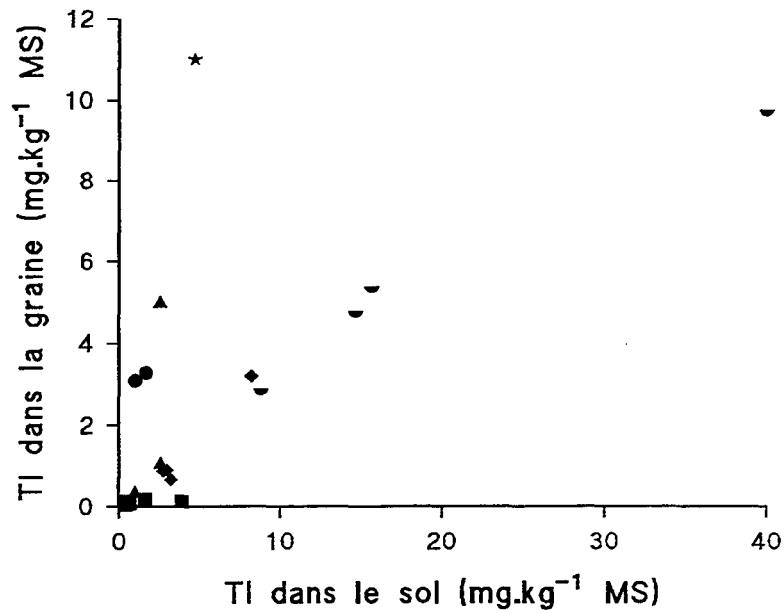


Figure I.15

Concentration en Tl des graines de colza en fonction de celle des sols.

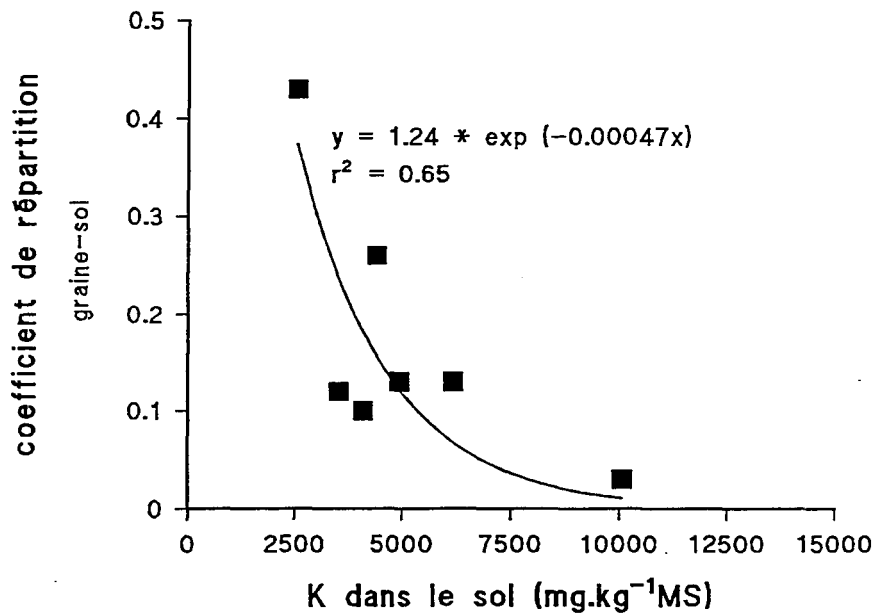


Figure I.16

Coefficients de répartition graines de colza-sol en fonction des concentrations en K des sols, dans les terres d'aubues.

Le comportement de Tl dans les sols d'Aubues pourrait s'expliquer par la quantité de K dans le sol : plus la concentration en K augmente, plus le coefficient de répartition est faible (figure I.16). Le K entrerait en compétition avec le Tl pour l'absorption par les racines. Cette relation n'est pas vérifiée dans les autres sols, montrant que la forme chimique et l'origine du K ont leur importance. Les autres propriétés du sol n'ont aucune incidence sur la teneur en Tl de la graine. En particulier, les pH bas n'augmentent pas la teneur des graines en Tl. Mais il est à noter qu'il n'y a pas de sol vraiment acide dans les sols testés (figure I.17).

Le transport du Tl absorbé par les racines vers les graines dépend d'autres facteurs, en particulier du cultivar et de l'interaction entre le Tl et les autres éléments majeurs ou mineurs présents dans la plante. La concentration en Tl dans la graine est corrélée positivement avec ses concentrations en Zn ($r = 0,64 > 0,40$), P (0,59) et Cu (0,44). Puisque les concentrations en Tl dans le sol et dans la graine sont positivement corrélées, l'interprétation nécessite l'élimination des corrélations entre éléments liés dans les graines s'ils sont aussi liés dans le sol. Dans ces sols, la concentration en Tl est corrélée positivement avec Zn ($r = 0,98 > 0,42$), P (0,97), Cd (0,97), Pb (0,87), Mn (0,84), Cr (0,68), Fe (0,63), et Ni (0,43). Les corrélations entre les teneurs dans le grain en Zn et Tl et en P et Tl seraient liées à la forte corrélation existant entre les deux éléments dans le sol. Un autre argument pour étayer cette hypothèse est que le Tl et le Zn, non lié dans les terres d'Aubues, ne le sont pas non plus dans les graines de colza cultivées sur ces sols. Par contre les mécanismes d'absorption et/ou de translocation de Cd, Pb, Mn, Cr, Fe et Ni sont différents de ceux du Tl puisque la corrélation observée dans le sol n'existe plus dans les graines. Il est à noter que nous avons vu dans le paragraphe I.4.2 que le Cd et le Pb ont des coefficients de répartition parties aériennes-sol chez le colza plus faibles que le Tl. De plus, généralement le Cd et le Pb ont tendance à s'accumuler dans les racines, immobilisés par des phytochélatines par exemple. Il se pourrait donc qu'une grande partie du Cd, Pb, Mn, Cr, Fe et Ni reste dans les racines, alors que le Tl serait plus mobile (*c.f.* partie II.3). Par ailleurs, la spéciation du Tl et du Cd dans les feuilles de colza est différente (Günther & Umland, 1988). Le Tl se trouverait en majorité dans le cytoplasme, sous forme libre, alors que la plupart du Cd serait immobilisé par les molécules de la paroi. Ces résultats, ainsi que les nôtres, confirment que le Tl a un comportement très différent du Cd et des autres métaux dans la plante. La corrélation entre le Cu et le Tl dans les graines ne provient pas d'une corrélation entre les deux éléments dans le sol figure I.18).

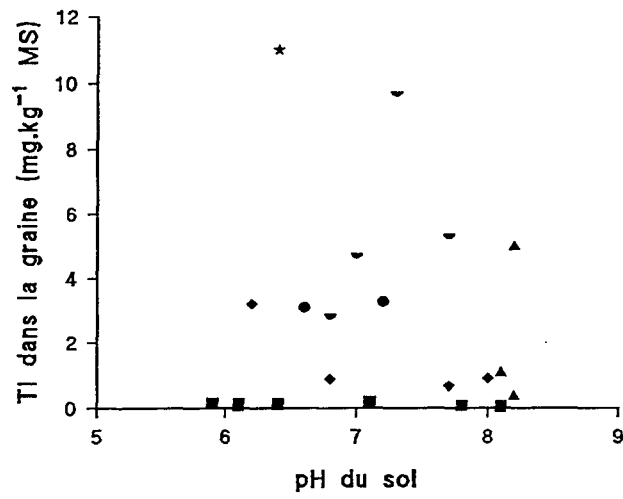


Figure I.17

Concentrations en Tl des graines de colza en fonction du pH du sol.

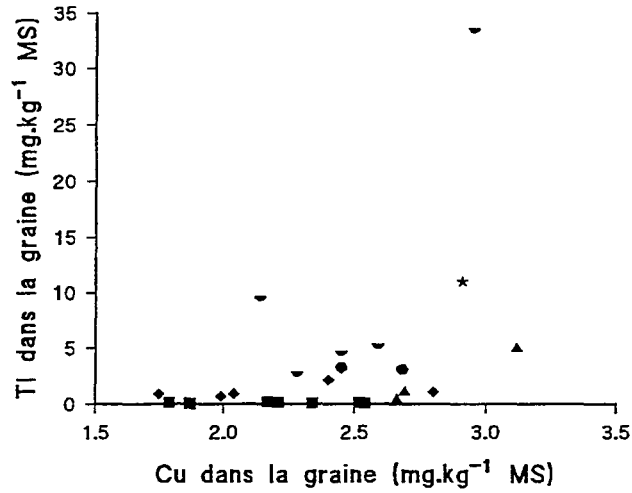


Figure I.18

Concentrations en Tl des graines de colza en fonction de leurs concentrations en Cu.

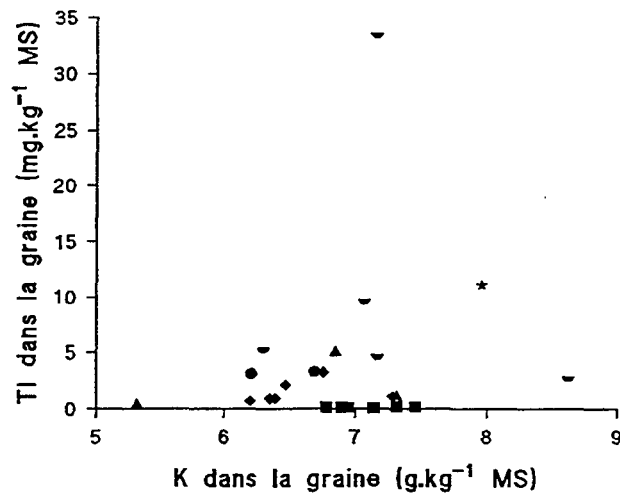


Figure I.19

Concentrations en Tl des graines de colza en fonction de leurs concentrations en K.

C'est donc qu'il se passe une interaction d'ordre mécanistique entre ces deux éléments lors de l'absorption par la racine ou lors de l'accumulation dans la graine. Nous n'observons pas de relation entre les teneurs dans la graine en Tl et en K ($r = 0,19 < 0,42$), alors qu'il est reconnu que le prélèvement des deux éléments a une influence l'un sur l'autre et que Tl^+ utiliserait les transporteurs de K^+ pour entrer dans les cellules des racines (figure I.19). Il semblerait que les transports ultérieurs des deux éléments soient indépendants, soit le transport primaire (ascendant *via* le xylème), soit le transport secondaire de mobilisation lors du développement de la graine (par le phloème).

I.4.4. Synthèse :

Cette expérimentation consistait à mesurer les concentrations en Tl de plantes cultivées au champ, pour estimer (i) l'importance du transfert sol-plante et (ii) la probabilité du transfert selon des facteurs liés à l'espèce végétale et des facteurs liés aux propriétés du sol.

L'importance du transfert de Tl est variable selon l'espèce végétale et l'organe considérés. Les grains de blé et de maïs contiennent des traces de Tl, alors que la tige de maïs en contient de l'ordre de quelques centaines de $\mu\text{g.kg}^{-1}$, et les parties aériennes et les graines du colza plusieurs dizaines de mg.kg^{-1} . Il est à noter que le Tl d'origine pédo-géochimique s'avère être très disponible pour le colza et que les graines de colza, pourtant organe reproducteur, accumulent le Tl. Ces résultats posent en particulier le problème des tourteaux de graines de colza. La probabilité de transfert du Tl augmente donc pour les parties aériennes du maïs et surtout le colza entier, et est quasi nulle pour les grains de blé et de maïs. La probabilité de récolter des graines de colza ayant de fortes concentrations en Tl augmente avec la teneur en Tl du sol. Il n'est pas possible d'utiliser d'autres caractéristiques du sol pour connaître la probabilité de transfert du Tl du sol vers les organes des espèces étudiées.

Les teneurs en Tl des plantes n'ont pas été mesurées sur des végétaux préparés comme des aliments. Les légumes ont été lavés, mais non pelés et cuits. Les graines de colza n'étaient pas transformées en huile ou en tourteaux, la tige de maïs n'a pas été ensilée. Or toutes les transformations de la matière première agricole en produit alimentaire fini modifient les concentrations en Tl, en les augmentant ou en les diminuant selon les cas.

Cette expérimentation a été menée en plein champ. Les résultats peuvent donc avoir été biaisés par les influences combinées des cultivars, du climat, des pratiques culturales. Il est donc important d'approfondir et de compléter cette expérimentation sur le transfert du Tl du sol vers la plante par des études en conditions contrôlées.

I.5. CONCLUSION

Cette première partie a donc montré qu'il existe en France des sites dont les sols contiennent des quantités élevées de Tl d'origine pédo-géochimique, jusqu'à 55 mg Tl.kg^{-1} . Ces sites sont principalement sur les aires des métallotectes de transgression épihercynienne et de tectonique de couverture à fortes minéralisations. La probabilité d'avoir une forte concentration en Tl augmente avec les concentrations en Mn. Sur ces sols, bien que le Tl ait une origine pédo-géochimique, le transfert du Tl vers les parties aériennes est significatif, et important pour certains organes d'espèces particulières : la tige de maïs (coefficient de répartition : 0,02), et surtout les parties aériennes (1,18) et les graines de colza (0,03-3,17). La concentration en Tl dans les graines de colza est d'autant plus importante que la teneur en Tl du sol est plus élevée. Nous n'avons pas pu isoler d'autres facteurs liés aux propriétés du sol ayant une implication dans le transfert du Tl.

La quantité totale de Tl dans les sols est importante dans certains agrosystèmes français et une partie de ce Tl, d'origine pédo-géochimique, est disponible pour certaines espèces végétales. Nous savons donc que la probabilité de transfert de Tl du sol vers la plante n'est pas nulle. Afin de compléter l'évaluation de cette probabilité, nous allons étudier les facteurs et les mécanismes qui contrôlent le transfert, dans des expérimentations en serre (partie II). Cette même expérimentation permettra aussi d'aborder un aspect de l'estimation de l'importance de la conséquence du transfert de Tl vers les plantes : le Tl dans la ration alimentaire.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE FACTEURS CONTROLANT

LE TRANSFERT DU THALLIUM

DU SOL VERS LA PLANTE

II.1. INTRODUCTION

Dans une première partie, nous avons montré que le transfert du Tl du sol vers les parties aériennes de la plante peut être significatif au champ, surtout pour le colza (parties aériennes et graines) et dans une moindre mesure, pour certains organes du maïs (tige). Pour mieux évaluer la probabilité de transfert, nous avons étudié en serre des facteurs qui le contrôlent.

Nous avons d'abord recherché l'influence de deux facteurs liés à la plante, l'espèce végétale et le type d'organe (« essai 1 »). Pour ce faire, nous avons cultivé 11 espèces végétales sur un même sol de concentration moyenne en Tl. Les objectifs de l'essai 1 étaient (i) d'étudier l'importance du facteur espèce végétale dans le transfert du sol vers la plante, (ii) d'évaluer la contribution potentielle en Tl des produits végétaux dans la ration alimentaire humaine, et (iii) d'estimer la probabilité d'une concentration en Tl dans un organe en fonction de la concentration en K.

Puis nous avons entrepris de hiérarchiser l'importance de facteurs liés au sol et aux interactions sol-plante (« essai 2 »). Nous avons cultivé deux espèces végétales, le maïs et le colza, en monoculture ou en culture mixte, sur 5 sols ayant une forte concentration en Tl et provenant de régions différentes. Les buts de l'essai 2 étaient (i) d'établir des corrélations entre la concentration en Tl des parties aériennes et les propriétés physico-chimiques des sols et la spéciation du Tl dans les sols, et (ii) d'étudier les mécanismes de prélèvement du Tl par les deux espèces. Les sols ont été caractérisés par leurs propriétés physico-chimiques, par la composition minéralogique de la fraction argileuse, par la spéciation du Tl (extractions chimiques sélectives) et par la concentration en Tl de la solution du sol.

La solution de sol a été prélevée (i) sous sol nu, pour évaluer sa concentration en Tl et son pH, en contrôlant l'humidité du sol, et (ii) sous culture au cours du développement du végétal, pour connaître l'action des racines de maïs et de colza sur ces deux mêmes paramètres.

La culture sur le sol Y2 a été comparée avec une culture sur solution avec une concentration proche de celle de la solution du sol Y2, pour isoler le rôle de l'interaction sol-racines dans le prélèvement de Tl.

Afin de connaître les mécanismes d'absorption, une culture mixte (colza + maïs) a été menée sur le sol Y2. En effet, si l'une des plantes libère une substance solubilisant le Tl et que

le Tl solubilisé peut être prélevé par l'autre espèce, la différence de prélèvement entre les deux espèces sera gommée quand elles se trouvent dans le même pot.

La spéciation du Tl dans le sol contrôle sa concentration dans la solution du sol et le transfert du métal du sol vers la plante. Les extractions chimiques sélectives permettent de connaître les types probables de liaison chimique du Tl avec les composants du sol. Jarvis (1984) conseille ce type d'extraction, plutôt que les extractions séquentielles, où l'action d'un extractant est influencée par celle de l'extractant précédent. Nous avons utilisé trois types d'extractants, mettant en jeu des mécanismes d'échanges d'ions, ou de dissolution, ou bien d'échanges d'ions couplés à des précipitations.

Les extractions avec une solution saline non tamponnée (*i.e.* KNO_3 et NH_4NO_3) extraient, à un pH proche de celui des sols, les éléments solubles et adsorbés de façon non spécifique sur le complexe d'échange du sol (Tl échangeable). Ces éléments seraient rapidement disponibles pour la plante. Ces réactifs agissent comme une source de cations pour déplacer les métaux des sites organiques ou inorganiques, où ils sont liés par des forces électrostatiques (Beckett, 1989). Leur concentration en cation échangeur doit être élevée par rapport à celle du cation adsorbé, pour que la permutation des ions puisse être considérée comme totale.

La corrélation élevée entre la concentration en Tl et celle en Mn dans les sols conduit à l'hypothèse qu'une partie importante du Tl est liée aux oxydes de Mn. Nous avons donc réalisé une extraction à l'acide oxalique/oxalate d'ammonium aux ultraviolets, qui dissout tous les oxydes de Mn, individualisés ou associés aux oxydes de Fe, contrairement à l'hydrochlorure d'hydroxylamine acidifié (Jarvis, 1984). Une extraction à l'oxalate d'ammonium 0,2 M à pH 3,0 à l'obscurité a été également réalisée pour déterminer le Tl lié aux oxydes de fer cristallisés à courte distance (Jeanroy, 1982).

La corrélation entre la quantité de Tl dans le sol et sa teneur en argile et limon (*c.f.* partie I), ainsi que certains résultats de la partie II concernant l'absorption du Tl par le colza, nous ont incité à réaliser une extraction du Tl similaire au protocole d'extraction du K par le tétraphénylborate de sodium (Quemener, 1988 ; Cox *et al.*, 1996). Le mode d'action du tétraphénylborate de sodium repose sur deux mécanismes : un échange entre Na et K, et un déplacement continu de l'équilibre entre l'espace interfoliaire et la solution de sol, par précipitation de tétraphénylborate de potassium qui simule l'absorption du K par la plante. Nous avons utilisé le Na_2S à la place du tétraphénylborate de sodium. Nous supposons qu'il y a

un échange Tl-Na et précipitation de sulfure de Tl. Le précipité est ensuite solubilisé par de l'acide.

II.2. MATERIEL ET METHODES

II.2.1. Cultures de végétaux en vases de végétation sous serre :

Choix et préparation des sols :

Dans l'essai 1, nous avons choisi un sol à concentration moyenne en Tl, collecté sur le site d'Espiet en Gironde, près d'une cimenterie (Goulas, 1992). Le Tl a été déterminé dans 7 échantillons de sol, prélevés autour de l'usine. Nous avons aussi analysé le Cu -la région étant viticole-, et estimé la présence de calcaire (effervescence à HCl). Le sol (sol E) contenant le plus de Tl (0,46 mg Tl.kg⁻¹ de terre fine sèche), le moins de Cu (15 mg Tl.kg⁻¹ de terre fine sèche), et le moins de calcaire a été retenu pour l'étude (tableau II.1).

Dans l'essai 2, nous avons choisi, d'après notre enquête de terrain (*c.f.* partie I), des sols à fortes concentrations en Tl (plus de 2 mg Tl.kg⁻¹ de terre fine sèche), et aux propriétés physico-chimiques contrastées (tableau II.1), provenant de régions géographiquement éloignées (sols C, A1, A2, Y1 et Y2).

Tableau II.1 :

Caractéristiques physico-chimiques des terres utilisées ; ESSAI 1 : sol E : Espiet (Gironde) ; ESSAI 2 : sol C : Coulaures (Dordogne) ; sol A1 : Alès, maraîchage (Gard) ; sol A2 : Alès, céréales (Gard) ; sol Y1 : Vault de Lugny, sol marron (Yonne) ; sol Y2 : terre noire (Yonne).

	sol E	sol C	sol A1	sol A2	sol Y1	sol Y2
classification FAO		Cambisol eutric argileux	Cambisol calcaric	Cambisol calcaric	Luvisol stagnic	Leptosol rendzic
argile (%)	30,8	60,1	20,3	26,4	24,7	45,9
sable (%)	20,3	23,7	44,9	28,8	5,3	5,2
matières organiques (g.kg ⁻¹)	14,6	66	45,9	48,5	21,2	34,1
N Kjeldahl (g.kg ⁻¹)	1,04	2,55	1,2	1,93		
C/N	8,17	15,06	22,25	14,61		
pH eau	5,9	6,4	8	8	5,9	8
CaCO ₃ total (g.kg ⁻¹)	0	0	265	173	0	24
P ₂ O ₅ Olsen (g.kg ⁻¹)	0,047	0,01	0,049	0,084		
CEC (cmol ⁺ .kg ⁻¹)	10,7	26,4	8,6	14,5	17,0	24,8
K échangeable (g.kg ⁻¹)	0,209	0,277	0,173	0,312		
Fe total (%)					4,60	5,43
Mn total (mg.kg ⁻¹)					5833	9810
Tl (mg.kg ⁻¹)	0,460	2,2	3,2	17,7	5,8	30,8

L'horizon 0-20 cm des sols a été prélevé, séché à l'air ambiant et tamisé à 5 mm. Un tamis de PVC a été disposé au fond de chaque pot de PVC, puis du quartz lavé à l'eau permutée, afin de drainer le fond du pot et d'équilibrer tous les pots au même poids. Enfin, 8 kg de terre sèche E ont été mis dans chaque pot pour l'essai 1, et 1 kg de terres C, A1, A2, Y1 et Y2 pour l'essai 2.

La capacité de rétention en eau du sol E (argilo-limoneux) serait proche de l'état à pF 2,2 (Gaillard, communication personnelle). Les humidités à pF 4,2 (point de flétrissement), à pF 2,5 et à pF 2,2 ont été déterminées. La capacité de rétention serait 22,3 % d'humidité. Celle des sols C, A1, A2, Y1 et Y2 a été évaluée en saturant d'eau 200 g de sol sec contenu dans un tube de PVC vertical (5 cm de diamètre, 34 cm de hauteur), bouché en bas à l'aide d'un tamis fin recouvert de quartz lavé. Après 24 heures de drainage, on a considéré que la capacité de rétention en eau était atteinte. La quantité d'eau correspondante a été déterminée par pesée. Les capacités de rétention en eau des sols sont égales à 47,3 % pour C, 39,4 % pour A1, 36,6 % pour A2, 37,8 % pour Y1, et 31,7 % pour Y2.

Les terres ont été placées sous serre et progressivement amenées à 80 % de la capacité de rétention en eau en quelques jours. Puis, l'équivalent (par rapport à la surface) de 180 unités par hectare de N sous forme de solution de nitrate d'ammonium (pour analyses), 120 unités par hectare de P_2O_5 sous forme de solution de phosphate monocalcique (pour analyses), et 140 unités par hectare de K_2O sous forme de solution de sulfate de potassium (pour analyses) a été apporté dans chaque pot 10 jours avant la mise en place des végétaux.

Choix et préparation des espèces végétales :

Dans l'essai 1, 11 espèces couramment consommées par l'homme ou le bétail ont été choisies. La densité de culture est celle pratiquée au champ (tableau II.2).

Tableau II.2 :

Végétaux utilisés lors de l'essai 1, dans un pot de 415 cm².

espèce	variété	quantité par pot	raison du choix
blé tendre de printemps	Furio	12 pieds avant tallage	1 ^o céréale consommée en France
maïs	Volga	1	cf partie I
ray-grass hybride	Augusta	4,15 g	plusieurs coupes
laitue pommée	Grosse blonde paresseuse	1	accumulation de Tl controversée
navet	Rouge plat hâtif à feuille entière	2	accumule le Tl
chou	Coeur de boeuf gros	1	accumule le Tl
pomme de terre	B.E.A	1	1 ^o féculent consommé en France
carotte	Rouge longue obtuse de colmar	16	2 ^o légume consommé en France
haricot nain mangetout	Hâtif du Limburg	1	grande consommation
épinard	Monstrueux de Viroflay	1	accumule les métaux dans les feuilles
aubergine	Violette longue de Barbentane	1	accumule K

Les graines ont été désinfectées en surface par trempage pendant 1 mn dans de l'éthanol à 95°, puis 20 mn dans de l'eau oxygénée (30 % vol/vol) diluée à 3 % avec de l'eau distillée. Elles ont été ensuite mises à germer après rinçage à l'eau distillée, pendant 3 à 7 jours selon l'espèce, sur du papier Joseph imbibé de solution de nitrate de calcium à $2 \cdot 10^{-4}$ M, dans une étuve bactériologique à 25°C. Les plants ont été repiqués deux fois plus nombreux que la densité finale désirée. Les graines de ray-grass et le tubercule de pomme de terre ont été directement mis en terre.

Dans l'essai 2, les résultats de plein champ nous ont incités à choisir le colza de printemps oléagineux, variété Hybridol, et le maïs, de variété Volga. Après désinfection en surface, 8 graines par pot (100 cm²) ont été semées. Un traitement supplémentaire a été réalisé pour Y₂ : nous avons semé 4 graines de colza et 4 graines de maïs (culture mixte) dans trois pots.

Dans les deux essais, nous avons mis en oeuvre 5 pots par traitement, plus 5 pots de sol nu par type de sol dans l'essai 2, excepté la culture mixte où 3 répétitions ont été réalisées.

Conditions et conduite de la culture :

Les sols ont été maintenus, avec de l'eau permutée, à une humidité comprise entre 60 et 80 % de leur capacité de rétention en eau. Le sol E, dans l'essai 1, a été arrosé par aspersion, en

réponse aux mesures acquises par des sondes Watermark, mesurant les forces de tension du sol (Challenge Agriculture, 24680 Gardonne). Compromis entre le tensiomètre traditionnel et l'ancien bloc de gypse, elles se mettent en équilibre de tension avec le sol environnant. Chaque sonde a été étalonnée en pesant le pot pendant plusieurs jours, afin d'établir des abaques donnant le pourcentage d'eau dans le sol en fonction de la tension mesurée. Cependant cette méthode n'a pas entièrement satisfait nos exigences en fin de cycle. Lors de l'essai 2, le nombre d'espèces végétales étant plus limité, nous avons utilisé un système de goutte à goutte automatique piloté par une horloge couplée à une électrovanne et des balances. Un pot de référence, sur une balance, déclenche l'irrigation d'une dizaine de pots quand son poids est inférieur à un seuil correspondant à 60 % de la capacité de rétention en eau. Deux à trois fois par semaine, tous les pots sont pesés et la masse de la végétation évaluée, afin de rééquilibrer les pots à 80 % de la capacité de rétention en eau. Nous n'avons pas pu utiliser cette méthode pour le sol E, car la période de végétation étant longue, la biomasse des plantes est difficile à évaluer.

La densité de végétaux a été ramenée à celle désirée par éclaircissage (*c.f.* tableau II.2 pour l'essai 1, et 4 plantes par pot pour l'essai 2).

Dans tous les pots de l'essai 2, une dose équivalente à 100 unités par hectare de N a été ajoutée 24 jours après le semis, et dans l'essai 1, 90 unités dans les pots de maïs au stade 8 feuilles, et 25 unités dans les pots de ray-grass après chaque coupe.

Dans l'essai 1, les plantes ont été récoltées à maturité, soit au bout de 2 mois pour l'épinard, 2 mois et demi pour le chou, le navet et le haricot, 2 mois et 20 jours pour la carotte et la pomme de terre, 3 mois pour la laitue, 3 mois et demi pour le blé, 4 mois pour le maïs et 5 mois pour l'aubergine. Trois coupes de ray-grass ont été effectuées, une tous les mois. Les plantes entières ont été récoltées par pot, pesées, lavées (*c.f.* partie I.2) et les organes ont été séparés (racines, tubercules, fruits, épis...), pesés (MF), séchés, pesés (MS) et préparés comme en I.2. pour le dosage de Tl en SAAET et de K en émission atomique avec flamme air-acétylène (Varian SpectraA 20).

Dans l'essai 2, les parties aériennes sont prélevées par pot, 38 jours après le semis. Le maïs était au stade 10-12 feuilles. Les végétaux sont préparés comme en I.2. pour le dosage de Tl (SAAET), et de Mg, K, P, Fe, Mn (ICP-AES).

II.2.2. Cultures de maïs et de colza en hydroponie, en chambre climatisée (essai 2) :

Du maïs et du colza de mêmes variétés que celles utilisées dans l'essai 2 (II.2.1) ont été cultivés pendant 35 jours dans les conditions décrites dans la partie III (III.2.1, série 1), avec une solution nutritive contenant $0,005 \text{ mg Tl.l}^{-1}$, proche de la concentration en Tl de la solution du sol Y2 (*c.f.* II.4.3). La concentration en Tl de la solution nutritive est considérée comme constante car la solution est changée tous les deux jours.

II.2.3. Etude de la solution de sol (essai 2) :

Pour chaque traitement (sol cultivé ou nu), une bougie poreuse a été installée dans trois pots pour les sols C et Y2. Tous les ustensiles nécessaires ont été trempés préalablement dans un bain d'acide comme en I.2.

Les bougies en PVC (figure II.1) ont été introduites avant la mise en place des cultures dans les pots.

Une à deux fois par semaine, les sols de l'essai 2 sont ajustés à 80 % de la capacité de rétention en eau ; une heure après, les bougies sont placées en dépression à 0,8-0,9 bar avec une pompe à vide manuelle. Au bout de trois heures, le pot est pesé, la solution de sol aspirée à l'aide d'une seringue, et un volume d'eau équivalent est ajouté. Sept prélèvements de solution

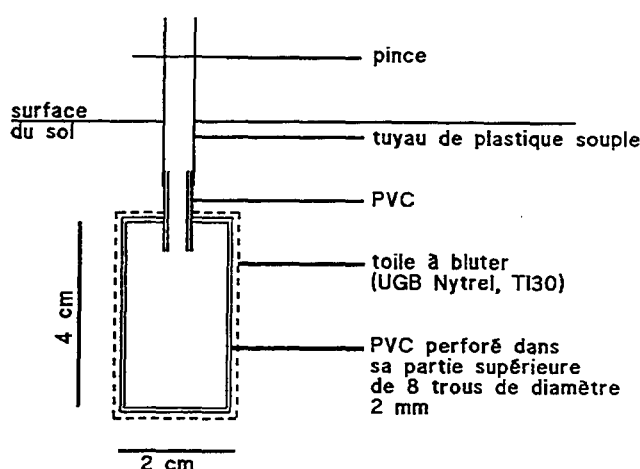


Figure II.1

Bougie poreuse : la solution est récoltée à l'aide d'une seringue et d'un tuyau rigide de plastique qui permet d'atteindre le fond de la bougie.

de sol ont ainsi été faits en 1 mois. Le volume recueilli a été mesuré et la solution a été filtrée à 0,45 µm avec des filtres Millipore HVLP02500. Le pH a été mesuré, puis la solution a été acidifiée avec 10 % d'acide nitrique et le TI a été analysé en SAAET. Les résultats sont exprimés en concentration de TI, corrigée à 80 % de la capacité de rétention en eau, pour tenir compte de l'évapotranspiration qui a lieu pendant les 4 heures nécessaires à la migration de la solution vers la bougie.

II.2.4. Analyse minéralogique des argiles granulométriques (essai 2) :

Les particules < 2 µm ont été séparées par sédimentation, et les minéraux ont été identifiés par diffractométrie aux rayons X, après différents traitements (glycol, chauffage à différentes températures).

II.2.5. Extractions chimiques sélectives (essai 2) :

Toute la vaisselle utilisée a été trempée au préalable dans un bain d'acide nitrique comme en I.2. Les extractions ont toutes été réalisées avec des produits de qualité pour analyses et les extraits ont été filtrés avec des filtres sans cendres Whatman. Nous avons réalisé 5 types d'extraction :

Nitrate d'ammonium :

La méthode d'extraction sélective du TI échangeable la plus répandue est celle au nitrate d'ammonium 1 M (Furtmann, 1989 ; Wetzell, 1991 ; Prüss, 1992 ; Crössmann, communication personnelle ; norme expérimentale allemande DIN V 19730 de février 1993). L'extraction dure deux heures avec 20 g de sol, séché à l'air ambiant et tamisé à 2 mm, et 50 ml de solution. Le pH de la solution de 4,92 est plus acide que le pH des sols. L'extraction a été réalisée dans des flacons de polypropylène, par retournement sur un agitateur rotatif.

Nitrate de potassium :

Nous avons également retenu le nitrate de potassium 1 M, car le K^+ comme le NH_4^+ , peut s'échanger avec TI^+ . Les conditions d'extraction ont été les mêmes que celles avec le nitrate d'ammonium. Le pH de la solution était cette fois plus élevé que ceux des sols (8,72).

Acide oxalique/oxalate aux U.V. :

Deux grammes de sol tamisé à 2 mm, avec 20 ml d'une solution de 12,61 g d'acide oxalique et 24,87 g d'oxalate d'ammonium par litre à pH 3,25, ont été agités dans un pilulier de verre pendant 60 heures par retournement sur un agitateur rotatif. La suspension a été ensuite irradiée par une lampe U.V., 10 cm au-dessus, pendant 1 h 30 (lampe Vilber Loumat, 30 W, 254 nm).

Acide oxalique/oxalate à l'obscurité :

Deux grammes de sol tamisé à 2 mm, avec 80 ml d'une solution de 10,92 g d'acide oxalique et 16,11 g d'oxalate d'ammonium par litre, ont été agités par retournement sur un agitateur rotatif, dans un flacon de polypropylène recouvert de papier en aluminium pendant 4 heures.

Sulfure de sodium :

Un gramme de sol sec tamisé à 2 mm a été mis en contact avec 20 ml de solution 0,1 M de Na_2S , sous hotte, pendant 16 heures, afin de laisser se dégager le H_2S . Puis le mélange a été agité par retournement pendant 7 jours sur un agitateur rotatif, dans un flacon de polypropylène. Quatre répétitions ont été réalisées par sol, plus 4 blancs. Environ deux heures avant d'arrêter la roue, un flacon par type de sol et un blanc ont été amenés à pH 1 sous hotte avec HNO_3 1,4 N. A ce pH en effet, le précipité de Tl_2S est dissous. Cette première répétition n'a pas été analysée, car son seul but est de connaître la quantité d'acide nécessaire pour arriver à pH 1. Ce sont ces quantités d'acide qui sont ajoutées le plus rapidement possible aux 3 autres répétitions juste avant la filtration (tableau II.3).

Parallèlement une extraction identique est effectuée, en remplaçant le Na_2S par de l'eau distillée, qui permet d'éliminer l'action de l'acide ajouté en fin d'extraction. Ainsi, le Tl interfoliaire et échangeable est assimilé au Tl extrait par Na_2S , auquel on soustrait le Tl extrait à l'eau.

Tableau II.3 :

Quantités de HNO_3 1,4 N ajoutées (en ml) pour ajuster le pH à 1.

	sol C	sol A1	sol A2	sol Y1	sol Y2	blanc
H_2O	1,85	3,95	4,50	2,00	2,50	2,00
Na_2S	4,50	4,00	7,55	4,25	5,05	4,25

Tous les extraits recueillis ont été acidifiés avec 10 % d'acide nitrique 14 N (sauf ceux extraits à Na_2S et H_2O) et conservés à 4°C avant le dosage de Tl au SAAET ou à l'ICP-MS (pour le nitrate d'ammonium, à cause de la dégradation rapide des fours en graphite due à l'ion ammonium). Le Fe et le Mn ont été déterminés par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme air-acétylène (Varian Spectra A20) dans les extraits à l'acide oxalique et oxalate.

Trois répétitions par sol et trois blancs ont été réalisés pour chaque extractant.

II.2.6. Analyses statistiques :

Le logiciel STATITCF a été utilisé pour réaliser les analyses de variance pour identifier des groupes de sols homogènes pour différents critères (concentration en Tl dans les plantes, biomasse...). Le même logiciel a servi à effectuer une régression linéaire progressive. Le régresseur est le coefficient de répartition parties aériennes-sol et les variables explicatives les caractéristiques physico-chimiques des sols. Le niveau de confiance a été fixé à 5 %.

II.3. RESULTATS ET DISCUSSION : FACTEURS LIES A LA PLANTE : PRELEVEMENT ET REPARTITION DU Tl CHEZ 11 ESPECES VEGETALES, A PARTIR D'UN SOL CONTENANT UNE TENEUR MOYENNE EN Tl

Les résultats sont exprimés sur la base de la matière sèche à 105 °C, sauf indication contraire.

II.3.1. Classification des espèces et des organes par rapport au prélèvement de Tl :

Concentrations en Tl dans les organes des végétaux récoltés :

L'intervalle des concentrations en Tl des tiges, feuilles et fruits est large, de moins de 4 $\mu\text{g Tl.kg}^{-1}$ pour 12 organes sur 16, à 160 $\mu\text{g Tl.kg}^{-1}$ pour les parties aériennes de chou. Les parties aériennes des espèces végétales ont pu être classées en 4 groupes homogènes de concentration en Tl croissante (figure II.2) :

1. blé (épi), haricot (fruit & tiges-feuilles), ray-grass (tiges-feuilles), maïs (tiges-feuilles), blé (tiges-feuilles), carotte (tiges-feuilles), aubergine (tiges-feuilles), pomme de terre (tiges-feuilles & tubercule), laitue (tiges-feuilles), aubergine (fruits).
2. épinard (tiges-feuilles), maïs (épi).
3. navet (tiges-feuilles).
4. chou (tiges-feuilles).

Il est discutable de vouloir classer les organes et les espèces selon leurs concentrations en Tl dans les racines, car elles sont difficiles à laver de façon satisfaisante. Nous obtenons d'ailleurs des écarts-types plus importants dans le cas des racines que dans le cas des parties aériennes (figure II.3). Les concentrations sont environ 100 fois plus élevées dans les racines que dans les parties aériennes. Elles vont de moins de 4 $\mu\text{g Tl.kg}^{-1}$ pour la racine principale de carotte à 117 $\mu\text{g Tl.kg}^{-1}$ chez la racine de pomme de terre. La médiane était de 27,6 $\mu\text{g Tl.kg}^{-1}$, et les concentrations fréquentes étaient comprises entre 4,7 et 91 $\mu\text{g Tl.kg}^{-1}$. Le classement par ordre croissant de concentration en Tl dans les racines est le suivant :

carotte (racine principale) < navet (racine principale) & haricot < épinard < navet (racines secondaires) < carotte (racines secondaires) < blé < laitue < chou < maïs < ray-grass < aubergine < pomme de terre.

Les concentrations en Tl des racines, en supposant qu'elles ne sont pas contaminées par de la terre, sont supérieures à celles des parties aériennes chez toutes les espèces, sauf chez le navet et le chou, les 2 seules *Brassicaceae*.

Les coefficients de répartition plante-sol sont compris entre ≈ 0 pour 13 organes sur 29 et 0,35 pour les feuilles de chou.

Le facteur espèce dans le transfert du Tl du sol E vers les 11 espèces :

Le transfert est plus important vers les parties aériennes de chou et de navet, et les racines de pomme de terre, d'aubergine et de ray-grass. Les résultats sur les concentrations en Tl des racines étant à considérer avec prudence, et les résultats de la partie I montrant que le colza accumule beaucoup le Tl, nous pouvons conclure que beaucoup de *Brassicaceae* (colza, chou pommé, navet) ont un comportement particulier vis à vis de l'absorption du Tl et de sa translocation au sein de la plante (répartition racines-parties aériennes). Maisenbacher (1991) avait aussi remarqué que le Tl était accumulé dans les parties aériennes du colza, alors que le Pb, l'As, le Cd et le Zn étaient surtout accumulés dans les racines.

Il n'y a pas de différence significative entre les concentrations en Tl des coupes successives du ray-grass. Ceci corrobore les résultats de Virol (1992). Comme pour le Tl, la concentration en Cd et Pb de la deuxième coupe de ray-grass est similaire à la première, alors que celle en Ni est supérieure à la première (Didier, 1991).

Conséquences du transfert du Tl pour la chaîne alimentaire :

Aucune des concentrations mesurées dans les parties consommables des 11 espèces ne dépasse les valeurs guides allemandes pour les légumes ($0,1 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MF}$) ou les fourrages ($0,2\text{-}1 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ à 88 % de MS) (tableau II.4 et figure II.4). Elles sont même très largement inférieures.

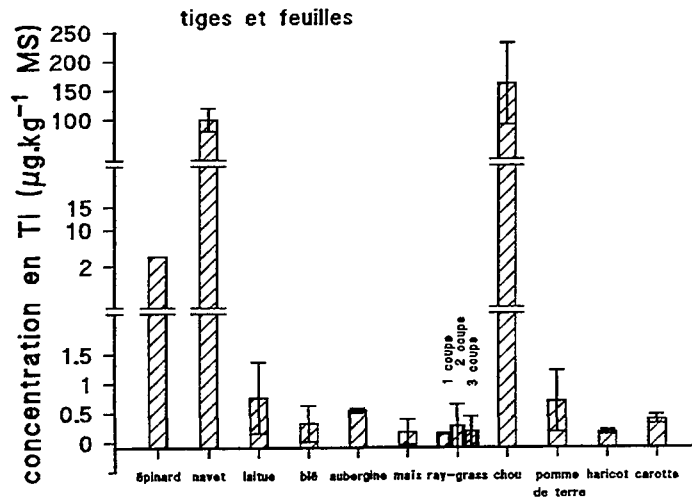


Figure II.2
Concentrations en Tl des parties aériennes (essai 1).

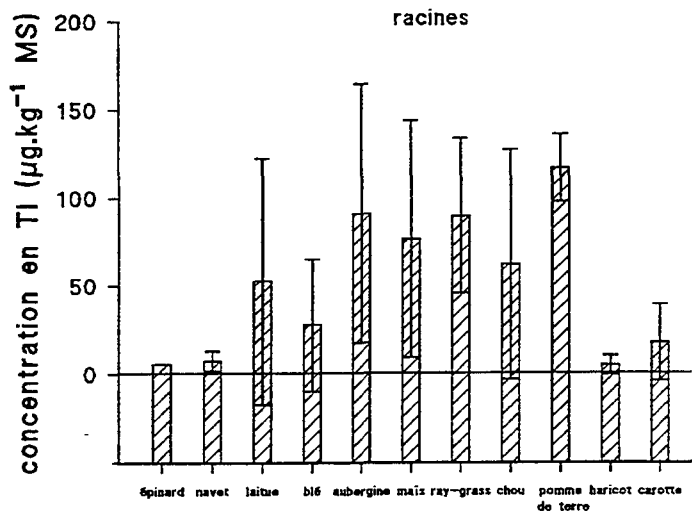


Figure II.3
Concentrations en Tl des racines (essai 1).

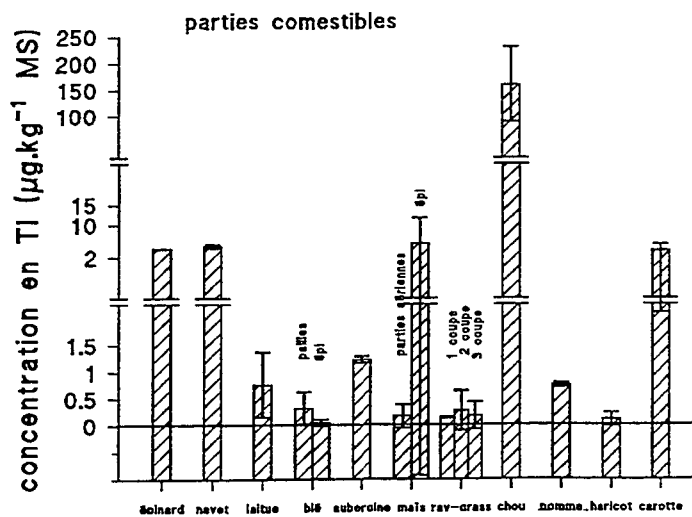


Figure II.4
Concentrations en Tl des organes consommables par l'homme ou les animaux (essai 1).

Tableau II.4 :

Concentrations mesurées dans les parties comestibles de nos échantillons, sur la base de la matière sèche, fraîche, et valeurs guides allemandes correspondantes (en $\mu\text{g Tl.kg}^{-1}$).

	concentration en Tl (MS)	concentration en Tl (MF)	valeur guide
aubergine	< 4	< 0,29	100 MF
carotte	< 4	< 0,49	100 MF
chou	160,2	19,55	100 MF
navet	4,7	0,43	100 MF
haricot	< 4	< 0,40	100 MF
pomme de terre	< 4	< 0,74	100 MF
laitue	< 4	< 0,40	100 MF
paille de blé	< 4	< 0,48	224-1120 MS
épi de maïs	5,4	0,65	224-1120 MS
feuilles & tiges de maïs	< 4	< 0,48	224-1120 MS
ray-grass 1° coupe	< 4	< 0,48	224-1120 MS
ray-grass 2° coupe	< 4	< 0,48	224-1120 MS
ray-grass 3° coupe	< 4	< 0,48	224-1120 MS
épinard	4,1	0,38	100 MF

L'épi de maïs entier a une concentration en Tl supérieure à celle de la tige et des feuilles. Cette observation complète les données de la partie I, et la conclusion est que les rafles ou les spathes contiennent beaucoup de Tl, ou bien que les deux variétés de maïs ont une répartition du Tl différente.

Les légumes que nous avons cultivés sont les plus couramment consommés en France. Il n'y a que la tomate qui n'est pas représentée alors qu'elle est le premier « légume » consommé en France, avec 11 kg de poids frais par an et par personne (Marion, 1992). L'apport de Tl par les légumes cultivés sur le sol E peut constituer une première approximation de la contribution en Tl des légumes à la ration alimentaire, les autres légumes étant en faibles quantités (tableau II.5). Nous avons conservé les concentrations obtenues pour faire le calcul, même lorsqu'elles sont inférieures à la limite de quantification. En effet, nous considérons que l'ordre de grandeur donné par ces résultats est juste, bien que non précis, puisque la limite de quantification retenue par prudence est la plus élevée (c.f. partie I).

Tableau II.5 :

Quantité de légumes ingérés en France par an et par personne selon Marion (1992), et quantité de Tl apportée par cette ingestion par an et par personne.

	quantité de légume (kg MF.an ⁻¹ .personne ⁻¹)	quantité de Tl (µg Tl.an ⁻¹ .personne ⁻¹)
aubergine	0,7	≈ 0,061
carotte	10	≈ 4,433
chou	2,7	52,9
navet	1,1	0,476
haricot vert	4,5	≈ 0,051
pomme de terre	65	≈ 9,04
laitue	7	≈ 0,533
épinard	1*	0,383
total		67,9

* Nous avons estimé à 1 kg au maximum l'ingestion annuelle d'épinard.

L'absorption totale de Tl par l'ingestion de légumes cultivés sur le sol E serait de 67,9 µg Tl.an⁻¹.personne⁻¹, soit 0,186 µg Tl.jour⁻¹.personne⁻¹. Il s'agit d'une estimation haute, car les essais en vases de végétation ont tendance à surestimer le prélèvement. Au Royaume-Uni, une étude a estimé qu'une ration alimentaire complète contenait 5 µg de Tl.jour⁻¹.personne⁻¹, dont 58 % en provenance des légumes (Sherlock & Smart, 1986). En supposant que les rations alimentaires française et anglaise soient proches, nous pouvons évaluer l'absorption de Tl total au double du Tl apporté par les légumes, soit 0,372 µg de Tl.jour⁻¹.personne⁻¹. Cette quantité calculée est bien moindre que celle observée au Royaume-Uni et inférieure d'un facteur 100 au prélèvement quotidien acceptable selon l'EPA qui est de 37,3 µg pour un homme de 70 kg (Ewers, 1988). Cette évaluation succincte de l'absorption quotidienne de Tl par un habitant d'Espiet manque de précision, mais elle renseigne sur deux points. Le premier est que le Tl contenu dans le sol d'Espiet (0,46 mg Tl.kg⁻¹) n'entraîne pas de contamination de la chaîne alimentaire. Le second est que les choux sont les principaux contaminants en Tl de la ration alimentaire complète (39 %). Les pommes de terre (7 %) et les carottes (2 %) y contribuent aussi de façon importante.

II.3.2. Comparaison des répartitions relatives du K et du Tl dans les organes des végétaux :

Cette expérimentation, dont le but principal est d'observer le facteur espèce végétale dans le transfert sol-plante du Tl, est aussi l'occasion d'étudier les mécanismes de transport du

Tl dans la plante et la probabilité de présence de Tl en fonction de la concentration en K. En effet, il est admis que le Tl entrerait dans la plante par les systèmes de prélèvement du K (Logan *et al.*, 1984).

Il existerait donc un certain rapport $(\frac{K}{Tl})_0$ à l'entrée dans la racine. Si le Tl continue ensuite à être transporté par les canaux à K, sans aucune discrimination, le rapport $(\frac{K}{Tl})$ dans n'importe quel organe devrait être égal à $(\frac{K}{Tl})_0$. La mesure de ce rapport a montré que ce n'était pas le cas (tableau II.6).

Tableau II.6 :

$\frac{K}{Tl} \cdot 10^{-6}$ dans les organes des 11 espèces étudiées.

	tiges-feuilles	racines	fruit, épi ou tubercule
blé	> 2,8	0,15	> 1,3
aubergine	> 2,4	0,08	> 5,5
maïs	> 2,1	0,08	0,61
ray-grass 1°	> 8,3		
ray-grass 2°	> 3,0		
ray-grass 3°	> 4,7	0,03	
laitue	> 18,7	1,01	
navet	0,37	1,03 & 6,8 (principale)	
haricot	> 5,7	3,6	189
chou	0,17	0,25	
carotte	> 10,5	0,80 & > 6,3 (principale)	
pomme de terre	> 4,5	0,04	> 4,1

Il paraît donc peu probable que l'hypothèse d'un système de transport du Tl similaire à celui du K soit vérifiée. Il semble qu'il y a une discrimination positive ou négative selon les cas, qui traduit une mobilité plus ou moins grande du K par rapport au Tl dans la plante (tableau II.7).

Tableau II.7 :

Classification des espèces végétales selon la mobilité relative du Tl et du K.

transport	Tl plus mobile que K	K plus mobile que Tl
des racines vers les parties aériennes	navet, chou	blé, aubergine, maïs, ray-grass, laitue, haricot, carotte, pomme de terre
des parties aériennes vers le fruit	maïs	
des racines vers le tubercule		pomme de terre

Après l'absorption du Tl par les racines *via* peut être les transporteurs de K, le Tl est en général peu transporté vers les parties aériennes, les fruits ou les tubercules par rapport au K. Il est immobilisé dans les racines pour la plupart des espèces testées. Le navet et le chou sont les deux exceptions à l'étude, puisque le Tl est plus mobile que le K pour le transport des racines vers les parties aériennes, ainsi que le maïs qui a un transport de Tl plus important vers l'épi que celui de K.

Les *Brassicaceae* posséderaient donc un système de transport de Tl différent, ou une compartimentation dans les racines moins importante. Les autres espèces exercent une discrimination négative vis à vis du Tl par rapport à K, le Tl étant peut-être insolubilisé dans la paroi, ou immobilisé dans la vacuole des cellules des racines chez ces espèces, et pas, ou moins, chez le navet et le chou. Il pourrait s'agir aussi d'une remobilisation différente selon les espèces, soit du K soit du Tl.

II.3.3. Synthèse :

Les buts de cette expérimentation en serre étaient (i) d'étudier l'importance du facteur espèce végétale dans le transfert de Tl du sol vers la plante, (ii) d'évaluer la contribution potentielle en Tl des produits végétaux dans la ration alimentaire humaine dans un cas particulier et (iii) d'estimer la probabilité d'une concentration en Tl dans un organe en fonction de la concentration en K.

Le plus important transfert de Tl a été observé vers les parties aériennes du chou et du navet. Les autres espèces prélèvent moins de Tl et ont tendance à l'accumuler dans les racines. Le comportement des *Brassicaceae* est donc particulier vis à vis du Tl (prélèvement et translocation).

Les légumes cultivés sur le sol d'Espiet contenant $0,46 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ ont des concentrations en Tl, pour les végétaux les plus contaminés, inférieures de 5 fois aux valeurs guides rapportées. Il ne semble donc pas y avoir de contamination en Tl de la chaîne alimentaire sur ce site. L'ingestion totale de Tl par une personne, qui habiterait Espiet et consommerait les produits de son jardin, a été évaluée à environ $0,372 \text{ } \mu\text{g Tl.jour}^{-1}.\text{personne}^{-1}$, soit 100 fois inférieure au prélèvement quotidien acceptable selon l'EPA. Le chou contribuerait pour 39 % à l'apport en Tl dans la ration alimentaire complète moyenne.

Le Tl, qui serait absorbé par les racines *via* les systèmes de prélèvement du K, ne serait pas transporté ultérieurement avec le K. Le Tl a tendance à rester dans les racines par rapport au K, sauf pour le navet et le chou, les 2 *Brassicaceae* étudiées. De même, le K est plus mobile que le Tl vers les fruits et les tubercules, sauf vers l'épi de maïs. L'hypothèse de mécanisme de co-transport du Tl avec le K dans la plante ne serait donc pas vérifiée pour certaines espèces. Il ne semble donc pas possible de pouvoir évaluer la probabilité de concentration en Tl dans un organe en fonction de la concentration en K.

La détermination de la concentration en Tl des racines est peu précise, du fait de leur contamination possible par de la terre. Les rapports de concentration entre les parties aériennes et les racines sont donc délicats à discuter. Les biomasses des plantes ont volontairement été écartées des calculs, à cause de leur imprécision importante, occasionnée par la sénescence au cours du cycle de végétation. Nous n'avons donc pas déterminé les minéralomasses de Tl.

Le calcul des contributions en Tl des légumes a été réalisé sur la base de légumes lavés, mais non préparés pour être consommés. Cette approximation permet toutefois d'établir un ordre de grandeur.

Cette expérimentation nous a renseigné sur quelques facteurs liés à l'espèce végétale qui contrôlent le transfert de Tl du sol vers la plante, et sur les légumes contribuant à l'apport de Tl dans la ration alimentaire. Elle n'a pas permis de relier la probabilité de présence de Tl dans un organe à la présence de K. Les facteurs liés au sol et à l'interaction entre le sol et la plante font l'objet de l'expérimentation suivante.

II.4. RESULTATS ET DISCUSSION : FACTEURS LIES AU SOL : TRANSFERT DE TI DE 5 SOLS A FORTES CONCENTRATIONS EN TI VERS LES PARTIES AERIENNES DU COLZA ET DU MAÏS

Les résultats sont exprimés sur la base de la matière sèche à 105 °C, sauf indication contraire.

II.4.1. Résultats et discussion concernant les végétaux :

Biomasse récoltée par plante :

Les biomasses par plant de colza ne sont pas différentes selon les sols, par contre les biomasses par plant de maïs ont pu être classées en 3 groupes après l'analyse de variance (tableau II.8 et figures II.5 et II.6).

Tableau II.8 :
Groupes de biomasses homogènes de parties aériennes par plante.

	forte biomasse	→	faible biomasse
maïs	Y ₁ & A ₁ & Y ₂ (7,4 & 7,2 & 6,7 g)	A ₂ (3,9 g)	C (2,4 g)
colza		tous (4,4-3,5 g)	

La fertilité des sols n'est pas la même vis à vis du maïs, alors qu'elle l'est vis à vis du colza. Pour le maïs, les différences de biomasses récoltées influencent les valeurs des concentrations, des coefficients de répartition et des minéralomasses. Il faut donc en tenir compte dans les interprétations. Le maïs cultivé sur le sol C en particulier, montre des colorations violettes sur la bordure de ses feuilles, caractéristiques d'une carence en P, et deux pots sur 5 de maïs dans Y2 et un sur trois de maïs sur Y2 en culture mixte montrent des décolorations parallèles aux nervures, caractéristiques d'une chlorose ferrique.

Malgré l'apport de N, P, K en début de culture, et le fait que les sols employés étaient tous issus de zones cultivées et donc régulièrement fertilisées (sauf le sol C issu d'un sous-bois), les parties aériennes récoltées montrent des concentrations plus faibles que les

concentrations considérées comme « normales » dans la littérature en presque tous les éléments analysés, le Mn excepté (tableau II.9).

Tableau II.9 :

Concentrations en K, P, Mg, Mn et Fe (en mg.kg^{-1}) mesurées dans les parties aériennes récoltées, et concentrations optimales chez les plantes de plein champ selon Marschner (1986) ou Loué (1993) ; (*) indique une insuffisance, (+) un excès et (v) des symptômes visuels d'insuffisance.

		maïs		colza	
		mesuré	optimale	mesurée	optimale
K	C	24597		23298	
	A1	14275*		20015	
	A2	12786*	20000-50000	15650*	20000-5000
	Y1	9645*		17999	
	Y2	26815		22672	
P	C	631* ^v		1136*	
	A1	996*		2843	
	A2	818*	3000-5000	2323*	3000-5000
	Y1	991*		3556	
	Y2	1837*		4524	
Mg	C	2060*		2104*	
	A1	1453*		1939*	
	A2	622*	5000	1583*	5000
	Y1	1063*		1511*	
	Y2	861*		1761*	
Mn	C	94,5		170,8	
	A1	84,1		42,9	
	A2	112,1	20-150	187,8	
	Y1	47,8		282,3 ⁺	
	Y2	88,9		54,0	
Fe	C	49,6		36,1	
	A1	23,7*		26,8	
	A2	27,4*	50-250	34,1	
	Y1	23,3*		30,7	
	Y2	35,6* ^v		27,3	

Les concentrations optimales issues de la littérature ne sont qu'indicatrices, puisqu'elles dépendent du stade de croissance de la plante et du type de feuille analysée. Cependant, les symptômes de carence en P chez le maïs dans le sol C correspondent bien à la plus faible concentration en P mesurée. Ce sol est issu d'un sol sous forêt, donc non fertilisé depuis des années. Par contre, les chloroses observées sur les maïs cultivés sur Y2 ne proviennent pas d'un manque de Fe plus important que sur les autres sols. Il pourrait s'agir d'un déséquilibre entre les concentrations en P et Fe (tableau II.10).

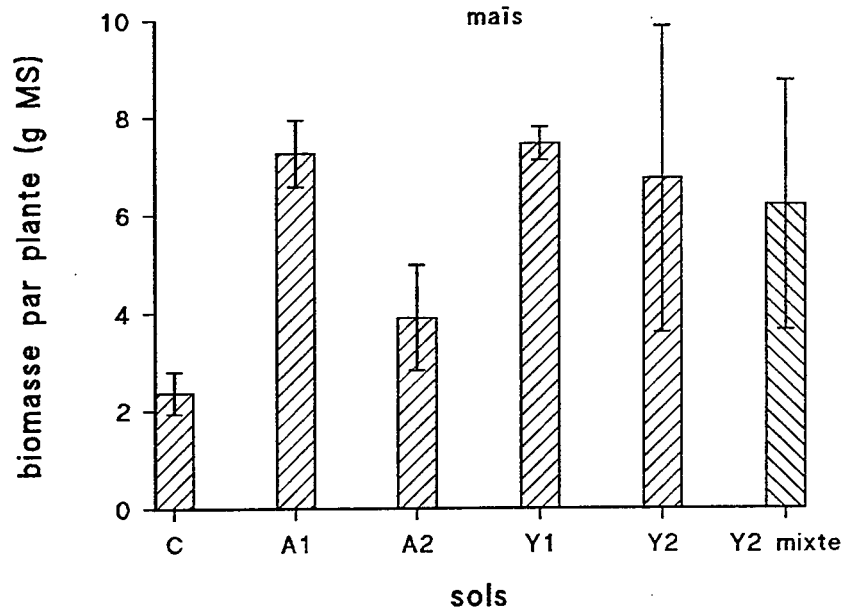


Figure II.5

Biomasses des parties aériennes du maïs sur les 5 sols modèles (essai 2).

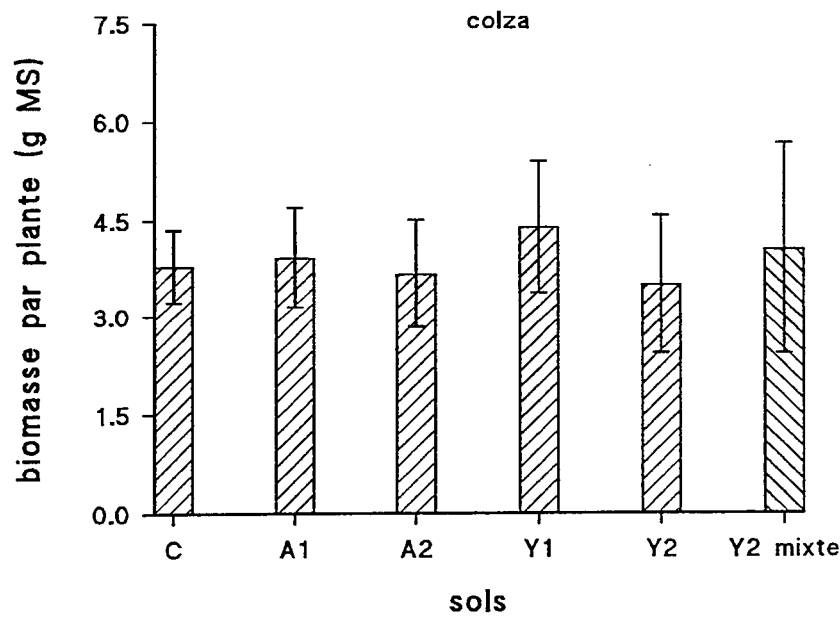


Figure II.6

Biomasse des parties aériennes de colza sur les 5 sols modèles (essai 2).

Tableau II.10 :

Rapports P/Fe des parties aériennes de maïs cultivés sur les 5 sols :

sol	C	A1	A2	Y1	Y2
P/Fe	12,7	42,0	29,8	42,5	51,6

Certaines insuffisances ou excès pourraient avoir des conséquences, que nous ne pouvons pas mettre en évidence, sur le prélèvement de Tl ; et pourraient aussi avoir été induites par les fortes concentrations en Tl.

Concentrations en Tl des parties aériennes :

Selon l'analyse de variance, les concentrations en Tl ont pu être classées en 4 groupes homogènes, dont l'ordre et les membres sont différents pour le maïs et le colza ; il existe donc des facteurs autres que l'espèce végétale contrôlant le transfert du sol vers la plante (tableau II.11 et figures II.7 et II.8). Les concentrations dans les parties aériennes du colza sont toutes supérieures à celles du maïs. Les concentrations en Tl des parties aériennes n'ont pas la même hiérarchie que celles des sols.

Tableau II.11 :

Groupes de concentrations en Tl homogènes dans les parties aériennes.

	forte concentration	→	→	faible concentration
maïs	A ₂ (3,2 mg.kg ⁻¹)	Y ₁ (1,1 mg.kg ⁻¹)	Y ₂ & C (0,4 et 0,3 mg.kg ⁻¹)	A ₁ (0,09 mg.kg ⁻¹)
colza	Y ₂ (78 mg.kg ⁻¹)	A ₂ (41 mg.kg ⁻¹)	Y ₁ & C (8 et 7 mg.kg ⁻¹)	A ₁ (4 mg.kg ⁻¹)

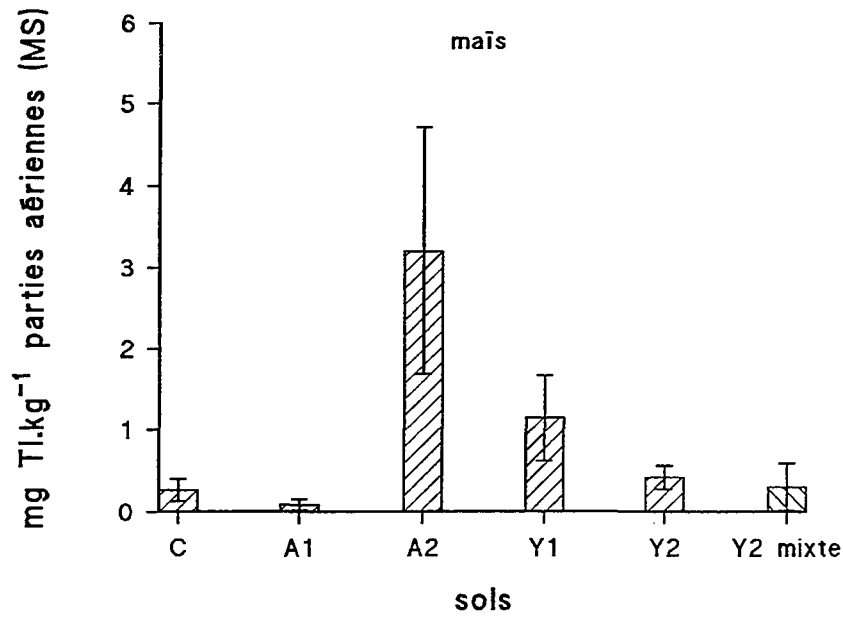


Figure II.7

Concentrations en Tl dans les parties aériennes des maïs sur les 5 sols modèles (essai 2).

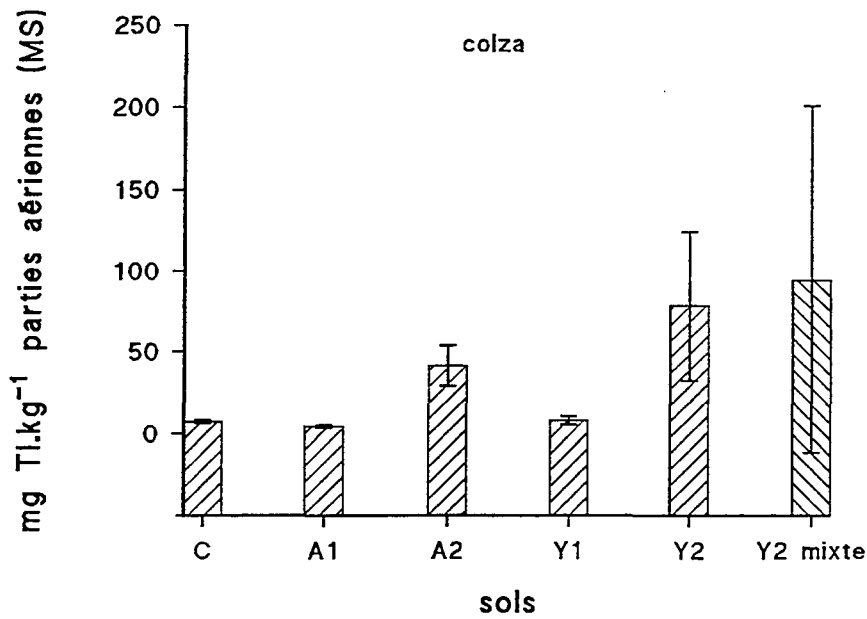


Figure II.8

Concentrations en Tl des parties aériennes de colza sur les 5 sols modèles (essai 2).

Coefficients de répartition parties aériennes-sol :

Nous n'avons pas pu faire d'analyse de variance, car les hypothèses de normalité et d'égalité de variance ne sont pas vérifiées, même après transformation des variables. Nous avons donc réalisé des groupes de coefficients de répartition homogène d'après leurs représentations graphiques (figures II.9 et II.10). Les coefficients du colza sont tous supérieurs à ceux du maïs (tableau II.12). L'ordre et les membres des groupes sont différents pour les 2 espèces, montrant que la phytodisponibilité du Tl d'un sol ne peut être décrite en soi, sans faire intervenir le facteur espèce végétale. En effet, pour le maïs, le Tl des sols Y1, A2 et C est plus phytodisponible que celui des sols A1 et Y2 ; pour le colza, le Tl du sol C est le plus phytodisponible, suivi de celui des sols Y2 et A2, et enfin le Tl des sols Y1 et A1 sont les moins phytodisponibles.

Tableau II.12 :
Groupes de coefficients de répartition (CR) parties aériennes-sol homogènes :

	CR élevé	→	→	→	CR faible
maïs				Y ₁ & A ₂ & C (0,20 0,18 0,12)	A ₁ & Y ₂ (0,03 0,01)
colza	C (3,2)	Y ₂ & A ₂ (2,5 2,3)	Y ₁ & A ₁ (1,4 1,3)		

Minéralomasse de Tl par plante :

Les minéralomasses de Tl dans les parties aériennes de colza reflètent de façon logique les concentrations en Tl des plantes, dans l'ordre comme dans la répartition des groupes homogènes, puisque les biomasses sont similaires (tableau II.13 et figure II.11). Pour le maïs par contre, la hiérarchie entre les sols est la même pour les concentrations et les biomasses, mais les groupes homogènes ne sont pas identiques (tableau II.13 et figure II.12) :

Tableau II.13 :
Groupes homogènes de minéralomasses de Tl par plante.

	forte minéralomasse	→	→	faible minéralomasse
maïs		A ₂ & Y ₁ (13,52 & 8,62 µg)	Y ₂ (2,78 µg)	A ₁ & C (0,65 & 0,63 µg)
colza	Y ₂ (236 µg)	A ₂ (160 µg)	Y ₁ & C (36 & 27 µg)	A ₁ (16 µg)

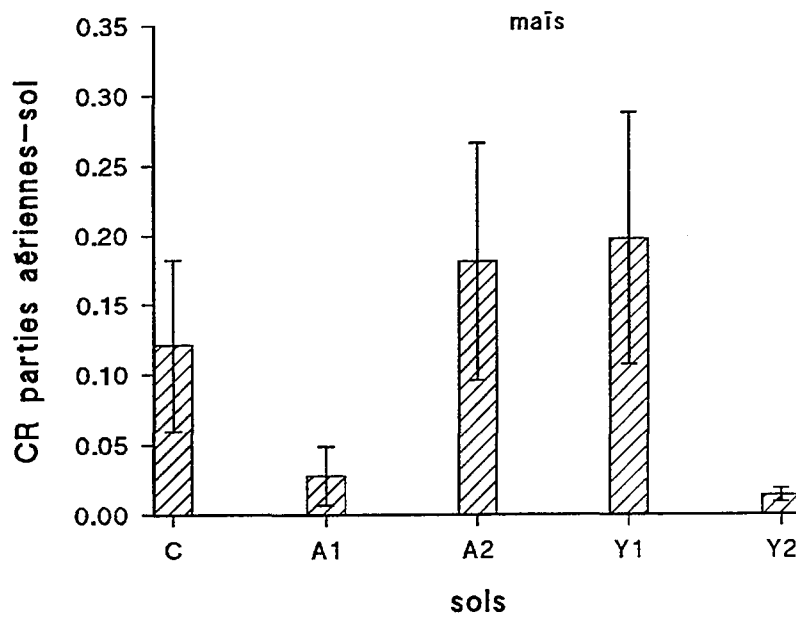


Figure II.9

Coefficients de répartition sol-parties aériennes des maïs sur les 5 sols modèles (essai 2).

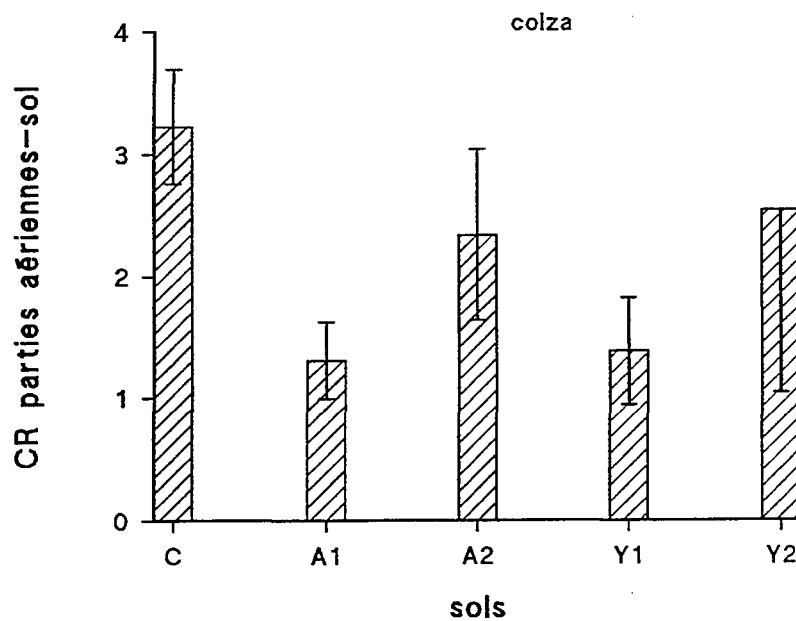


Figure II.10

Coefficients de répartition sol-parties aériennes des colzas sur les 5 sols modèles (essai 2).

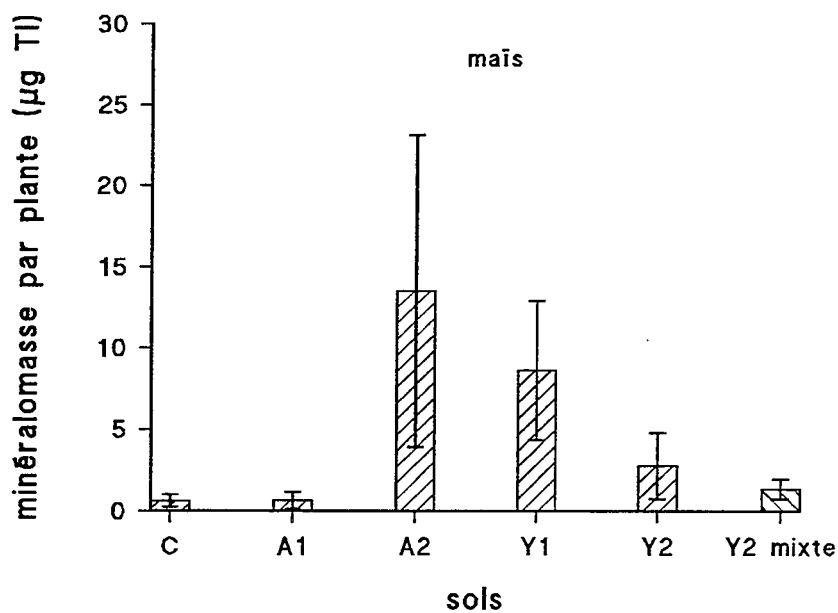


Figure II.11

Minéralomasses de Tl dans les parties aériennes de colza sur les 5 sols modèles (essai 2).

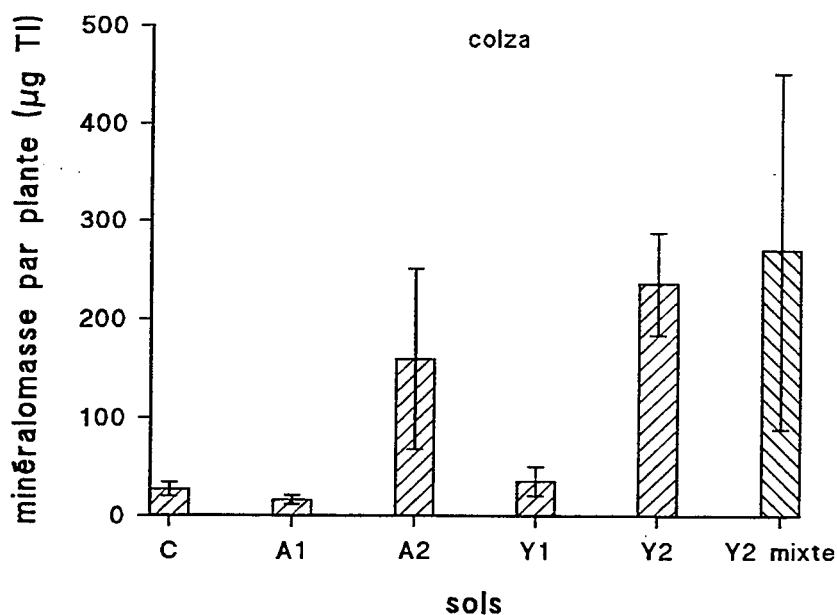


Figure II.12

Minéralomasses de Tl dans les parties aériennes de maïs sur les 5 sols modèles (essai 2).

Cultures mixtes :

Il n'y a pas de différence significative entre les concentrations en Tl des colzas et des maïs cultivés seuls ou mélangés ; idem pour les minéralomasses et les biomasses (figures II.4-12).

Quantité de Tl prélevé par les plantes :

La proportion de Tl prélevé par le maïs par rapport au Tl total présent dans le pot, est plus importante pour Y1, et plus faible pour Y2. Le colza prélève plus de Tl du sol C, et le moins du sol A1 (tableau II.14). Ces résultats ne prennent en compte que le Tl présent dans les parties aériennes.

Tableau II.14 :

Pourcentages de Tl prélevé par 4 plantes (parties aériennes) par rapport au Tl total présent dans le pot.

	C	A1	A2	Y1	Y2
maïs	0,11 %	0,08 %	0,30 %	0,59 %	0,04 %
colza	4,95 %	2,05 %	3,61 %	2,47 %	3,06 %

L'ordre (*i.e.* $C > A2 > Y2 > Y1 > A1$ pour le colza et $Y1 > A2 > C > A1 > Y2$ pour le maïs) reste inchangé quand on classe les sols en fonction du pourcentage de Tl absorbé par gramme de biomasse produite.

Transfert du Tl du sol vers la plante en fonction des caractéristiques physico-chimiques des sols :

Le coefficient de répartition parties aériennes-sol peut être un indicateur du transfert du Tl du sol vers la plante, mais il ne prend pas en compte le Tl accumulé dans les racines. Les CR ne sont pas constants pour une même espèce végétale, montrant l'importance des facteurs liés aux propriétés du sol.

Le coefficient de répartition du colza est positivement corrélé avec le pourcentage d'argile granulométrique dans le sol ($r = 0,92 > 0,81$). Par contre, il n'est pas corrélé avec le taux de matières organiques, le pH, la teneur en calcaire, et la concentration en Tl du sol. La régression linéaire multiple progressive montre que 99 % de la variance peut être expliquée par la relation :

$$CR_{colza} = 0,0477 \cdot A + 0,3272$$

avec CR_{colza} : coefficient de répartition

A : argile granulométrique (%)

Le comportement du Tl est différent de celui des autres éléments traces, qui ont tendance à être moins phytodisponibles quand il y a beaucoup d'argile. Il est donc possible que le colza puise le Tl dans l'argile granulométrique (*i.e.* les argiles minéralogiques en majorité, et aussi les oxydes). L'analyse minéralogique des argiles est résumée dans le tableau II.15 (*c.f.* figures II.13-17 pour les spectres de diffractométrie). Cette analyse ne tient pas compte de la fraction granulométrique des limons, qui peut cependant contenir des argiles minéralogiques (et des oxydes), mais en plus faible quantité.

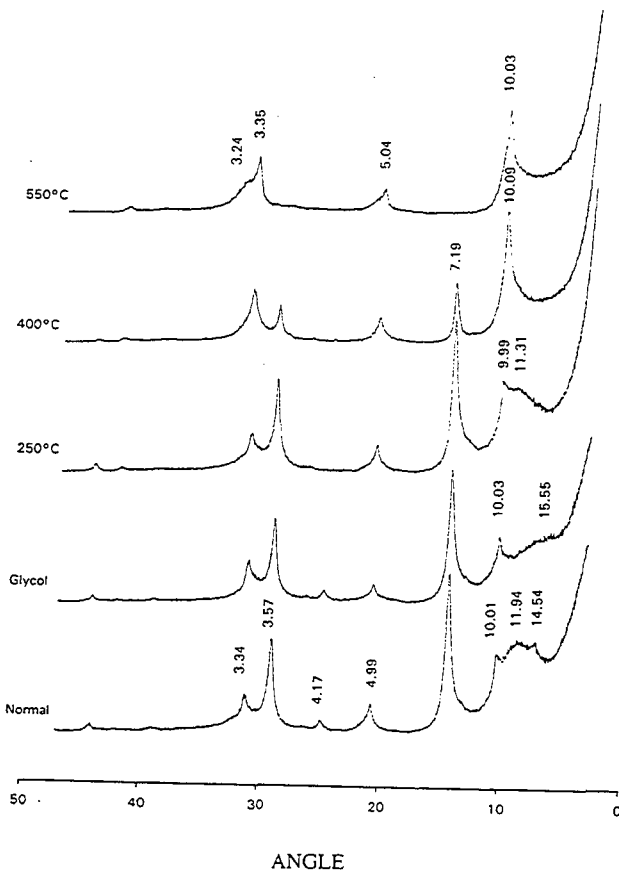


Figure II.13

Spectre de DX du sol C (<2μm)
(Coulaures)

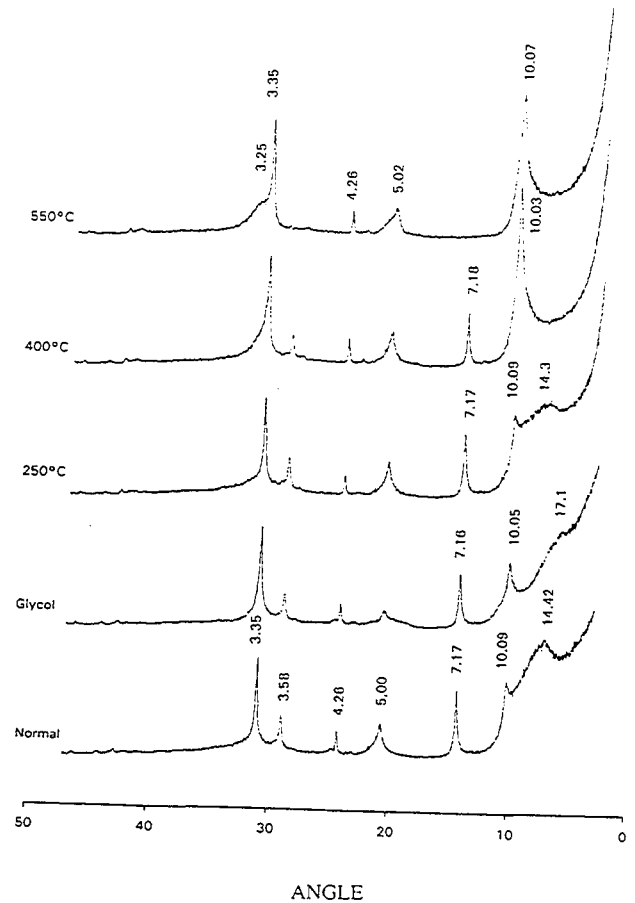


Figure II.14

Spectre de DX du sol A1 (<2μm)
(Alès)

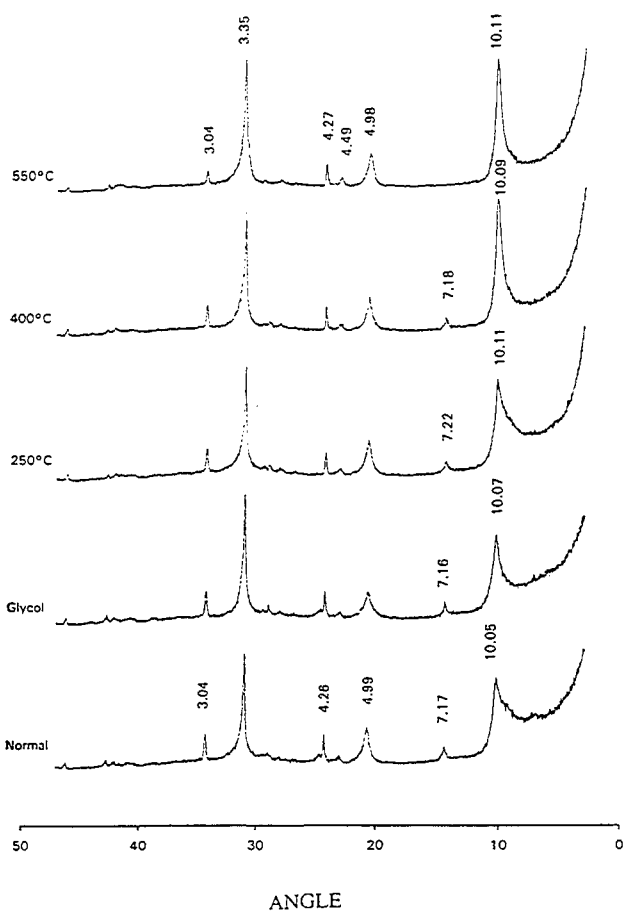


Figure II.15
Spectre de DX du sol A2 (<2μm)
(Alès)

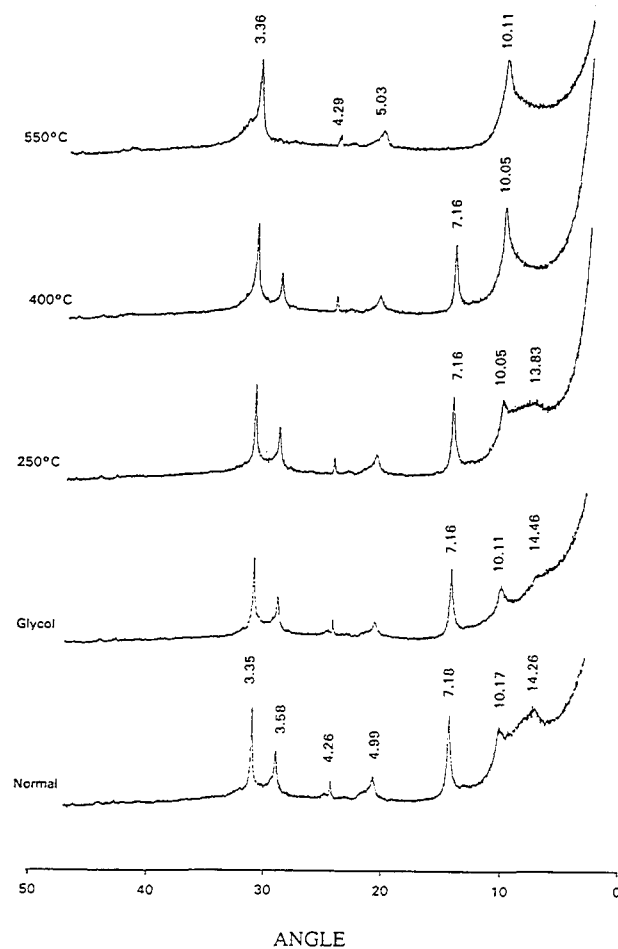


Figure II.16
Spectre de DX du sol Y1 (<2μm)
(Vault de Lugny)

Tableau II.15 : analyse minéralogique des argiles granulométriques

	quantité élevée	quantité moyenne	quantité faible
C	kaolinite ⁰	illite ⁺⁺	goethite ⁰
A1		smectite ^{-*} kaolinite ⁰ illite ⁺⁺ smectite ^{-*} quartz ⁰	
A2	illite ⁺⁺		kaolinite ⁰ quartz ⁰ calcite ⁰ goethite ⁰
Y1		kaolinite ⁰ illite ⁺⁺ smectite ^{-*} quartz ⁰	
Y2		kaolinite ⁰ illite ⁺⁺ quartz ⁰	smectite ^{-*}

* : argile contenant du K échangeable

** : argile contenant du K non échangeable

+ : argile contenant beaucoup de K

- : argile contenant peu de K

0 : minéral ne contenant pas de K

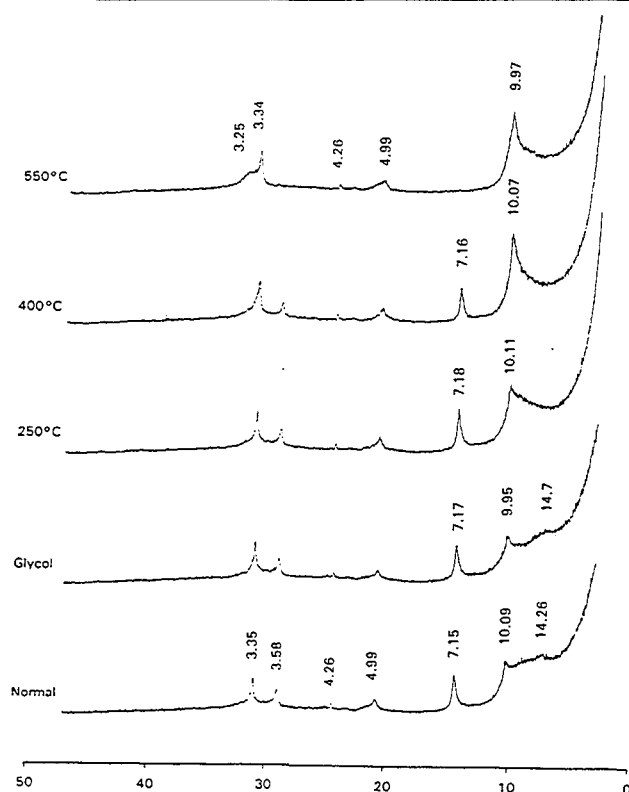
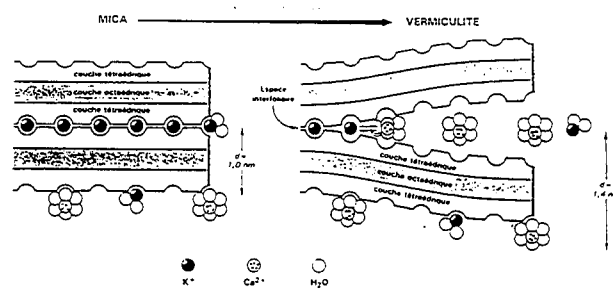


Figure II.17

Spectre de DX du sol Y2 (<2μm)
(Yonne)



source : Hinsinger (1990)

Figure II.18

Transformation du mica en vermiculite par
ouverture de l'espace interfoliaire, et
libération du K⁺ par échange ionique.

Or les quantités d'argiles granulométriques dans les sols sont classées comme suit : $C > Y2 > A2 \approx Y1 \approx A1$. Donc A2, C et Y2 contiennent beaucoup d'illites, et C beaucoup de smectites. Il n'existerait pas de corrélation entre la teneur en illite (riche en K) et la concentration totale en Tl du sol, puisque C contient beaucoup d'illites et de smectites, et qu'il a la concentration en Tl la plus faible des 5 sols. Deux hypothèses peuvent expliquer cet état de fait. La première, la fraction $> 2 \mu\text{m}$ peut contenir aussi ce type d'argile. La seconde, il existerait d'autres puits de Tl, qui n'apparaissent pas dans cette analyse, dans la fraction inférieure ou supérieure à $2 \mu\text{m}$ (feldspaths potassiques et oxydes cristallisés à courte distance). Par contre il semble qu'il y a une corrélation entre le type d'argile et la disponibilité du Tl pour le colza (quelle que soit sa concentration dans le sol). En effet, le Tl le plus disponible pour le colza est, sur la base des coefficients de répartition : $C > A2 \approx Y2 > Y1 \approx A1$. Le Tl le plus phytodisponible, même si la concentration totale n'est pas élevée, se trouve donc dans des sols qui ont beaucoup d'argiles riches en K. C est en effet riche en illites (K non échangeable) et en smectites (K échangeable) et A2 et Y2 en illites.

En supposant qu'il existe, comme pour K^+ , des formes de Tl^+ liées aux minéraux argileux en position échangeable ou fixée, on peut émettre l'hypothèse que le colza puisse puiser le Tl dans ces argiles. Ces mécanismes ont été proposés pour l'absorption du K (figure II.18) : la participation du K non échangeable dans la nutrition de la plante a été estimée à 60 % en sol appauvri en K, et à 20-30 % en sol enrichi en K (Quemener, 1988 ; Hinsinger, 1990). Les racines de colza et de ray-grass peuvent mobiliser en quelques jours le K^+ interfoliaire non échangeable des micas phlogopite, par échange ionique avec des cations hydratés, les transformant en vermiculite, par ouverture des feuillets. Ce phénomène rapide expliquerait à lui seul la quasi-totalité de la mobilisation de K^+ (Hinsinger, 1990). A l'échelle de la parcelle, il a remarqué une plus grande proportion de vermiculites dans la fraction $0,2-2 \mu\text{m}$ de la parcelle appauvrie en K^+ que dans l'autre parcelle. Ce phénomène peut être expliqué par une vermiculisation des illites et des micas. Il a également montré que le colza (mais pas le ray-grass) était capable de libérer du K interfoliaire de mica dioctaédrique, par altération acide, entraînant la migration de cations structuraux vers l'espace interfoliaire en compensation du départ de K, donc sans vermiculitisation (Hinsinger, 1990). Une autre hypothèse, qui n'exclut pas la première, est que les racines de colza altèrent les oxydes, en particulier de Mn, et libèrent ainsi le Tl.

Nous n'observons aucune corrélation entre le coefficient de répartition du maïs et les propriétés physico-chimiques du sol, dont les argiles.

II.4.2. Comparaison des transferts de Tl chez des plantes en présence et en absence de sol :

La comparaison des prélèvements de Tl, en hydroponie (plantes de 35 jours) et en culture en pot avec le sol Y2 (plantes de 38 jours), a pour objet d'identifier l'effet de l'interaction des racines avec le sol.

Les biomasses des parties aériennes par plante ont été similaires pour les maïs cultivés en hydroponie et en pots, alors que les colzas sur le sol Y2 ont eu une biomasse plus importante qu'en solution nutritive (figures II.19 et II.20).

Les maïs ont eu des concentrations en Tl dans les parties aériennes similaires, quel que soit le mode de culture. La concentration en Tl dans le colza cultivé sur Y2 a été environ le double de celle du colza en solution hydroponique (figures II.21 et II.22).

Les minéralomasses de Tl présentes dans les parties aériennes du maïs sont similaires dans les deux cas. Par contre, le colza sur Y2 contient environ 10 fois plus de Tl dans ses parties aériennes que le colza cultivé en hydroponie.

Les deux espèces ont des mécanismes de prélèvement du Tl vraisemblablement différents, puisque la quantité de Tl absorbée par le maïs semble peu différente en présence ou en absence de sol, alors que celle absorbée par le colza est très inférieure quand il n'y a pas de sol, même en prenant en compte la biomasse amoindrie. En effet, le colza cultivé en chambre climatisée, sur solution, n'est visiblement pas dans les conditions optimales de croissance. La cause peut en être le climat (chaleur ou lumière) ou des facteurs mécaniques comme l'absence de courants d'air ou de contact entre les racines et le sol. Toutefois, le prélèvement de Tl est amoindri en l'absence de sol.

La première hypothèse pour expliquer ce phénomène est une action directe des racines de colza sur le sol, qui mobiliseraient du Tl, par altération acide des oxydes de Mn si l'on suppose que le Tl y est contenu en grande quantité (*c.f.* partie I), ou altération acide de la structure des argiles et des micas si l'on suppose que c'est la source majoritaire du Tl du sol. En effet, le colza est connu pour excréter des protons en grande quantité, jusqu'à $50 \mu\text{mol.h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ de MF, en conséquence du rétablissement de la balance ionique de la nutrition minérale (Ruiz, 1992). La différence entre les deux espèces s'expliquerait alors par des excréations de composés différents dans la rhizosphère.

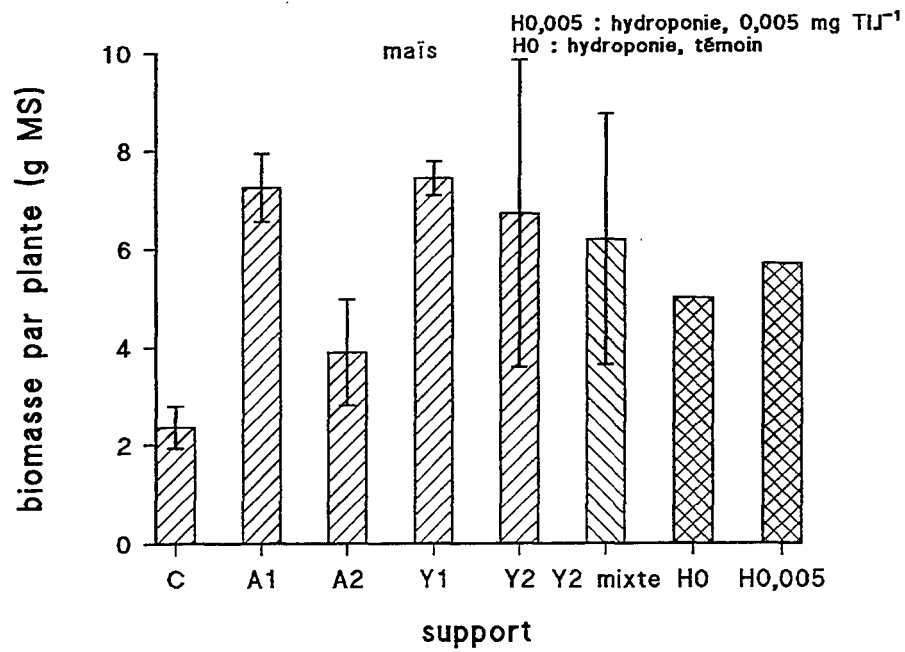


Figure II.19

Biomasse des parties aériennes de maïs sur sols et en hydroponie.

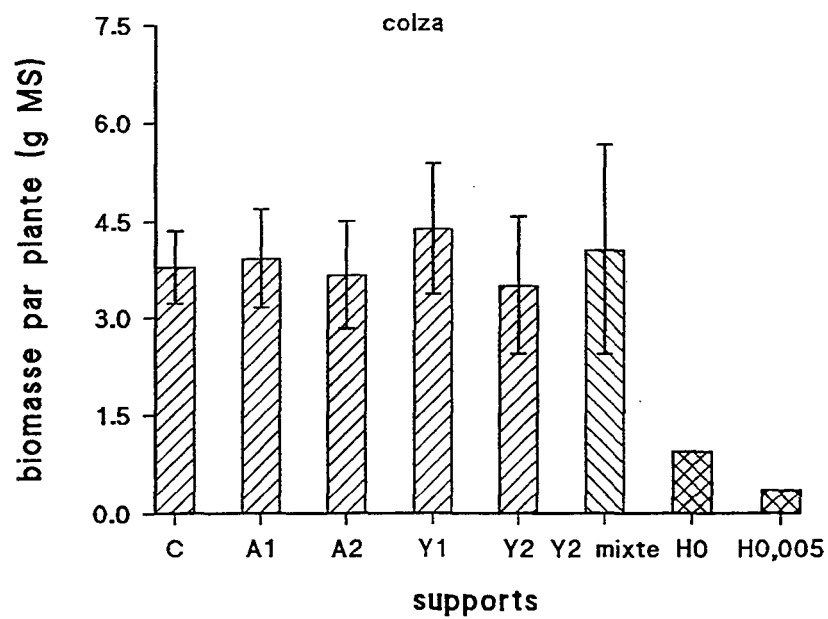


Figure II.20

Biomasse des parties aériennes de colza sur sols et en hydroponie.

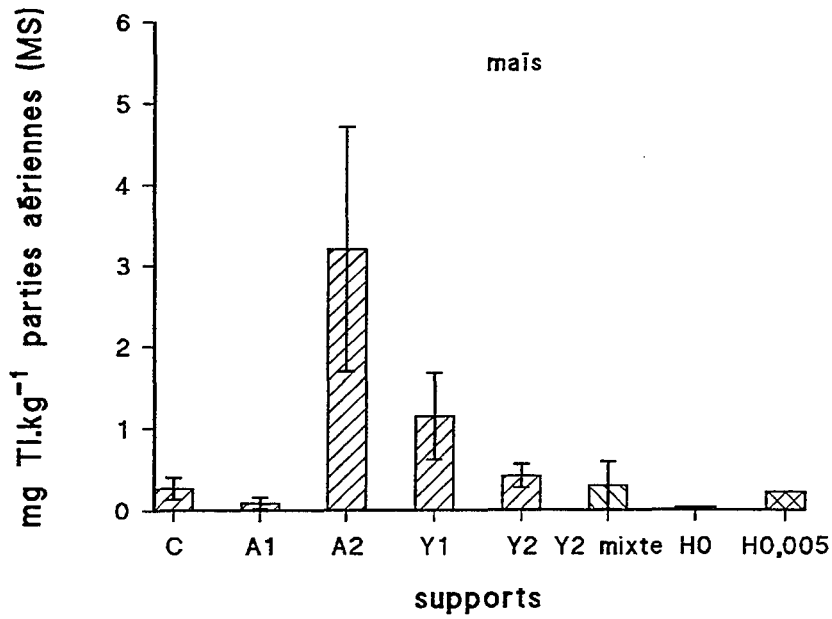


Figure II.21

Concentrations en Tl des parties aériennes de maïs sur sols et en hydroponie.

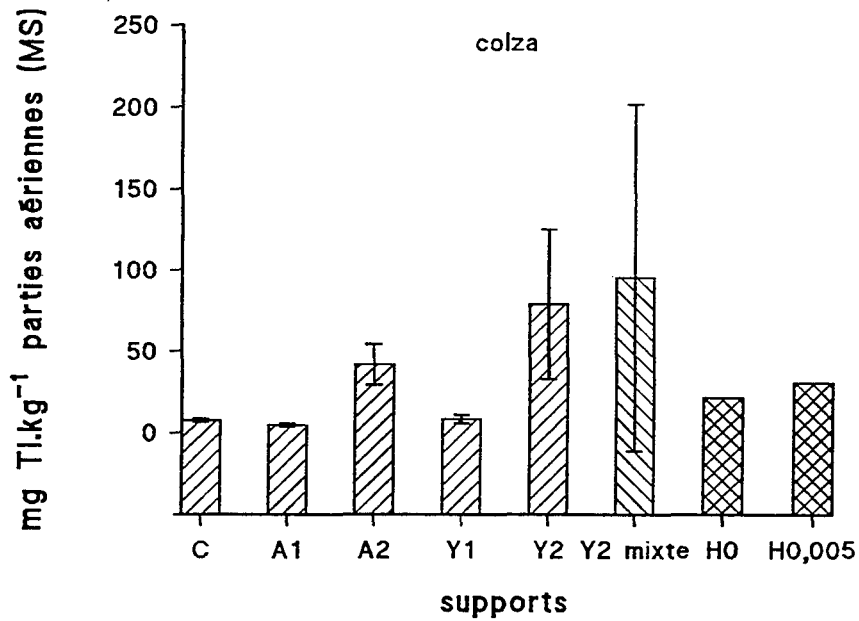


Figure II.22

Concentrations en Tl des parties aériennes du colza sur sols et en hydroponie.

La seconde hypothèse est une action indirecte des racines de colza sur le sol, issue d'une absorption rapide du Tl de la solution du sol. En effet si la vitesse d'absorption est importante, la solution hydroponique s'épuise vite, alors que la solution de sol peut être « rechargée » rapidement. La recharge pourrait s'effectuer par le passage en solution de Tl adsorbé ou de Tl en phase solide. Dans ce cas, la différence entre les deux espèces s'expliquerait par une plus ou moins grande vitesse d'absorption du Tl par les racines.

II.4.3. Etude des solutions de sol :

Concentrations en Tl et pH des solutions de sol :

Le suivi des concentrations en Tl des solutions de sol a été possible pendant les deux premières semaines. Pendant les 10 jours suivants, de nombreuses bougies se sont révélées inefficaces et le plus souvent une seule répétition par traitement a pu être prise en compte. Par la suite, aucune solution n'a pu être collectée.

La solution de sol sous le sol C nu a une moyenne de $0,714 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$. Il y a donc $0,012\%$ du Tl total en solution. Pour Y2, la moyenne est de $3,087 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$, correspondant à $0,0025\%$ du Tl total. La médiane des concentrations est $0,73 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ pour le sol C, et $2,46 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$ pour le sol Y2. La variabilité des concentrations en Tl entre les prélèvements est grande : pour C, les concentrations ont oscillé entre $0,24$ et $1,08 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$, et pour Y2 entre $1,63$ et $5,9 \mu\text{g Tl.l}^{-1}$. Cette variabilité ne provient pas de la teneur en eau, puisqu'elle est constante à 80% de la capacité de rétention en eau. Par contre elle peut trouver son origine dans les variations de la température du sol que nous ne contrôlons pas. Nous avons remarqué une augmentation de la solubilité du Tl les jours de forte chaleur. Le Tl soluble est de l'ordre d'un millième à un centième de pour cent du Tl total.

Pour éliminer les variabilités engendrées par des paramètres comme la température, nous n'avons pas utilisé de valeurs absolues pour mesurer l'effet des cultures sur la solubilité du Tl au cours du temps. Nous avons construit un indicateur « effet de la culture », égal à la concentration de la solution de sol sous culture à l'instant t , à laquelle on a soustrait la concentration en Tl de la solution sous sol nu à ce même instant t . Dans le sol C, les concentrations en Tl de la solution sont très faibles, il est donc difficile d'observer les phénomènes. Dans le sol Y2, les concentrations sont plus importantes et montrent que les différences selon les espèces ne sont pas significatives durant les deux premières semaines. Par contre, il se peut qu'il y ait une tendance, car le schéma des moyennes montre que dans le sol

Y2, les concentrations sous colza et sous maïs suivent une évolution parallèle au cours du temps, la solution sous maïs étant plus concentrée en Tl que celle sous colza (figure II.23).

La solution sous culture mixte est intermédiaire, plus proche de celle du maïs. L'effet de la culture serait négatif pour le colza, c'est à dire que la concentration en Tl sous culture serait inférieure à celle des pots nus. Pour le maïs et les cultures mixtes, la concentration de la solution sous culture serait supérieure à celle des pots nus pendant les deux premières semaines de culture, puis inférieure pendant les 10 jours suivants.

Le pH de solution de sol nu dans Y2 varie de 7,29 à 7,47, et dans C de 7,4 à 8,0. Il n'y a pas de différence de pH significative entre les sols nus et les sols cultivés.

Les résultats sur la concentration en Tl de la solution de sol sous culture et sur son pH privilégient l'hypothèse d'une absorption plus rapide de Tl par le colza, plutôt que l'hypothèse d'une dissolution acide des argiles, des micas, ou des oxydes de Mn ou Fe. Toutefois cette dernière n'est pas infirmée.

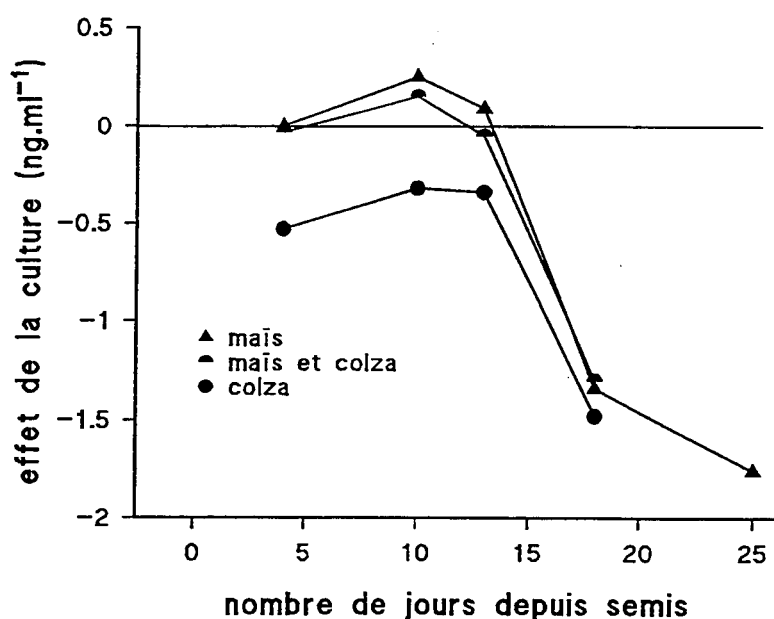


Figure II.23

Effet de la culture sur la concentration en Tl de la solution de sol en fonction du temps depuis le semis.

Dynamique spatiale du Tl vers la racine : calcul de la contribution du flux de masse dans les sols C et Y2 :

Nous avons récolté le maïs au stade 10-12 feuilles. Or au stade 10 feuilles, un maïs au champ a un rapport masse racinaire sèche sur masse des parties aériennes sèches de 61,2 % (Plénet, 1995). Nous pouvons donc estimer la biomasse totale moyenne du maïs cultivé sur C :

$$0,6124 \cdot MS_{pa} + MS_{pa} = 3,81 \text{ g} \quad \text{avec } MS_{pa} : \text{matière sèche des parties aériennes}$$

Dans le sol C, la concentration en Tl de la solution de sol oscille entre 0,24 et 1,08 $\mu\text{g Tl.l}^{-1}$, et il faut 225 l d'eau transpirée pour élaborer 1 kg de biomasse sèche de maïs (Salisbury & Ross, 1992). L'eau transpirée pour élaborer 3,81 g de maïs est donc 0,857 l, et le Tl absorbé par la plante avec cette eau serait 0,206 μg par plante pour la concentration en Tl de la solution de sol la plus faible.

Les parties aériennes d'un maïs de deux semaines, contenant 0,22 mg Tl.kg^{-1} dans les parties aériennes, représentent 17,3 % du Tl total de la plante (*c.f.* partie III, culture de maïs en hydroponie avec du Tl). Les parties aériennes de maïs poussé sur le sol C contiennent 0,25 mg Tl.kg^{-1} et nous supposons que cela représente aussi 17,3 % du Tl total de la plante.

Le Tl absorbé par flux de masse présent dans les parties aériennes de maïs est donc 0,0093 μg par plante, pour une concentration faible en Tl dans la solution du sol C. Le même calcul pour la concentration la plus élevée mesurée, donne 0,160 μg . Donc le Tl transporté vers la racine par flux de masse et présent dans les parties aériennes serait au maximum 0,160 μg chez le maïs, alors que la minéralomasse de Tl réellement mesurée est 0,63 μg . Le flux de masse expliquerait au maximum 25,4 % du Tl absorbé chez le maïs sur le sol C.

Un calcul similaire montre que la transpiration expliquerait de 10 à 30 % du transport du Tl vers la racine du colza, et que le flux de masse est 2 fois plus important chez le maïs que chez le colza (tableau II.16).

Tableau II.16 :
Part de Tl prélevé par la plante et expliqué par le flux de masse.

		Tl mesuré par partie aérienne (μg)	Tl calculé par partie aérienne (flux de masse) (μg)	contribution maximum du flux de masse au Tl prélevé (%)
maïs	C	0,63	0,0093-0,160	25,4
	Y ₂	2,77	0,242-0,875	31,6
colza	C	27,2	0,472-4,49	16,5
	Y ₂	236	2,99-22,83	9,7

Ces calculs montrent que le Tl, comme le K, serait transporté surtout par diffusion (*i.e.* dû à un gradient de potentiel chimique), puisque seulement environ 18 % du K est prélevé par flux de masse (*i.e.* dû simplement à un gradient de potentiel hydrique) (Barber, 1984). Pour les deux espèces, la différence de concentration en Tl, entre la rhizosphère et le sol, attirerait les ions Tl^{+} du sol vers la racine, entraînant une désorption de Tl échangeable. Sous culture de colza, les mécanismes de diffusion seraient amplifiés, faisant sans doute intervenir des phénomènes de libération de Tl non échangeable. En particulier, le Tl interfoliaire des minéraux argileux pourrait être libéré par échange ionique avec d'autres cations, par suite d'une diminution de la concentration en Tl de la solution, ou par suite de l'ouverture des feuillets provoqués par la diminution de la concentration en K. Il est probable que le Tl échangeable et interfoliaire des argiles soit libéré pour alimenter la solution de sol lorsque la concentration en Tl diminue à cause du prélèvement par les racines ; ce mécanisme serait plus important sous culture de colza que de maïs du fait de la plus grande vitesse d'absorption du Tl^{+} par le colza.

La forme chimique du Tl en solution n'a pas été prise en compte dans le raisonnement. Pourtant, les ions sont plus facilement prélevés par les racines que les chélates de métaux (Maisenbacher, 1991). Le Tl ayant peu tendance à se lier à des ligands, en l'état actuel des connaissances, la contribution des complexes minéraux ou organiques au prélèvement serait mineure.

II.4.4. Extractions chimiques :

Concentrations en Tl dans les extraits :

Le pourcentage de Tl extrait au nitrate d'ammonium est inférieur à 1,5 % du Tl total, et celui au nitrate de potassium à 2,5 % du Tl total (tableau II.17) ; le K échangeable est aussi de l'ordre de quelques pour-cent du K total. La quantité de Tl échangeable selon les sols est : A2 >> Y1 > Y2 > C > A1 pour les deux extraits (figure II.24). Les quantités extraites avec ces deux sels sont positivement corrélées entre elles ($r = 0,98 > 0,81$), montrant que l'une ou l'autre des méthodes peut être utilisée. Le nitrate de potassium extrait un peu plus de Tl que le nitrate d'ammonium, sauf dans le cas du sol A1. Les différences ne sont pas dues aux conditions expérimentales, puisque les extractions ont été réalisées avec un protocole similaire et en même temps. Elles ont pour origine l'extractant lui-même. Le Tl échangeable n'est pas corrélé avec la CEC, les taux d'argiles et de matières organiques, ni avec le pH du sol. Comme

Prüess (1992), nous avançons l'hypothèse que la mobilité du Tl est peu influencée par le pH du sol. Cependant, nous ne savons pas si l'état de dessiccation influe sur la quantité de Tl échangeable. En effet une dessiccation à l'air, voisine de 1000 kg.cm^{-2} , peut provoquer un accroissement de 1 à 5 du K échangeable (Robert *et al.*, 1988).

Le pourcentage de Tl extrait à l'acide oxalique et l'oxalate à l'obscurité est compris entre 3 et 23 % du Tl total (tableau II.17). Les quantités extraites ont l'ordre suivant : $Y2 \gg A2 \gg Y1 > C > A1$ (figure II.25). Le Fe extrait est compris entre 1446 et 11034 mg.kg^{-1} de sol MS, soit par exemple environ 20 % du Fe total du sol pour le sol Y2. Les quantités de Fe extrait sont dans l'ordre décroissant : $Y2 \gg Y1 > A2 \approx C \approx A1$ (figure II.26). Le Mn extrait est compris entre 239 et 7606 mg.kg^{-1} de sol MS, ce qui correspond à environ 78 % du Mn total de Y2. Les quantités de Mn extrait sont dans l'ordre suivant : $Y2 \gg Y1 > C \approx A2 \approx A1$ (figure II.27).

L'acide oxalique et l'oxalate aux U.V. extraient de 10 à 80 % du Tl total (tableau II.17). Les quantités de Tl extrait sont dans l'ordre suivant : $Y2 \gg A2 \approx A1 > Y1 > C$ (figure II.25). Le Fe extrait est compris entre 3987 et 13982 mg.kg^{-1} de sol MS, soit 26 % du Fe total du sol Y2. Les quantités de Fe extrait sont classées comme suit : $Y2 \gg Y1 \gg C \approx A1 \approx A2$ (figure II.26). Le Mn extrait varie de 670 à 8508 mg.kg^{-1} de sol MS, correspondant à par exemple 87 % du Mn total pour le sol Y2. Les quantités de Mn extrait sont classées comme suit : $Y2 \gg Y1 > C > A1 \approx A2$ (figure II.27).

Le réactif acide oxalique/oxalate exposé aux U.V. n'est pas un extractant spécifique des oxydes de Mn totaux. En effet, l'acide oxalique/oxalate à l'obscurité extrait déjà du Mn en quantités élevées, et l'effet supplémentaire des U.V. n'est détectable que pour le sol A1. Les U.V. ont par contre un effet sur la libération de Fe. Il se pourrait donc que le mélange acide oxalique/oxalate dissolve les oxydes de Mn et de Fe cristallisés à courte distance à l'obscurité, et les oxydes de Fe et Mn totaux (cristallisés et cristallisés à courte distance) aux U.V.. Dans cette hypothèse, les quantités de Fe extrait seraient proportionnelles aux quantités d'oxydes de Fe présents dans le sol. Les 5 sols contiendraient des oxydes de Fe cristallisés à courte distance et cristallisés, et des oxydes de Mn cristallisés à courte distance (figures II.26 et II.27). Seul le sol A1 contiendrait des oxydes de Mn cristallisés, puisque c'est le seul cas où l'extrait à l'acide oxalique/oxalate aux U.V. contient plus de Mn que l'extrait au même réactif à l'obscurité (figure II.27).

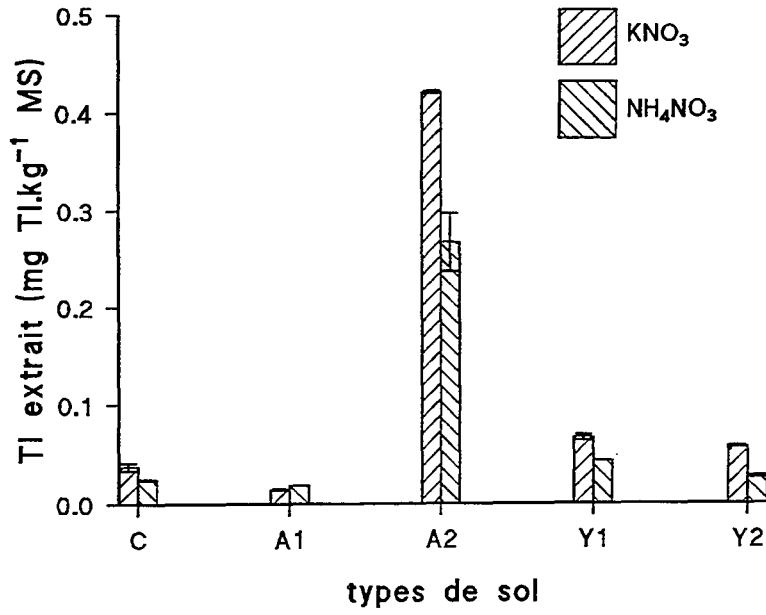


Figure II.24

Quantités de Tl échangeable extrait à NH₄NO₃ et KNO₃.

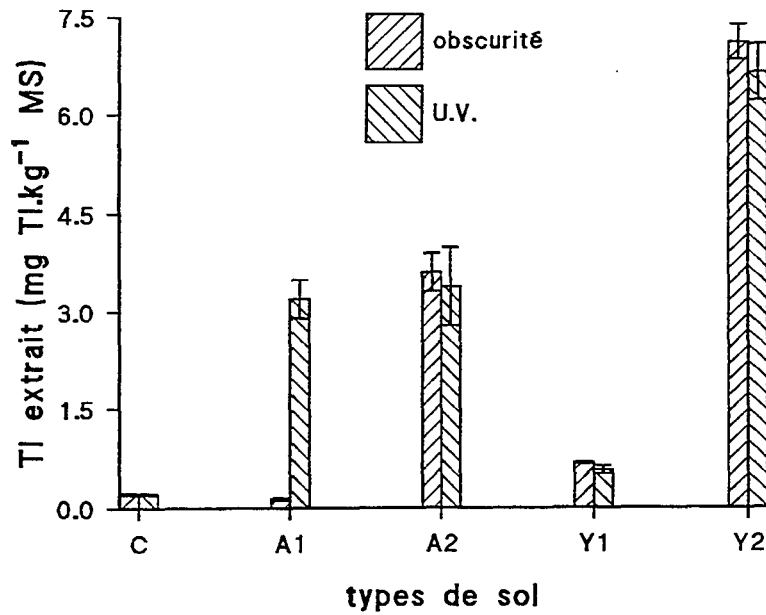


Figure II.25

Quantités de Tl extrait à l'acide oxalique et à l'oxalate.

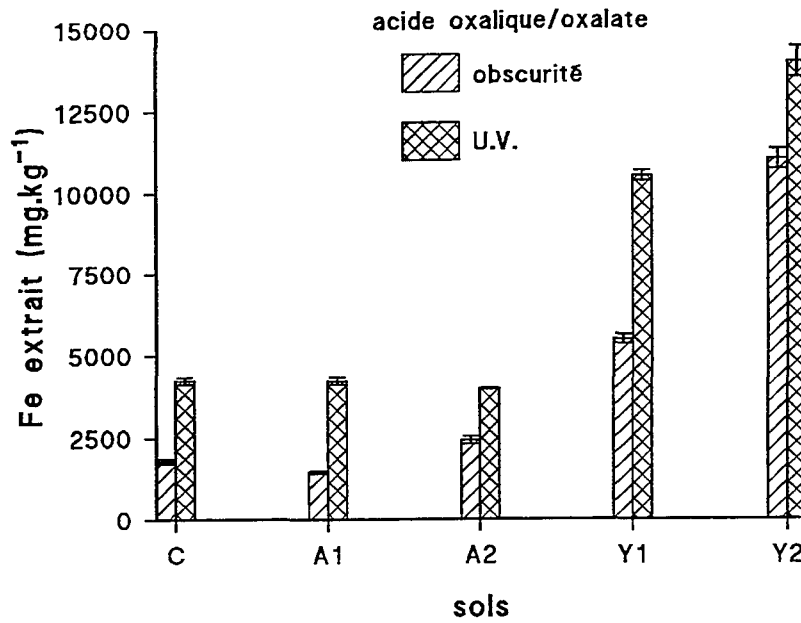


Figure II.26

Quantités de Fe extrait à l'acide oxalique et à l'oxalate.

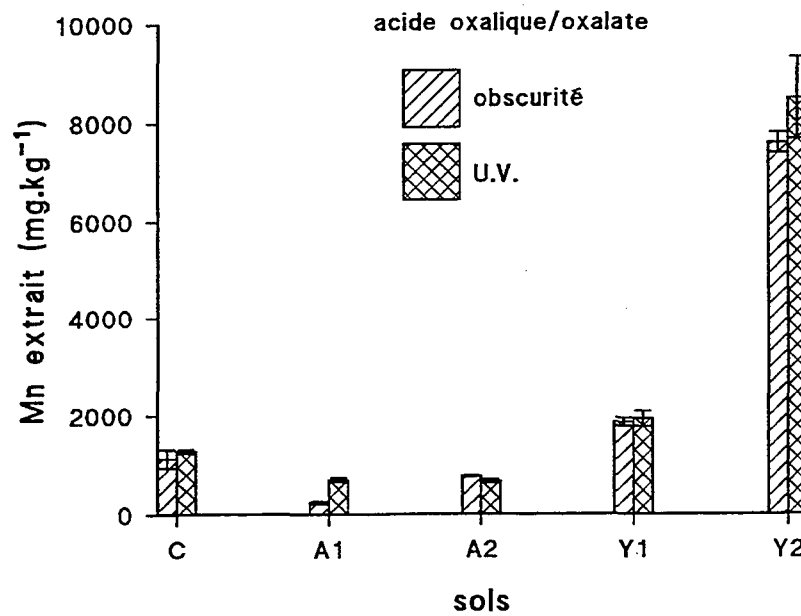


Figure II.27

Quantités de Mn extrait à l'acide oxalique et à l'oxalate.

La quantité de Tl contenue dans les extraits à l'acide oxalique/oxalate à l'obscurité est identique à celle contenue dans les extraits exposés aux U.V. pour les sols C, A2, Y1 et Y2. Or les quantités de Fe sont plus élevées dans le cas de l'extraction aux U.V.. En supposant que les U.V. dissolvent les oxydes de Fe cristallisés en plus des oxydes de Fe cristallisés à courte distance (déjà dissous par l'extraction à l'obscurité), le Tl ne serait pas contenu dans les oxydes de Fe cristallisés.

L'extraction à l'acide oxalique/oxalate aux U.V. du sol A1 extrait 22 fois plus de Tl, et 3 fois plus de Mn que celle à l'obscurité. Pour les 4 autres sols, l'extraction aux U.V. extrait autant de Tl et autant de Mn que celle à l'obscurité. En supposant que les U.V. dissolvent les oxydes de Mn cristallisés en plus de ceux qui sont cristallisés à courte distance, du Tl serait contenu dans les oxydes de Mn cristallisés et cristallisés à courte distance. Quant à la présence de Tl dans les oxydes de Fe cristallisés à courte distance, rien ne prouve ni ne réfute leur existence. Le Tl serait donc présent dans des oxydes de Mn cristallisés (76 % du Tl total pour le sol A1) et dans des oxydes de Mn (et Fe ?) cristallisés à courte distance (10 % pour C et Y1, 20 % pour A2, 22 % pour Y2 du Tl total).

Le sol A2 se distingue des 4 autres par une quantité élevée de Tl dans les extraits acide oxalique/oxalate à l'obscurité et aux U.V., et une quantité faible de Fe et Mn dans ces mêmes extraits (figures II.25-27). En partant des hypothèses précédentes, les oxydes de Mn totaux et éventuellement les oxydes de Fe cristallisés à courte distance seraient en faible quantité, mais auraient une concentration en Tl très importante. Par ailleurs, ce site est le seul où nous avons noté un accroissement de la concentration en Tl de l'horizon de surface lors de la comparaison verticale (*c.f.* partie I), montrant qu'un apport de Tl d'origine anthropique (*e.g.* agricole) n'était pas exclu. Il se pourrait par exemple qu'un apport de scories, contenant plusieurs pour-cent de Mn, ait accru la concentration en Tl de la couche supérieure du sol par ajout d'oxydes de Mn ayant des concentrations en Tl très élevées. Certaines scories contiennent en effet des teneurs en Tl fortes, jusqu'à 2,45 mg.kg⁻¹ MS (Mench, communication personnelle).

L'extraction à Na₂S libre de 2 à 9 % du Tl total (tableau II.17), aussi ne serait-il pas localisé en grande quantité dans l'espace interfoliaire des micas et illites. Cependant, il n'est pas sûr que le réactif ait agi comme prévu. Il est certain par contre qu'un mécanisme autre qu'un échange Na⁺-Tl⁺ a eu lieu. En effet, les quantités extraites par le Na₂S sont entre 1,3 et 30 fois supérieures à celles extraites par le KNO₃. De plus, le Tl extrait par Na₂S est relativement proportionnel à la quantité d'illites présentes dans le sol, qui sont les seules argiles à contenir du K interfoliaire, donc éventuellement du Tl interfoliaire : la hiérarchie des

pourcentages de Tl extrait par Na_2S par rapport au Tl total ($\text{A}_2 > \text{C} > \text{Y}_2 > \text{A}_1 \approx \text{Y}_1$: figure II.28) est proche de celle de la présence d'illites dans la fraction fine ($\text{A}_2 \approx \text{C} \approx \text{Y}_2 > \text{A}_1 \approx \text{Y}_1$). Par contre, du soufre a précipité lors de l'ajout de HNO_3 par suite d'un échauffement, et il est possible que S ait co-précipité avec Tl_2S , expliquant alors la faiblesse des concentrations en Tl trouvées dans les extraits. Une autre explication pourrait avoir pour centre le K. La moyenne de l'abondance du K dans la croûte terrestre est de l'ordre de 2,3 % (Mengel & Kirkby, 1982). Le rapport K sur Tl dans les sols doit être donc voisin de $2 \cdot 10^4$. Lorsque le Na_2S entre en contact avec le sol, le Na^+ déplace le K^+ et le Tl^+ échangeables. Tl_2S précipite et, par suite de la raréfaction de Tl dans la solution, Tl aurait tendance à sortir de l'espace interfoliaire. Le K^+ reste en solution puisqu'il ne précipite pas avec S, et la concentration en K^+ dans la solution serait donc supérieure à celle de l'espace interfoliaire. Le K^+ , ayant juste le diamètre des cavités hexagonales de l'espace interfoliaire, verrouille et rigidifie l'édifice cristallin (Tessier, 1994). Le Tl étant en quantité négligeable par rapport à K, le verrouillage prédominerait sur la libération de Tl, et les feuillets ne s'ouvriraient pas. La quantité de Tl dans les extraits de Na_2S serait donc plus faible que prévue. Ce phénomène devrait exister pour tous les sols, expliquant les faibles valeurs trouvées dans les extraits de Na_2S , mais avec une intensité variable selon les caractéristiques des sols. Si cette hypothèse est vérifiée, la différence entre la quantité extractible par Na_2S et les concentrations en Tl dans les colzas, *i.e.* la magnitude du verrouillage, devrait être corrélée avec le rapport K échangeable sur K interfoliaire (illites).

Concentrations en Tl dans le colza : $\text{Y}_2 \gg \text{A}_2 \gg \text{Y}_1 \approx \text{C} > \text{A}_1$

Quantités de Tl extraites par le Na_2S : $\text{Y}_2 \approx \text{A}_2 \gg \text{C} > \text{Y}_1 > \text{A}_1$

Le verrouillage doit donc être plus important pour les sols Y1 et Y2 que pour les autres.

Tableau II.17 :
Pourcentages de Tl extrait par les solutions.

	C	A_1	A_2	Y_1	Y_2
KNO_3	1,72	0,37	2,33	1,13	0,19
NH_4NO_3	1,13	0,48	1,48	0,75	0,09
acide oxalique/oxalate (obscurité)	9,91	3,58	20,06	11,76	23,06
acide oxalique/oxalate (U.V.)	9,96	80,01	18,84	9,92	21,57
$\text{Na}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$	5,85	1,75	8,67	1,49	5,71

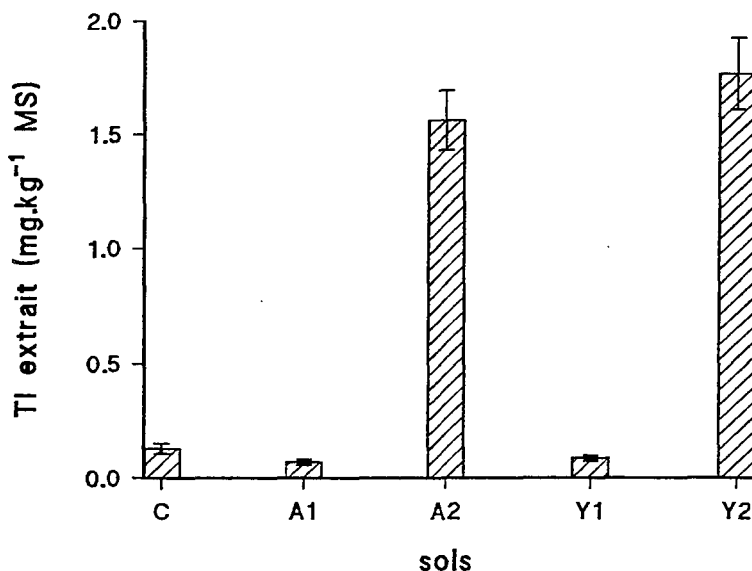


Figure II.28

Quantités de Tl extrait à Na₂S-H₂O.**Hypothèses sur la dynamique chimique du Tl :**

Le Tl de la phase solide est majoritaire (environ 98 %), le Tl adsorbé est au maximum de l'ordre de quelques pour cent, et le Tl soluble 10^{-5} - 10^{-4} . Au regard de la quantité élevée de Tl prélevé par certaines plantes, les échanges entre ces phases seraient assez rapides. Le Tl serait en quantité importante dans les oxydes de Fe et Mn cristallisés à courte distance (3-23 %), et pour le sol A1, dans les oxydes de Mn cristallisés (76 %). Une partie non négligeable (1,5-9 %) voire plus, pourrait être dans les illites, en position interfoliaire. Cependant, la quantité de Tl total dans le sol n'est pas corrélée à la quantité d'argiles potassiques (illites, vermiculites et smectites). Il existe donc d'autres puits de Tl, que nous n'avons pas identifiés. Une piste pourrait être les sulfures, mais ils ne sont pas en quantité très élevée dans les sols.

Les racines de colza n'augmenteraient pas la concentration en Tl de façon durable dans la solution de sol. Au contraire, la demande des racines semble être importante, conduisant à une diminution de la concentration en Tl. La vitesse de recharge de la solution par la phase solide ou échangeable serait limitante par rapport à la vitesse d'absorption par le colza. Pour le maïs, pendant les deux premières semaines de culture, on observe le phénomène inverse, montrant que le maïs solubiliserait peut être le Tl par réduction des oxydes de Fe ou Mn ou par

complexage du Tl, ou bien la demande du maïs en nutriments externes (dont Fe et Mn) serait faible au début car les graines contiennent des réserves importantes. Ensuite, il se passerait le même phénomène que le colza, la vitesse d'absorption du Tl augmentant vraisemblablement avec la taille des plantes. Les cultures mixtes n'induisent pas de différence de prélèvement de Tl pour les espèces, mais la concentration en Tl de la solution de sol serait intermédiaire par rapport à celles des deux monocultures.

La quantité de Tl échangeable à un temps t ne renseigne pas sur l'offre du sol, puisqu'on ne connaît ni la vitesse des échanges avec la solution du sol, ni les cinétiques de recharge par la phase solide. Par contre, elle permet de hiérarchiser les sols selon la quantité de Tl facilement phytodisponible *a priori* : $A_2 \gg Y_1 > Y_2 > C > A_1$. Ce classement correspond à celui des concentrations dans les parties aériennes du maïs, mais pas du colza. Il semble donc délicat de prédire la probabilité de transfert du Tl du sol vers la plante par des extractions chimiques sélectives au nitrate d'ammonium ou de potassium, car d'autres facteurs liés au sol et à la plante interviennent. Ce résultat va à l'encontre de ce que préconise Pruess (1992) qui estime par exemple que les sols ayant plus de $0,015 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Tl échangeable au nitrate d'ammonium seraient problématiques pour la chaîne alimentaire.

Le Tl probablement lié aux oxydes de Mn cristallisés, présents en grande quantité dans A_1 (76 %) et extraits uniquement à l'acide oxalique et l'oxalate aux U.V., semble peu mobilisable par le maïs et surtout le colza, puisque le coefficient de répartition est faible. Une de nos hypothèses de départ, que le Tl se trouve localisé dans les oxydes de Mn semble vérifiée, mais son hypothèse corollaire, que les racines des plantes peuvent dissoudre ces oxydes, et absorber le Tl libéré, n'est confirmée que pour les oxydes de Mn cristallisés à courte distance. Dans les autres sols, le Tl ne serait pas associé à ces oxydes de Mn cristallisés, mais plus aux oxydes de Fe et Mn cristallisés à courte distance. Les quantités de Tl prélevé par les parties aériennes du colza ont la même hiérarchie que les quantités de Tl présent dans les oxydes cristallisés à courte distance (tableau II.18). Cette extraction pourrait donc constituer une méthode adéquate pour prédire la disponibilité du Tl pour le colza, si ce phénomène est vérifié pour d'autres types de sols et d'autres variétés de colza.

Tableau II.18:

Quantités de Tl probablement présent dans les oxydes cristallisés à courte distance dans un pot de 1 kg de sol, et minéralomasses de Tl dans les parties aériennes de 4 plantules de colza (en μg).

oxydes de Fe cristallisés à courte distance					minéralomasses				
Y2	>> A2	> Y1	> C	> A1	Y2	>> A2	> Y1	$\approx$ C	> A1
7000	3600	670	215	145	944	640	144	108	64

Cependant, nous n'avons pas la certitude que le colza puise dans ces oxydes. En effet, nous ne connaissons pas le mécanisme possible, puisque le pH de la solution de sol sous colza n'est pas plus acide que sous sol nu (pas d'altération acide par libération de H^+), et le colza n'est pas connu pour excréter des acides organiques complexant ou réduisant le Fe. De plus le colza n'est pas mycorhizé (Hinsinger, 1990). Cependant, la solution que nous avons recueillie n'est pas de la solution rhizosphérique pure, elle est mélangée avec de la solution du sol distal. Il est presque certain que le colza acidifie sa rhizosphère, mais la solution rhizosphérique est rapidement tamponnée par le milieu car les sols ont des pH élevés.

L'extraction au Na_2S n'est pas une méthode adéquate pour prédire la disponibilité du Tl pour le colza, mais le mécanisme d'action de ce réactif n'est pas connu avec exactitude. Il existait un lien entre la présence d'argiles contenant beaucoup de K (échangeable et non échangeable) et la disponibilité du Tl présent pour le colza, il est donc possible d'émettre l'hypothèse suivante : ce serait plus la diminution de la concentration en K de la solution de sol (par suite du prélèvement par la racine) que celle en Tl qui libérerait le Tl interfoliaire, par suite de l'ouverture des feuillets.

II.4.5. Synthèse :

Le but de cet essai en serre était d'étudier des facteurs liés au sol et à l'interaction sol-plante, qui contrôlent le transfert du Tl du sol vers deux espèces végétales modèles, le maïs et le colza.

Dans nos 5 sols modèles, le Tl est en majorité associé à la phase solide du sol (98 %), quelques pour cent sont adsorbés sur le complexe d'échange, et 10^{-5} - 10^{-4} est sous forme soluble.

Dans un des sols étudiés (sol A1), le Tl serait à 76 % lié aux oxydes bien cristallisés. Dans les autres, il serait associé avec les oxydes de Mn et peut-être de Fe cristallisés à courte distance de façon non négligeable (3-23 %). Il serait également présent dans l'espace interfoliaire des illites.

Le prélèvement de Tl par le colza est plus important (coefficient de répartition de 1 à 3) que par le maïs (coefficient de répartition de 0,01 à 0,02), mais il varie selon les sols.

Comme pour le K, la diffusion serait le mécanisme dominant du transport de Tl vers la racine, puisque le flux de masse ne représenterait que 25 à 30 % chez le maïs et 10 à 16 % chez le colza.

La quantité de Tl absorbée en hydroponie par le colza est inférieure à celle absorbée en pot avec du sol. Pour le maïs il n'y a pas de différence de prélèvement entre les deux milieux de culture. De plus, la concentration en Tl de la solution de sol sous colza est inférieure à celle sous maïs. La vitesse d'absorption du Tl par les racines de colza semble donc supérieure à celle du maïs.

La mesure du Tl échangeable renseigne sur les probabilités de prélèvement du maïs. La quantité d'argile granulométrique dans le sol est un bon indicateur du prélèvement de Tl par les parties aériennes du colza, ainsi que l'extraction à un mélange d'acide oxalique et d'oxalate à l'obscurité (les oxydes appartiennent en grande partie à la fraction granulométrique argile). La disponibilité du Tl pour le colza semble aussi augmenter avec la présence de minéraux argileux riches en K, échangeable et non échangeable.

Ces résultats nous ont permis d'émettre quelques hypothèses inédites sur les mécanismes de prélèvement du Tl par le maïs et le colza. Le colza pourrait avoir plusieurs mécanismes simultanés. Le premier pourrait être l'absorption du Tl contenu dans les oxydes de Mn et peut-être de Fe cristallisés à courte distance, par un mécanisme inconnu. Le second : le colza absorberait le K et le Tl rapidement, conduisant à l'appauvrissement en K de la solution de sol. L'équilibre se rétablirait par l'ouverture des feuillets d'illite et la libération du K interfoliaire accompagné du Tl interfoliaire. La recharge de la solution serait rapide. Le maïs absorberait le Tl et le K avec une vitesse moindre et la recharge de la solution de sol serait alors plus lente, mettant en jeu des réactions de désorption du Tl échangeable et de formation de Tl échangeable à partir de la phase solide.

II.5. CONCLUSION

L'aspect **probabilité** du transfert de Tl, dans l'étude du risque lié au transfert du sol vers la plante, a été abordé lors des deux premières parties. La probabilité augmente avec certaines caractéristiques du sol ou de la plante comme :

(i) les concentrations en Tl élevées dans les sols, *i.e.* quand le sol est argileux ou limoneux, ou qu'il contient beaucoup de Mn ou qu'il se trouve dans la zone de fortes minéralisations décrite par Nicolini (1970).

(ii) certaines espèces, particulièrement quelques *Brassicaceae* : le colza, le chou et le navet.

(iii) la quantité d'argiles granulométriques pour le colza (et surtout oxydes de Mn et peut-être de Fe mal cristallisés et minéraux argileux riches en K) et la quantité de Tl échangeable pour le maïs.

L'aspect **conséquences** du transfert, dans la caractérisation du risque lié au transfert, a été peu abordé. Nous avons montré que la conséquence du transfert de Tl du sol d'Espiet (concentration moyenne) serait sans gravité pour la chaîne alimentaire, et qu'il fallait être vigilant à la qualité du chou ingéré, car il serait un vecteur important de Tl pour la chaîne alimentaire humaine. Le chapitre suivant étudie les conséquences du transfert de Tl sur quelques aspects de la physiologie du maïs et du colza.

TROISIEME PARTIE

EFFETS DU THALLIUM

**SUR QUELQUES ASPECTS DE LA
PHYSIOLOGIE DU MAÏS ET DU COLZA**

III.1. INTRODUCTION

Nous avons vu que le transfert de Tl était loin d'être négligeable dans certains agrosystèmes français, en particulier le nord du Morvan, chez le maïs et surtout chez le colza. L'accumulation dans les graines de colza pourrait entraîner des concentrations élevées en Tl dans les tourteaux et causer des problèmes pour la chaîne alimentaire. Il est en outre possible que les teneurs en Tl dans les tissus des végétaux aient des conséquences négatives sur la plante elle-même. Une des conséquences majeures d'un stress métallique sur la physiologie de la plante, est la perturbation de la photosynthèse (Clijsters & Van Assche, 1985 ; Krupa & Baszynski, 1995). En effet, la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique et l'assimilation du CO₂ sont les processus métaboliques centraux qui gouvernent et régulent la croissance de la plante (Lichtenthaler, 1988). C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier les effets du Tl sur différents paramètres liés à la photosynthèse (assimilation de CO₂, résistance stomatique, synthèse de pigments chlorophylliens, fluorescence de la chlorophylle *a*) ; la production de biomasse et les concentrations en éléments majeurs et traces ont également été prises en compte. Le stress thalleux a été appliqué dès que la graine a germé, et pendant une période longue ; il s'agit donc d'une exposition chronique. La fluorescence est une méthode non destructrice, pouvant servir au suivi de l'état physiologique d'une plante entière dans son environnement (Lichtenthaler & Rinderle, 1988). Combinée à d'autres techniques, cette mesure peut être non seulement l'indicateur de l'existence d'un stress, mais aussi un moyen de localiser les étapes limitantes. Pour cela il faut des conditions parfaitement contrôlées, car des stress différents peuvent occasionner une même variation de fluorescence. L'acquisition de l'information est rapide, et nécessite peu d'échantillon (4 mm de diamètre). Les plantes modèles choisies sont le colza et le maïs, comme lors de l'essai 2 de la partie II. En effet certains résultats de la série 1 de la partie III ont été utilisés lors de la partie II pour comparer la concentration en Tl des parties aériennes de plantes cultivées avec et sans sol. Les objectifs de cette étude sont (i) d'observer les effets du Tl sur la physiologie de la plante, et d'émettre des hypothèses quant aux mécanismes impliqués, (ii) de déterminer les concentrations critiques (LOEC et/ou NOEC) dans les tissus pour différentes variables, afin de mettre en évidence une variable indicatrice précoce d'un stress Tl et (iii) d'identifier les effets du Tl aux concentrations faibles rencontrées dans les solutions de sol sur la physiologie des végétaux.

III.2. MATERIELS ET METHODES

Le matériel est lavé dans un bain d'acide nitrique avant utilisation comme en I.2. et les produits utilisés sont de qualité pour analyses.

III.2.1. Cultures de végétaux en hydroponie, en chambre climatisée :

Les mêmes lots de graines que ceux utilisés dans la partie II ont été choisis. Les graines ont été désinfectées et mises à germer comme en II.2. pendant 3 jours. Huit plantules homogènes ont été alors disposées dans des trous percés à cet effet dans des disques de polystyrène. Les pots de polypropylène enveloppés de plastique noir contenaient 1,5 l de solution nutritive. Chaque disque a été déposé à la surface de la solution.

La solution nutritive témoin était la solution n°2 de Hoagland & Arnon modifiée, ajustée à pH 5 avec du KOH 0,1 M (tableau III.1) (Ewitt, 1966).

Tableau III.1 : composition de la solution nutritive témoin pour 1 litre.

produit	quantité
NH ₄ H ₂ PO ₄	0,115 g
KNO ₃	0,656 g
Ca(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	0,943 g
MgSO ₄ , 7 H ₂ O	0,490 g
H ₃ BO ₃	2,860 mg
MnCl ₂ , 4 H ₂ O	1,810 mg
FeSO ₄ , 7 H ₂ O	0,036 g
CuSO ₄ , 5 H ₂ O	0,080 mg
ZnSO ₄ , 7 H ₂ O	0,220 mg
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ , 4 H ₂ O	0,640 mg

Série 1 et 2 :

Des solutions filles ont été réalisées à partir d'une solution mère à 1,955 mg de TlNO₃ par litre. Des aliquotes ont été ajoutées à la solution témoin, de façon à obtenir des solutions ayant une concentration de 0 mg Tl.l⁻¹, 0,005 mg Tl.l⁻¹ (0,0245 µM), 0,2 mg Tl.l⁻¹ (0,979 µM), 0,5 mg Tl.l⁻¹ (2,45 µM) et 1 mg Tl.l⁻¹ (4,89 µM) pour le maïs, et 0 mg Tl.l⁻¹, 0,005 mg Tl.l⁻¹, 1 mg Tl.l⁻¹, 5 mg Tl.l⁻¹ (24,5 µM) et 10 mg Tl.kg⁻¹ (48,9 µM) pour le colza. Les solutions nutritives ont été changées tous les 2 jours. Des bulleurs d'air comprimé ont oxygéné les

solutions en permanence au moyen d'un aérateur en céramique. Deux pots (16 plantules) pour chaque concentration ont été réalisés. Les pots ont été placés dans une chambre climatisée avec une photopériode de 16 h de jour et 8 h de nuit, une thermopériode de 25°C le jour et 20°C la nuit (photo III.1). La lumière avait une intensité de $135 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, soit 46 W.m^{-2} (mesurée au photomètre Li-Cor, Li-189). Deux cultures ont été réalisées. La « série 1 » a duré 38 jours pour le maïs et 55 jours pour le colza, et la « série 2 » 18 jours pour le maïs. Le traitement $0,0245 \mu\text{M}$ de la série 1 a été utilisé également pour la comparaison avec les cultures de maïs et de colza sur le sol Y2 dans la partie II.

Série 3 :

Une troisième culture de maïs a été réalisée dans les mêmes conditions, l'intensité lumineuse mise à part ($380 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Les concentrations en Tl des solutions nutritives ont été de 0 mg Tl.l^{-1} , $0,001 \text{ mg Tl.l}^{-1}$ ($0,0049 \mu\text{M}$), $0,003 \text{ mg Tl.l}^{-1}$ ($0,0147 \mu\text{M}$), $0,005 \text{ mg Tl.l}^{-1}$ ($0,0245 \mu\text{M}$), $0,01 \text{ mg Tl.l}^{-1}$ ($0,049 \mu\text{M}$), $0,05 \text{ mg Tl.l}^{-1}$ ($0,245 \mu\text{M}$), $0,1 \text{ mg Tl.l}^{-1}$ ($0,49 \mu\text{M}$), $0,2 \text{ mg Tl.l}^{-1}$ ($0,98 \mu\text{M}$).

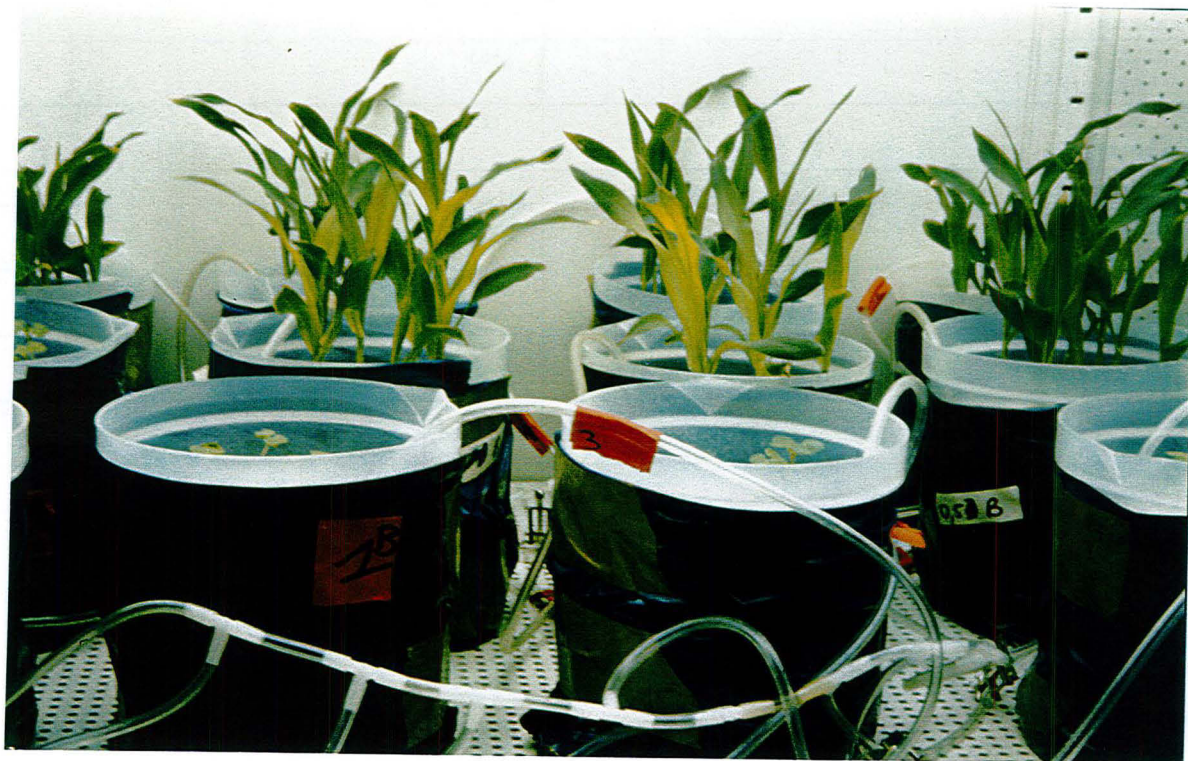


Photo III.1.

Vue générale du dispositif de culture.

III.2.2. Paramètres mesurés :

Le tableau III.2 résume les paramètres mesurés, les organes où ont été réalisées les mesures, et l'âge des plantules (à partir du semis). Les chiffres indiquent le nombre de répétitions. Les plantes sont choisies aléatoirement pour faire les répétitions.

Tableau III. 2 :
Paramètres mesurés.

	maïs					colza			
	série 1		série 2	série 3		série 1			
	9/13/17/ 21/24/31 35 jours	17 jours 38 jours	18 jours	19 jours		13/17/21 24/35 jours	17 jours	38 jours	55 jours
biomasse (PA)	1	1		1		1	1		
biomasse (R)	1	1		1		1	1		
biomasse (F4)			5						
biomasse de 157 mm ² de F4			3						
Tl (PA)	1	1				1	1		
Tl (R)	1	1		(8)		1	1		
Tl (F4)			5	(8)					
autres éléments (PA)		1					1		
autres éléments (R)		1		(8)			1		
autres éléments (F4)				(8)					
CO ₂ (F4)			1	3					
résistance stomatique				5					
chlorophylle (F4)			3	2					
chlorophylle (F4, F7, F10)		2*							
chlorophylle (F1, F4)								3*	3**
fluorescence	3	3	8			3	3		

* sur 0 et 0,0245 μM Tl

** sur 0 et 4,89 μM Tl

III.2.3. Mesure de l'absorption nette de CO₂ par les plantules :

L'absorption nette du CO₂ a été mesurée par la diminution de la concentration en CO₂ dans une chambre hermétique autour de la feuille, jusqu'à une valeur constante (environ 5 mn

pour atteindre l'état stationnaire). A l'état stationnaire, la différence entre la concentration en CO₂ de l'air à l'extérieur du bâtiment et celle à l'intérieur de la chambre de mesure a été déterminée par un analyseur de gaz à infrarouge (Analytical Development Company, type 225 Mk3), puis calculée par rapport à la surface de la feuille, mesurée par un intégrateur de surface. L'intensité lumineuse est augmentée pendant les mesures (*e.g.* 570 μmol.m⁻¹.s⁻¹ pour la série 3) pour accélérer l'assimilation du CO₂.

III.2.4. Mesure de la résistance stomatique :

La résistance stomatique est mesurée par la vitesse d'humidification d'une chambre disposée à la surface de la feuille (poromètre automatique MkII de Delta T Devices, Nottingham, Royaume-Uni).

III.2.5. Extraction et dosage des pigments chlorophylliens :

Deux disques de diamètre 1 cm ont été découpés à l'emporte-pièce au milieu de la F4 du maïs, et dissous dans 6 ml de diméthylformamide pendant 48 h. La densité optique (DO) de la solution a été mesurée au spectrophotomètre UV-visible (Perkin Elmer, Lambda 3) à 647, 664,5 et 470 nm. Les concentrations en pigments en μg.ml⁻¹ ont été calculées selon les équations de Inskeep & Bloom (1985) :

$$\text{chlorophylle a} = 12,70 \text{ DO}_{664,5} - 2,79 \text{ DO}_{647}$$

$$\text{chlorophylle b} = 20,70 \text{ DO}_{647} - 4,62 \text{ DO}_{664,5}$$

$$\text{chlorophylle totale} = 17,90 \text{ DO}_{647} + 8,08 \text{ DO}_{664,5}$$

III.2.6. Fluorescence de la chlorophylle a :

La plante a été adaptée à l'obscurité pendant 30 mn, au moyen d'une pince-cache, située sur la face supérieure de l'avant-dernière feuille, à 2 cm environ de la pointe pour le maïs, et à mi-chemin entre le centre et la bordure de la feuille pour le colza. Les quinones Qa étaient alors toutes oxydées, *i.e.* tous les centres réactionnels étaient ouverts. Le fluoromètre portable PEA (Hansatech, Royaume Uni) est constitué d'une source de lumière de longueur d'onde inférieure à 660 nm, qui excite la chlorophylle et qui sert aussi de lumière actinique.

Cette source est constituée de 6 lampes, qui sont des diodes émettant de la lumière de haute intensité, centrées sur la surface qui est à l'obscurité. Nous avons choisi une intensité de 90 % de l'intensité maximale de l'appareil. Le fluoromètre comporte un détecteur de la fluorescence émise, à une longueur d'onde supérieure à 680 nm. L'application de la lumière continue entraîne l'augmentation de l'émission de fluorescence depuis F_0 (fluorescence minimum à l'obscurité) jusqu'à F_M ($= F_P$ fluorescence variable maximum à l'obscurité), selon un processus polyphasique complexe (Krause & Weis, 1991) (figure III.1). Il correspond à un remplissage des plastoquinones (PQ), des quinones Qb, Qa, se trouvant du côté accepteur d'électrons du photosystème II (PSII), par des électrons provenant du côté donneur du PSII (Strasser *et al.*, 1995). L'induction de la fluorescence variable dure de l'ordre de 1 s au maximum, et la courbe d'induction en fonction du temps est enregistrée par le PEA, qui calcule aussi F_0 , F_m , F_v ($= F_m - F_0$), F_v/F_m , T_{fm} (temps auquel F_m est atteinte) et l'aire (située au-dessus de la courbe). La propagation des ondes lumineuses se fait dans des fibres optiques, qui offrent de multiples avantages, comme la flexibilité et la séparation de la lumière contrôlée de la lumière environnante (Schreiber, 1983).

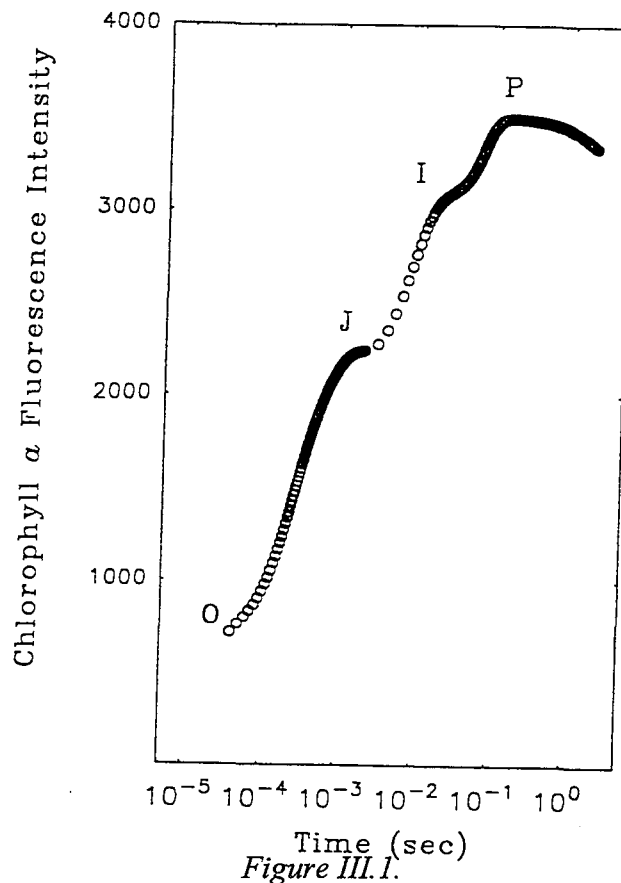


Figure III.1.

Allure générale d'une courbe d'induction de fluorescence en fonction du temps.

(source : Guissé *et al.*, 1995)

III.2.7. Analyse du Tl et des autres éléments dans les végétaux :

A chaque mesure de fluorescence de la série 1, une plante par traitement a été prélevée, lavée à l'eau distillée et les racines ont été séparées des parties aériennes. Les organes ont été pesés frais, puis pesés de nouveau après séchage à 80°C, mis en solution (*c.f.* I.2) et le Tl a été analysé (*c.f.* I.2.), ainsi que le Mg, K, Fe, P, Mn (par ICP-AES). La matière sèche à 105°C a été déterminée, et dans la suite les résultats sont exprimés sur la base de la matière sèche.

Lors de la série 2, après la mesure de l'absorption nette du CO₂, des pigments chlorophylliens et de la fluorescence, 5 F4 ont été prélevées, et traitées comme les organes ci-dessus.

Après la mesure de l'absorption nette du CO₂, de la résistance stomatique et des pigments chlorophylliens, le Tl a été déterminé sur les F4 et les racines de la série 3.

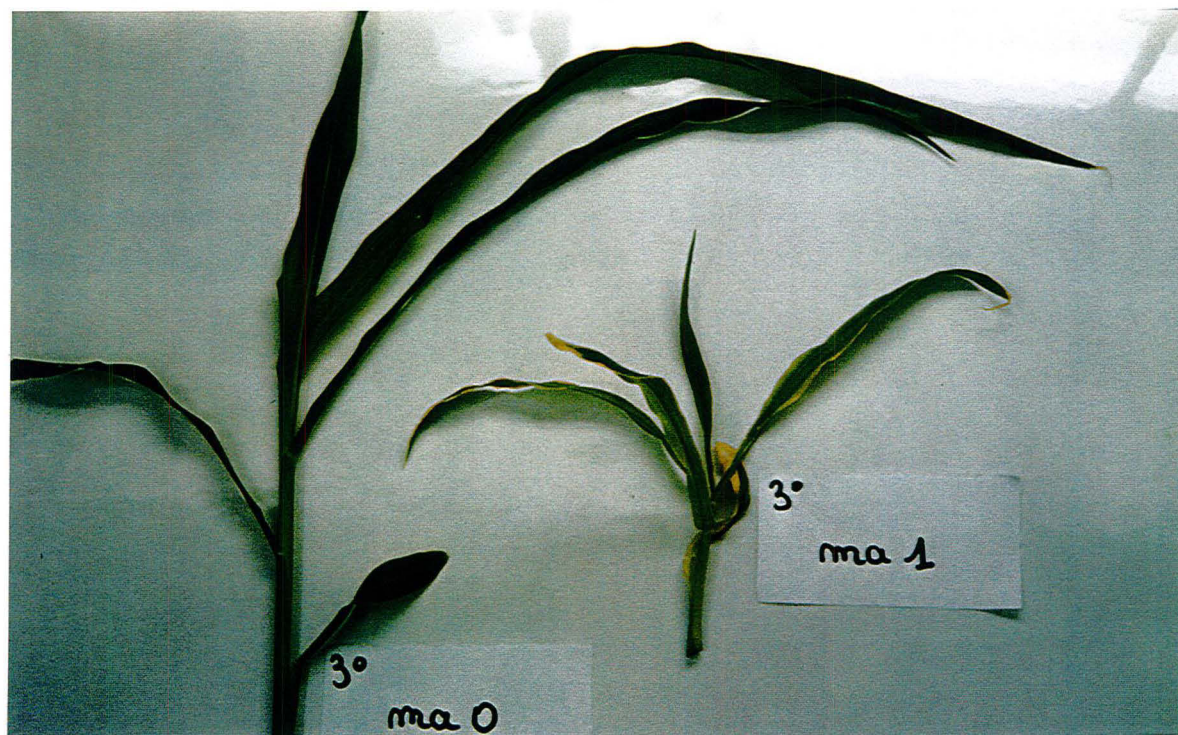
III.3. RESULTATS ET DISCUSSION : EFFET DU Tl SUR DES PLANTULES AGEES DE 17-18-19 JOURS

III.3.1. Symptômes visuels de phytotoxicité :

Maïs :

Les plantules de maïs accusent un retard de développement. En effet, les plantules témoins sont au stade 6 feuilles, ainsi que les plantules des solutions à 0,0245 et 0,979 μM Tl. Celles cultivées sur une solution à 2,45 μM Tl et à 4,89 μM Tl sont au stade 5 feuilles et au stade 4 feuilles, respectivement.

Pour les végétaux des solutions supérieures ou égales à 0,979 μM Tl, les feuilles présentent du côté basal des décolorations jaunes parallèles aux nervures, alors que la pointe est d'un vert très foncé. Ces observations sont en accord avec celles décrites par Schoer (1984). Les racines de ces mêmes plantules sont moins ramifiées que celles des maïs cultivés dans 0 ou 0,0245 μM Tl, et présentent des apex épaissis (photos III.2 et III.3).



ma 0 = témoin

ma 1 = 1 mg Tl.l⁻¹ (4,89 μM Tl)

Photo III.2.

Parties aériennes de maïs âgés de 17 jours, sans et avec application de Tl.

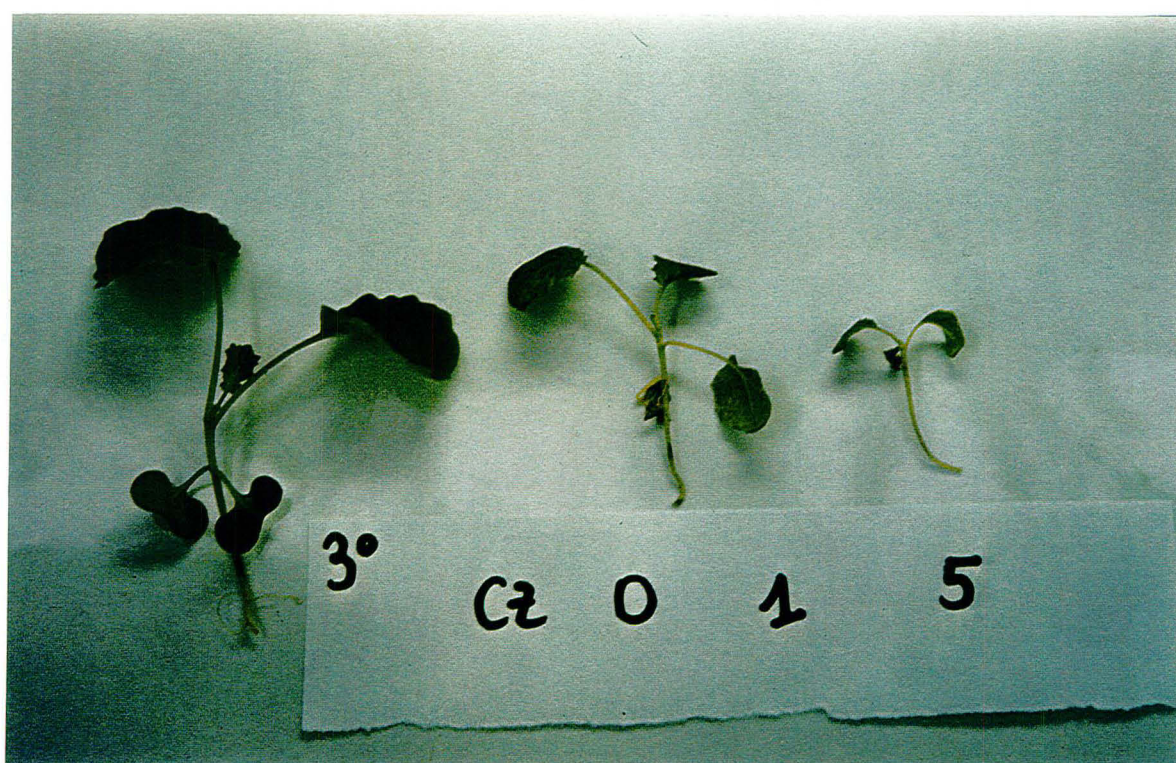


ma 0 = témoin

ma 1 = 1 mg Tl.l⁻¹ (4,89 µM Tl)

Photo III.3.

Racines de maïs âgés de 17 jours, sans et avec application de Tl.



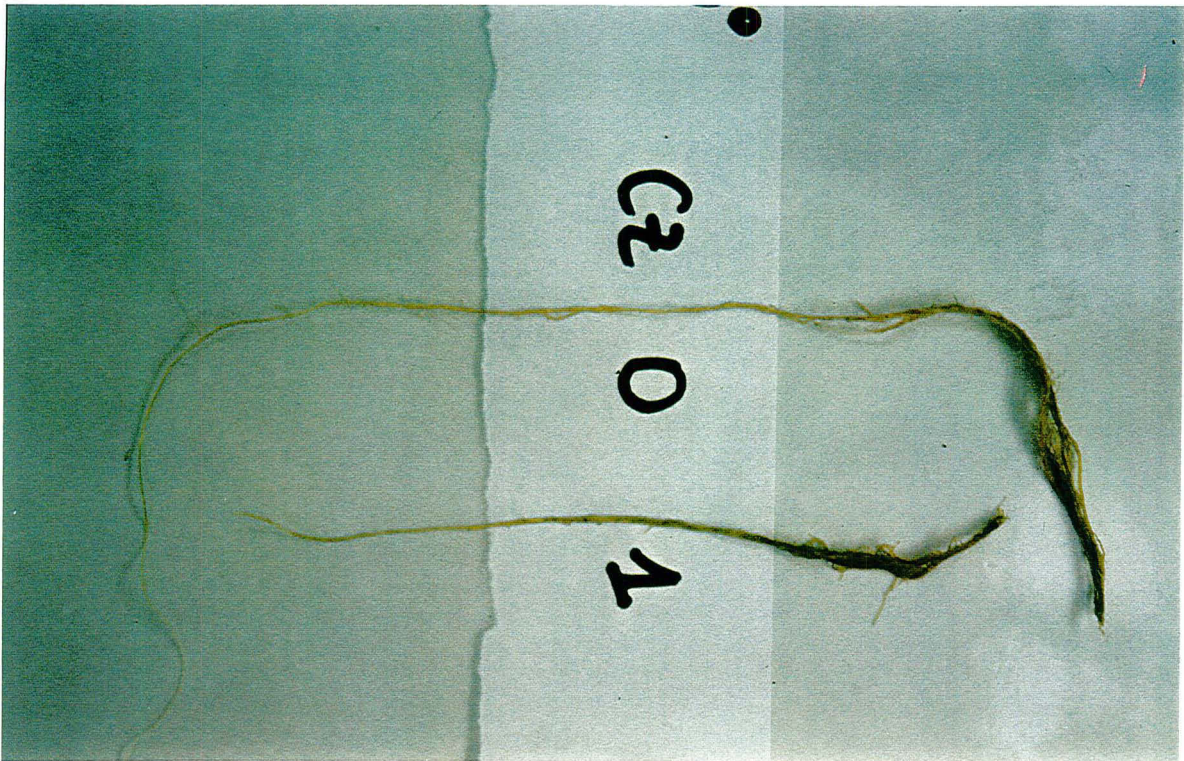
cz 0 = témoin

1 = 1 mg Tl.l⁻¹ (4,89 µM Tl)

cz 5 = 5 mg Tl.l⁻¹ (24,5 µM Tl)

Photo III.4.

Parties aériennes de colza de 17 jours, sans et avec application de Tl.

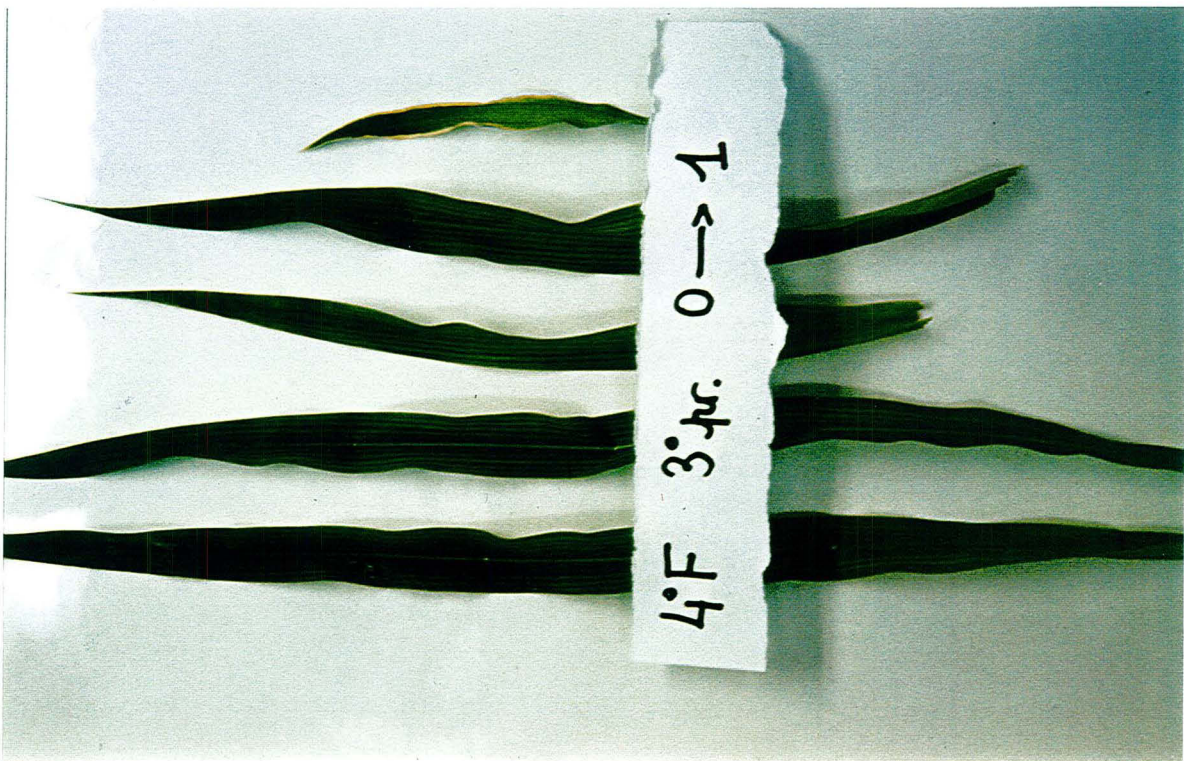


cz 0 = témoin

cz 1 = 1 mg Tl.l⁻¹ (4,89 μM Tl)

Photo III.5.

Racines de colzas âgés de 17 jours, sans et avec application de Tl.



de bas en haut : témoin ; 0,005 ; 0,2 ; 0,5 ; 1 mg Tl.l⁻¹

Photo III.6.

F4 de maïs âgés de 17 jours, sans et avec application de Tl.

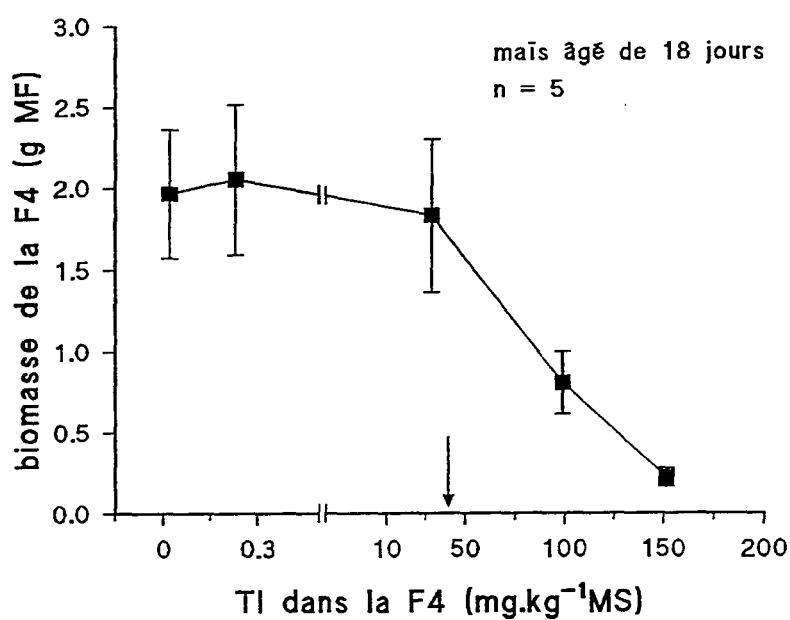


Figure III.2.

Biomasse des F4 des maïs, en fonction de leur concentration en Tl.

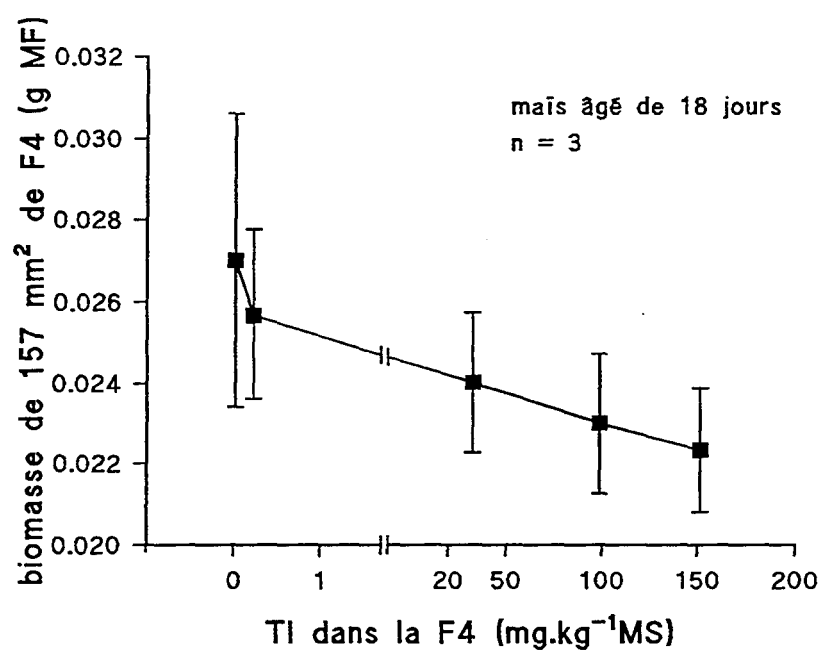


Figure III.3.

Biomasse d'une surface constante de F4 de maïs, en fonction de leur concentration en Tl.

Colza :

Cultivées en présence de Tl, les plantules de colza présentent un retard de développement des parties aériennes et des racines. Les feuilles des plantules traitées ont un diamètre inférieur à celles des plantes témoins et les racines sont moins longues.

Des taches jaunes apparaissent sur les feuilles à partir de 4,89 μM Tl en solution. Les plantules cultivées avec 24,5 et 48,9 μM Tl sont rachitiques et très chlorosées. Nous avons dû arrêter leur culture à ce stade (photo III.4 et III.5). Makridis & Amberger (1989a) ont décrit des symptômes semblables sur colza.

III.3.2. Biomasse :

Biomasse de la feuille F4 du maïs :

La biomasse de la F4, sur la base de la MF et de la MS, diminue de façon significative à partir de 2,45 μM Tl, soit 99 mg Tl.kg^{-1} dans la F4 (photo III.6). La NOEC est égale à 33 mg Tl.kg^{-1} dans la F4, et la LOEC à 99 mg Tl.kg^{-1} dans la F4, sur la base de la biomasse de la F4 (figure III.2). Il est possible d'estimer plus précisément la concentration critique en Tl, en la définissant comme la concentration qui a pour conséquence une diminution de 10 % de la biomasse par rapport au témoin, et en l'extrapolant de la courbe expérimentale obtenue. La concentration critique dans la F4 par rapport à la biomasse serait alors 40 mg Tl.kg^{-1} . Par comparaison, le Cd entraîne une diminution de biomasse de 10 % chez un maïs de deux semaines en hydroponie pour 5-10 μM , soit 47 mg Cd.kg^{-1} dans la F4 (Lagriffoul, 1995). Le Tl est donc aussi toxique (sur la base de la production de matière sèche) dans le tissu de maïs que le Cd. Mais le maïs prélevant plus de Tl que de Cd à concentration en solution égale, la toxicité est plus vite atteinte avec le Tl qu'avec le Cd.

La biomasse (MF et MS), pour une surface foliaire donnée, a tendance à diminuer aussi, bien que les résultats ne soient pas significatifs (figure III.3). L'épaisseur de la feuille diminue donc un peu. La diminution de la biomasse globale s'expliquerait d'abord par la diminution de la surface de la feuille sous l'effet du Tl et, dans une moindre mesure, par celle de son épaisseur.

Biomasse du colza :

La production de biomasse (MF et MS), parties aériennes comme racines, est légèrement augmentée pour 0,0245 μM , soit pour une concentration de 70 mg Tl.kg^{-1} dans les parties aériennes. Pour une concentration de 4,89 μM ou plus, la production de biomasse diminue, soit pour plus de 5285 mg Tl.kg^{-1} dans les parties aériennes (LOEC). Cependant, ces données sont à prendre avec précaution car elles sont le résultat de la pesée d'une seule plante (tableau III.3 et figures III.4 et III.5). Makridis & Amberger (1989a) ont observé une diminution de 10 % de la biomasse du colza pour 800 mg Tl.kg^{-1} dans les tissus, concentration critique plus faible que celle que nous obtenons (1500 mg Tl.kg^{-1} dans les racines comme dans les parties aériennes).

Tableau III.3 :
Biomasses (en g par plante) des plantules de colza récoltées à 17 jours.

concentration de la solution nutritive ($\mu\text{M Tl}$)	biomasse des racines (R) (g)	biomasse des parties aériennes (PA) (g)	$\frac{\text{PA}}{\text{R}}$
0	0,014	0,067	4,78
0,0245	0,019	0,076	4,00
4,89	0,006	0,025	4,17
24,5	0,004	0,015	3,75
48,9	0,003	0,010	3,33

III.3.3. Concentrations en Tl et minéralomasses des plantules :**Maïs :**

Les plantules ont des concentrations en Tl supérieures dans les racines à celles dans les parties aériennes (tableau III.4). Elles atteignent 350 mg Tl.kg^{-1} dans les racines et 160 mg Tl.kg^{-1} dans les parties aériennes pour 4,89 $\mu\text{M Tl}$. La minéralomasse de Tl la plus élevée est 50 μg de Tl dans les racines et 35 μg de Tl dans les parties aériennes pour 2,45 μM .

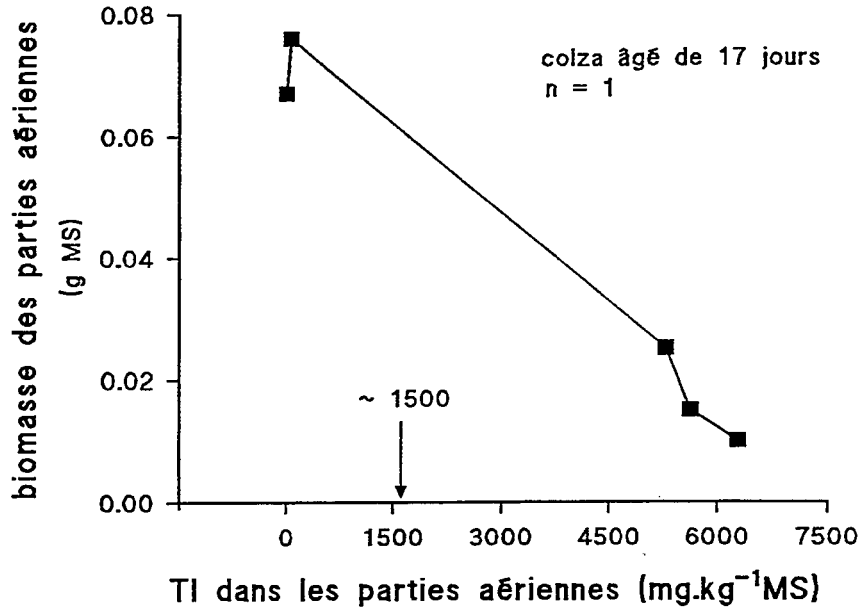


Figure III.4.

Biomasse des parties aériennes de colza, en fonction de leur concentration en Tl.

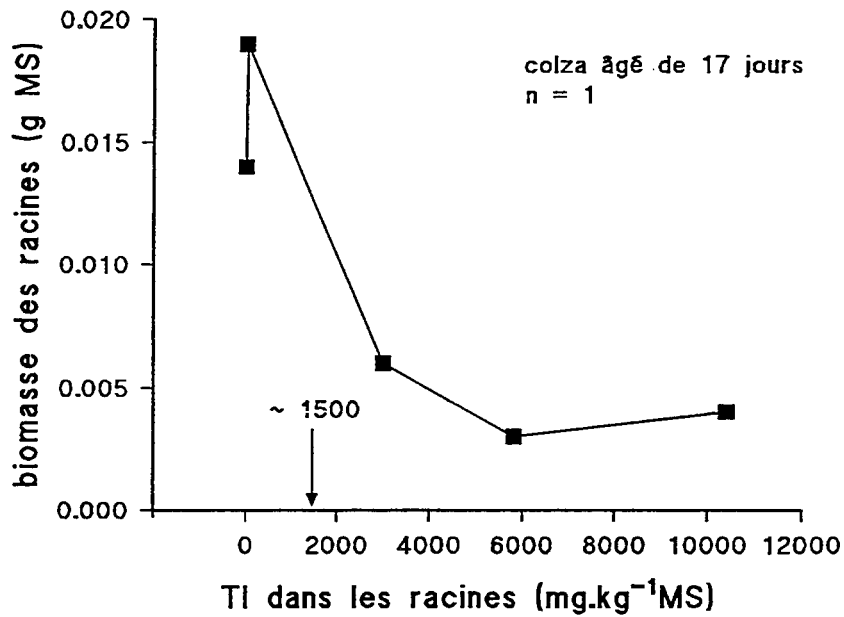


Figure III.5.

Biomasse des racines de colza, en fonction de leur concentration en Tl.

Tableau III.4 :

Concentrations, biomasses et minéralomasses de Tl dans les organes des plantules de maïs de 17 jours (série 1).

	0 μM		0,0245 μM		0,979 μM		2,45 μM		4,89 μM	
	R	PA	R	PA	R	PA	R	PA	R	PA
concentration (mg Tl.kg^{-1})	1,32	0,10	2,62	0,22	139	23,8	241	78,8	358	163
biomasse (g)	0,196	0,533	0,274	0,676	0,119	0,274	0,221	0,460	0,116	0,168
minéralomasse ($\mu\text{g Tl}$)	0,26	0,05	0,79	0,15	16,5	6,5	53,2	36,2	41,5	27,4
minéralomasse dans l'organe (% Tl)	84	16	83	17	72	28	59	41	60	40

Quand la concentration en Tl de la plante augmente, le compartimentage de Tl s'effectue de moins en moins dans la racine, bien qu'il y soit toujours en quantité supérieure à celle des parties aériennes. Le seuil où le transport vers les parties aériennes augmente serait situé entre 2,62 et 139 mg Tl.kg^{-1} dans la racine.

Colza :

A concentration en solution équivalente, la concentration en Tl des colzas est supérieure d'un facteur 40-300 à celle observée chez le maïs dans les parties aériennes, et d'un facteur 2-40 dans les racines. Les concentrations en Tl dans les parties aériennes et dans les racines sont équivalentes (tableau III.5). Par contre, les minéralomasses de Tl sont supérieures dans les parties aériennes.

Tableau III.5 :

Concentrations, biomasses et minéralomasses de Tl dans les organes des plantules de colza âgées de 17 jours (série 1).

	0 μM		0,0245 μM		0,979 μM		2,45 μM		4,89 μM	
	R	PA	R	PA	R	PA	R	PA	R	PA
concentration (mg Tl.kg^{-1})	2,50	4,17	20,83	70,19	3000	5285	10400	5632	5811	6285
biomasse (g)	0,014	0,067	0,019	0,076	0,006	0,025	0,004	0,015	0,003	0,010
minéralomasse ($\mu\text{g Tl}$)	0,035	0,28	0,39	5,33	18	132	42	84	17	63
minéralomasse dans l'organe (% Tl)	11	89	7	93	12	88	33	67	22	78

Quand la concentration en Tl dans le colza augmente, le Tl est localisé davantage dans les racines, contrairement au maïs. Le transport vers les parties aériennes diminue à partir d'une concentration critique située entre 3000 et 5811 mg Tl.kg⁻¹ dans les racines. Makridis & Amberger (1989a) remarquent le même phénomène chez le colza cultivé en hydroponie, où, à partir de 1000 mg Tl.kg⁻¹ dans les tissus (parties aériennes et racines), la concentration dans les racines devient plus élevée que celle des parties aériennes.

III.3.4. Concentrations en autres éléments :

Bien que l'azote soit un élément très important chez les plantes, il n'a pas été déterminé car la mise en solution que nous effectuons pour le Tl n'est pas adéquate pour le dosage de l'azote, à cause de la présence d'acide nitrique.

Maïs :

Chez les plantules de maïs, l'augmentation de la concentration en Tl a pour conséquence une diminution de la concentration en P dans les racines et une diminution de la concentration en K dans la plante entière, dès la plus faible concentration de Tl en solution (0,0245 µM). Les LOEC sur la base de l'équilibre des nutriments sont 2,62 mg Tl.kg⁻¹ dans les racines et 0,22 mg Tl.kg⁻¹ dans les parties aériennes. Le rapport K/Tl dans les tissus du maïs diminue avec l'augmentation du prélèvement de Tl (tableau III.6).

Tableau III.6. :
Rapports K/Tl dans les tissus de maïs de 17 jours :

Tl dans la solution (µM)	parties aériennes	racines
0	742854	36984
0,0245	265655	14309
0,979	2629	238
2,45	814	168
4,89	419	91

Les rapports K/Tl sont 2 à 3 fois plus faibles dans cet essai en hydroponie que lors de l'essai en serre avec des maïs à maturité (partie II.3.). Il faut dire que les concentrations en Tl sont beaucoup plus élevées ici. Une autre explication pourrait être que le K des feuilles est remobilisé pour alimenter l'épi dans le cas d'un maïs mature.

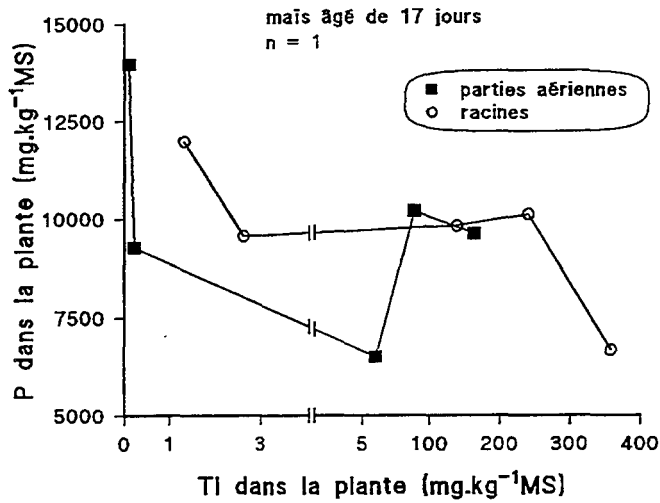


Figure III.6.

Concentration en P dans les PA et les R du maïs, en fonction de leur concentration en Tl.

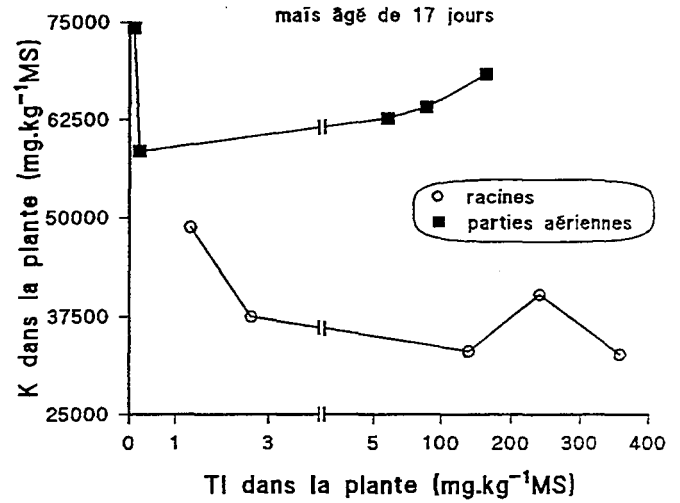


Figure III.7.

Concentration en K dans les PA et les R du maïs, en fonction de leur concentration en Tl.

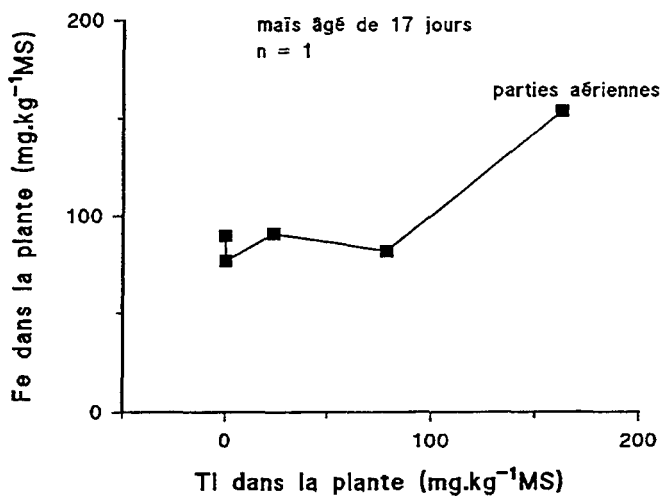


Figure III.8.

Concentration en Fe dans les PA du maïs, en fonction de leur concentration en Tl.

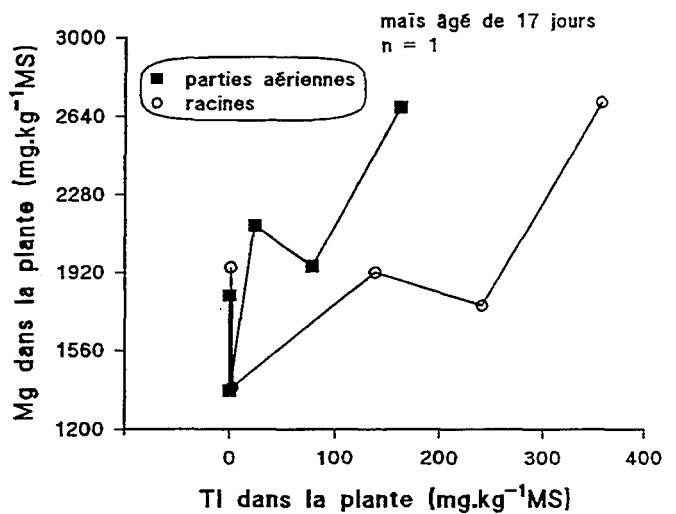


Figure III.9.

Concentrations en Mg dans les PA et les R du maïs, en fonction de leur concentration en Tl

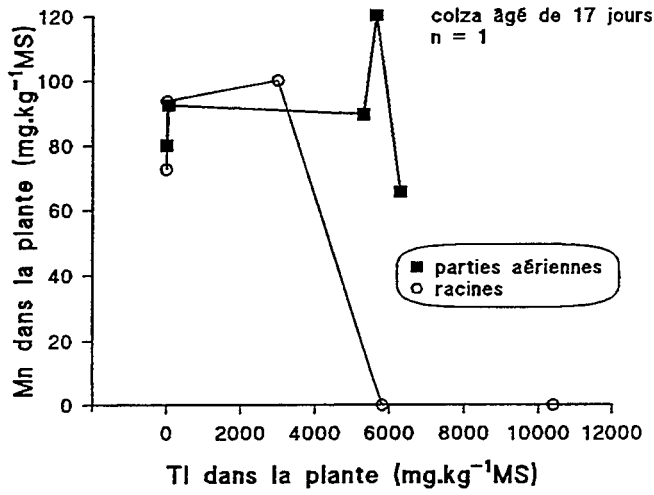


Figure III.10.
Concentration en Mn des PA et des R du colza,
en fonction de leur concentration en TI.

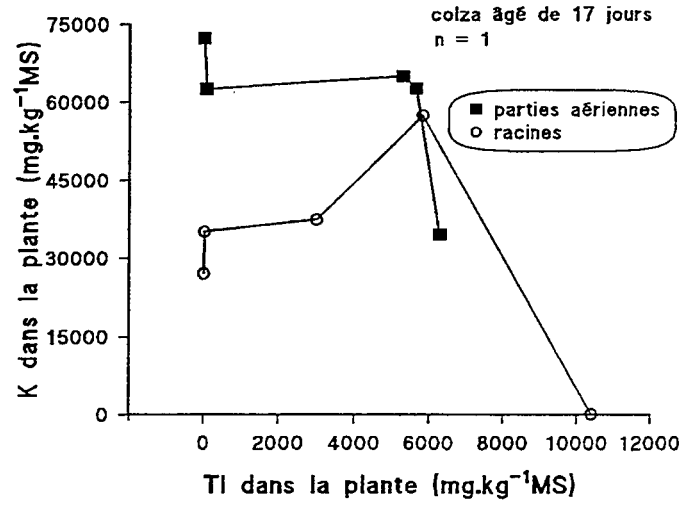


Figure III.11.
Concentration en K des PA et des R du colza
en fonction de leur concentration en TI

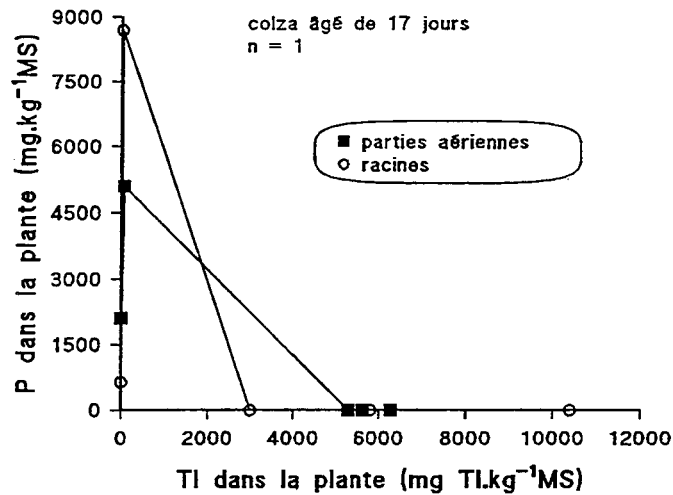


Figure III.12.
Concentration en P dans les PA et les R du colza,
en fonction de leur concentration en TI.

Des concentrations plus élevées que ces LOEC (358 mg Tl.kg⁻¹ dans les racines et 163 mg Tl.kg⁻¹ dans les parties aériennes) induisent une augmentation de la concentration en Fe dans les parties aériennes et de celle en Mg dans la plante entière (figures III.6-9). La chlorose observée ne trouve donc pas son origine dans une carence en Fe. L'équilibre nutritionnel en K et P du maïs semble être perturbé par le Tl dès les faibles doses. Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution puisqu'une seule plante par concentration a été analysée.

Colza :

L'augmentation de la concentration en Tl chez les plantules de colza diminue la concentration en Mn des racines et les concentrations en K et P de la plante entière (figures III.10-12). Ceci n'est observé que pour des concentrations très importantes, de l'ordre de plus de 5300 mg Tl.kg⁻¹ dans les parties aériennes et 3000 mg Tl.kg⁻¹ dans les racines pour P, et plus de 6300 mg Tl.kg⁻¹ dans les parties aériennes et 5800 mg Tl.kg⁻¹ dans les racines pour K et Mn. Cependant la diminution du rapport K/Tl est détectable dès les plus faibles concentrations en Tl (tableau III.7).

Tableau III.7. :

Rapports K/Tl chez les plantules de colza âgées de 17 jours.

Tl dans la solution (μM)	parties aériennes	racines
0	17331	10825
0,0245	890	1682
0,979	12	12
2,45	11	5
4,89	5	0,02

Pour les deux espèces végétales, l'augmentation de l'absorption de Tl a pour conséquence la diminution de l'absorption de K. Makridis et Amberger (1989a) ont noté cette même relation chez le colza. Ce résultat semble en accord avec le modèle d'absorption du Tl par les transporteurs de K et la compétition en résultant.

III.3.5. Teneurs en pigments chlorophylliens des F4 du maïs :

La masse de chlorophylle totale par surface de feuille chute d'environ 80 % pour une concentration dans la F4 comprise entre 33 (NOEC) et 99 mg Tl.kg⁻¹ (LOEC) et est à l'origine de la couleur jaune observée chez les feuilles (figure III.13). L'origine de ce phénomène est, d'une part que la biomasse par surface foliaire diminue, et d'autre part que la synthèse de chlorophylle diminue puisque la masse de chlorophylle totale par masse MF de feuille diminue aussi (figure III.14). Le Cd est connu également pour inhiber la synthèse de la chlorophylle. Lagriffoul (1995) a montré que 25 µM de Cd, soit 73 mg Cd.kg⁻¹ dans la F4 diminuait d'environ 25 % la densité de chlorophylle totale chez un maïs de deux semaines. Le Tl semble donc inhiber plus fortement la synthèse de la chlorophylle que le Cd. Cependant, la densité de chlorophylle n'est pas le facteur limitant de la photosynthèse des plantes en C₄, mais l'activité de la PEPcarboxylase (Stiborova *et al.*, 1986). Le rapport chlorophylle *a* sur chlorophylle *b* ne semble pas être modifié (figure III.15).

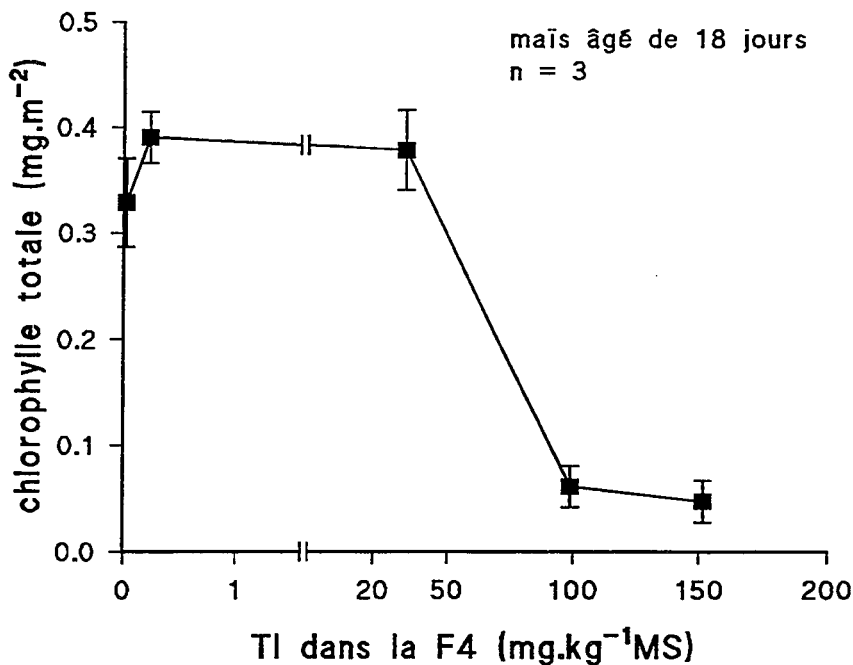


Figure III.13.

Chlorophylle totale par unité de surface dans la F4 du maïs, en fonction de la teneur en Tl.

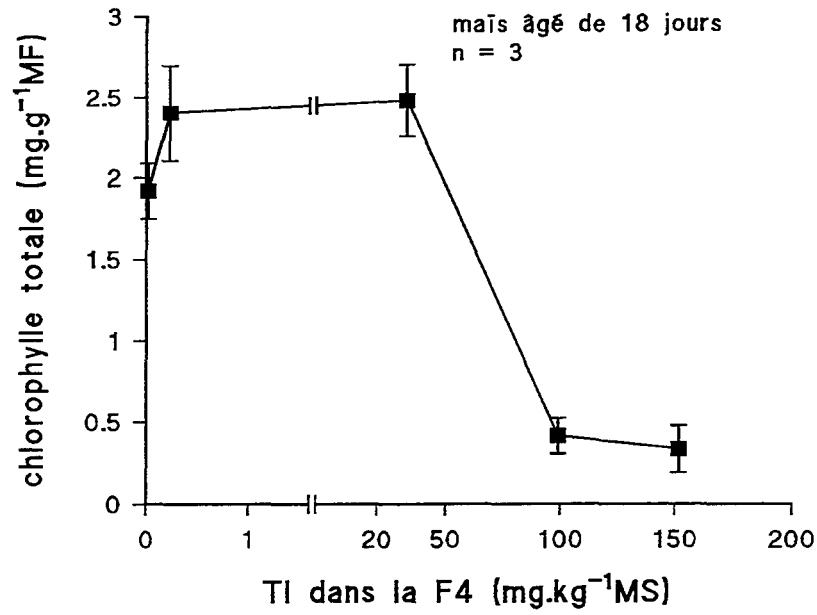


Figure III.14.

Chlorophylle totale par unité de masse, dans la F4 du maïs, en fonction de la teneur en Tl.

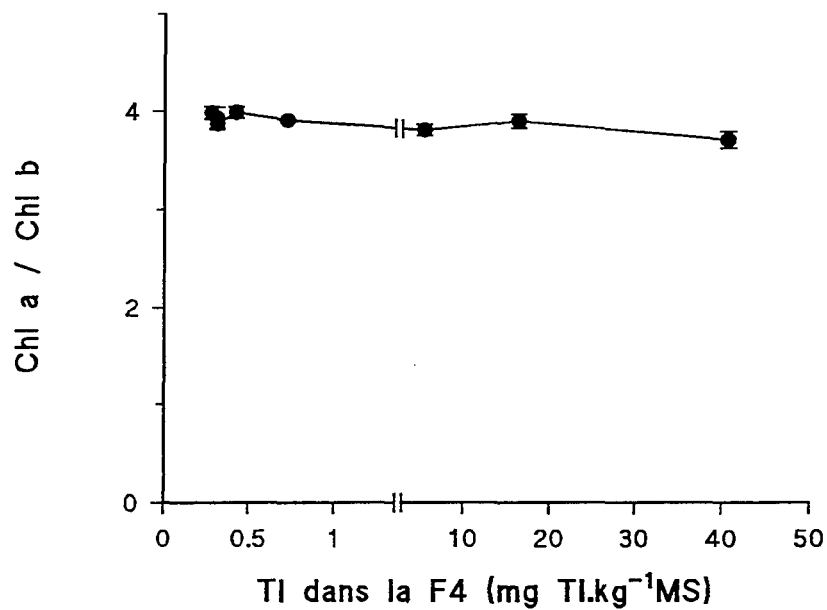


Figure III.15.

Rapport de la chlorophylle a sur la chlorophylle b dans la F4 du maïs,
en fonction de la teneur en Tl.

III.3.6. Effets du Tl sur les échanges gazeux chez le maïs :

La résistance stomatique de la face supérieure de la F4 augmente à partir de 40,7 mg Tl.kg⁻¹ dans la F4 (figure III.16). Par contre, la résistance stomatique de la face inférieure n'est pas affectée par les concentrations de Tl que nous avons utilisées (figure III.17). Le maïs possède le même nombre de stomates sur les 2 faces (Salisbury & Ross, 1992). Le Tl à fortes doses a donc pour effet de fermer les stomates situés sur la face supérieure. Bazzaz *et al.* (1974), avec des concentrations plus élevées, ont montré que le Tl inhibait davantage l'ouverture des stomates du tournesol que Ni, Pb et Cd aux mêmes concentrations en solution et dans les feuilles. Des résultats similaires ont été observés chez le maïs (Carlson *et al.*, 1975). La fermeture des stomates a pour conséquence une diminution de la quantité de CO₂ qui entre dans la feuille et qui est utilisée dans le cycle de Calvin. L'hypothèse généralement admise pour expliquer l'effet du Tl est l'interaction de Tl⁺ avec K⁺ dans l'appareil stomatique, pendant le transport de K⁺ entre les cellules de garde et les cellules subsidiaires (Carlson *et al.*, 1975). Nous pouvons ajouter que la plante est en état de déficience en K à cause de l'application du Tl. Le K étant indispensable à l'ouverture des stomates, le manque de K pourrait inhiber leur ouverture.

L'absorption nette du CO₂ par la F4 du maïs chute dès 0,0245 µM Tl pour la série 2 (figure III.18). La NOEC sur la base de l'absorption nette du CO₂ est de 0,02 mg Tl.kg⁻¹ dans la F4, et la LOEC 0,23 mg Tl.kg⁻¹ dans la F4, concentration pouvant être rencontrée au champ dans les feuilles de maïs (*c.f.* partie I). Dans la série 2, une seule mesure par concentration a été faite. Dans la série 3, trois répétitions ont été réalisées, et la diminution significative d'absorption nette de CO₂ s'effectue entre 0,0245 et 0,049 µM Tl, soit entre 0,42 et 0,72 mg Tl.kg⁻¹ de F4 (figure III.19). Les 2 séries ont été réalisées dans des enceintes différentes, en particulier avec des conditions de luminosité différentes, ce qui pourrait expliquer la plus grande sensibilité des plantules de la série 2 vis à vis du Tl.

La fermeture des stomates n'est pas suffisante pour expliquer la diminution de l'absorption nette de CO₂. Il y a un effet inhibiteur direct du Tl sur l'assimilation du CO₂. Carlson *et al.* (1975) ont conclu de la même façon : comme le Tl inhibe davantage la photosynthèse que la transpiration chez le maïs et le tournesol, la totalité de la diminution du CO₂ absorbé ne peut pas être expliquée par la seule fermeture des stomates.

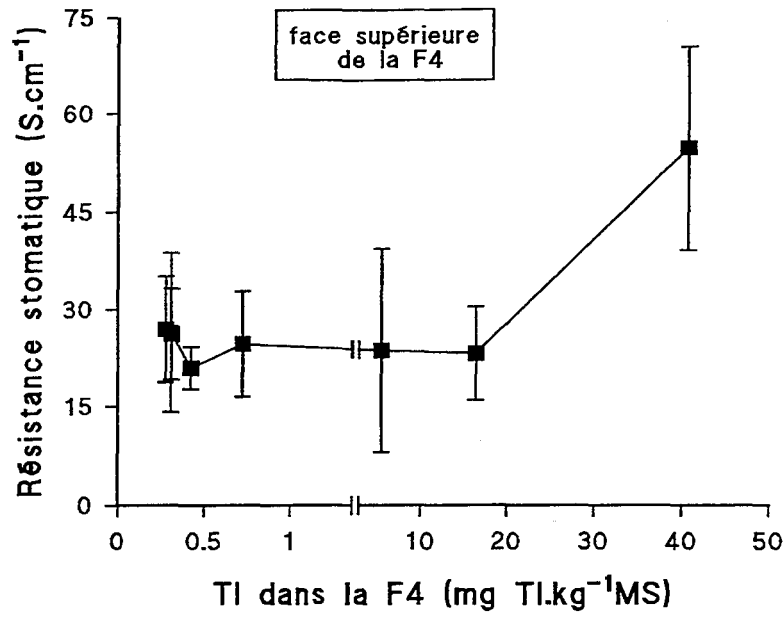


Figure III.16.

Résistance stomatique de la face supérieure de la F4 du maïs, en fonction de la teneur en Tl.

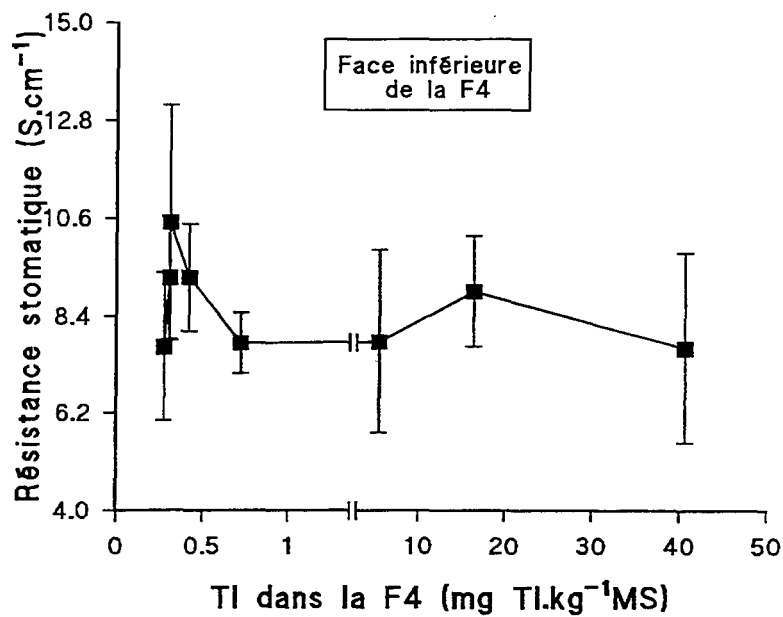


Figure III.17.

Résistance stomatique de la surface inférieure de la F4 du maïs, en fonction de la teneur en Tl.

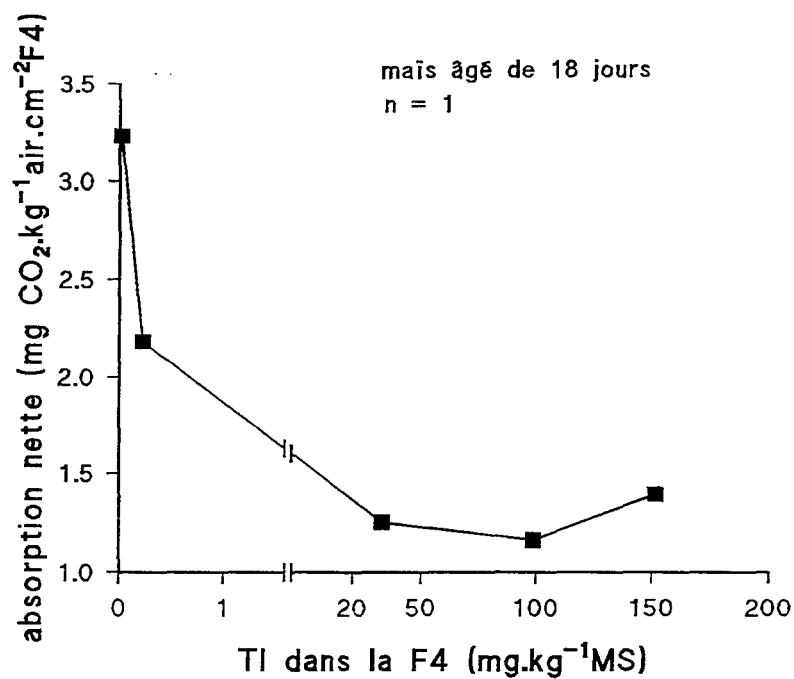


Figure III.18.

Absorption nette de CO₂ de la F4, en fonction de sa teneur en Tl (série 2).

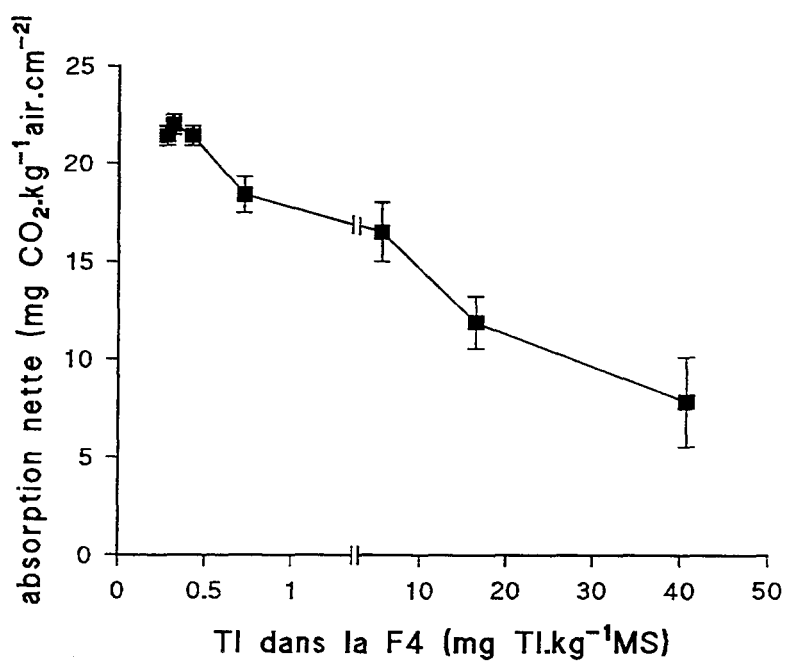


Figure III.19.

Absorption nette de CO₂ de la F4 de maïs,
en fonction de sa teneur en Tl (série 3)

Nous pouvons émettre les hypothèses suivantes : interaction du Tl avec les enzymes de régulation du cycle de Calvin ou perturbation du fonctionnement de l'ATPsynthase, par liaison avec les groupements phosphatés par exemple. Le Tl peut se lier aux protéines au niveau des groupements -SH, et ainsi affecter l'activité des enzymes. De plus, il est connu que chez les animaux, le Tl^+ remplace K^+ dans les ribosomes et perturbe la synthèse des protéines. Ce phénomène n'a pas été observé chez les végétaux, mais il n'est pas exclu.

Le Zn inhibe la fixation de CO_2 chez le haricot, par la diminution de l'activité carboxylase de la RuBisCo, sans diminution de l'activité oxygénase de cette même enzyme (Van Assche & Clijsters, 1986). La RuBisCo est inhibée par le Cd, le Cu, le Pb chez l'orge, le Mn chez le tabac et de nombreuses autres espèces végétales (Krupa & Baszynski, 1995). La diminution de l'activité de l'enzyme ne serait pas due à une diminution de synthèse de la protéine, mais à une interaction entre le métal et les groupements -SH de la cystéine 174 et la cystéine 458, qui sont dans le centre actif de l'enzyme (Krupa & Baszynski, 1995). Le Tl ayant une forte affinité avec ces groupements, un mécanisme de ce type n'est pas exclu. La PEPcarboxylase est inhibée par le Cd, Cu, Pb et Zn chez le maïs (Krupa & Baszynski, 1995). *In vitro*, les réactions obscures sont inhibées par du Cd pour des concentrations qui n'affectent pas le transport des électrons autour des PSI et PSII (Krupa & Baszynski, 1995).

III.3.7. Fluorescence de la chlorophylle *a* :

Cette étude est une étude préliminaire, visant à (i) connaître si la fluorescence de la chlorophylle *a* est une méthode précoce de diagnostic de présence de Tl, et (ii) isoler les cibles primaires de l'action du Tl sur la photochimie.

L'écart-type des réponses physiologiques des plantes augmente avec la dose de Tl accumulée ; ceci pourrait refléter la diversité génétique des plantes au sein d'une même variété, certaines étant plus tolérantes que les autres.

Maïs :

La NOEC sur la base des caractéristiques de l'induction de fluorescence est égale à 33 mg Tl.kg⁻¹ et la LOEC à 99 mg Tl.kg⁻¹ dans la F4 pour la plupart des variables mesurées. A partir de cette concentration, F_o augmente de 75 %, F_v et F_v/F_m diminuent (de 35 % et 25 % respectivement) et F_m diminue (de 15 %) (figures III.20-23). L'aspect de la courbe d'induction de fluorescence en fonction du temps est modifié en présence de Tl surtout dans sa première

moitié (jusqu'au point I), par une émission de fluorescence plus importante, conduisant à une diminution de l'aire comprise au-dessus de la courbe. La NOEC de cette dernière variable est 99 mg Tl.kg⁻¹ dans la F4 et la LOEC 152 mg Tl.kg⁻¹ dans la F4 (figures III.24-25). Tous les paramètres mesurés ont été modifiés par l'action du Tl, sauf Tf_m.

F₀ est une émission de fluorescence par les molécules de chlorophylle *a* de l'antenne collectrice du PSII, avant que les excitons n'aient migré vers les centres réactionnels, *i.e.* quand tous les centres réactionnels sont ouverts et que la photochimie est inexistante (Krause & Weis, 1991). Lorsque aucun stress n'est appliqué, l'énergie est transférée de l'antenne vers les centres réactionnels et le système se ferme, *i.e.* il y a transfert d'électron et séparation de charge. L'augmentation de F₀ peut être une conséquence :

- 1) d'un blocage du transfert d'énergie entre les molécules de chlorophylle *a* de l'antenne, qui a pour conséquence une perte d'énergie sous forme de fluorescence ou de chaleur.
- 2) d'un blocage du transport d'électrons entre la phéophytine et la quinone Q_a. Le Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn perturbent aussi le flux d'électrons à cet endroit (Krupa & Baszynski, 1995).
- 3) d'une inhibition de l'enzyme de la photodissociation de l'eau. Dans ce cas, le centre réactionnel reste à l'état oxydé et ne peut se réduire que par un retour d'électrons depuis la phéophytine. Cette enzyme est une des premières cibles du Cd, Cr, Cu, Hg et Zn, qui l'inactivent soit par destruction du polypeptide, soit par interaction avec le Mn²⁺, Ca²⁺ ou Cl⁻, nécessaires au bon fonctionnement de l'enzyme (Krupa & Baszynski, 1995).

Cependant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la densité de chlorophylle diminue parallèlement à l'augmentation de F₀. Tl peut donc inhiber la synthèse de la chlorophylle, ou perturber l'association des molécules de chlorophylle avec les polypeptides de l'antenne ou du photosystème. Une diminution de la densité de chlorophylle peut en effet être accompagnée d'une augmentation de F₀, s'il y a perte d'énergie lors de son transfert de molécule de chlorophylle en molécule de chlorophylle (Björkman & Demming, 1987).

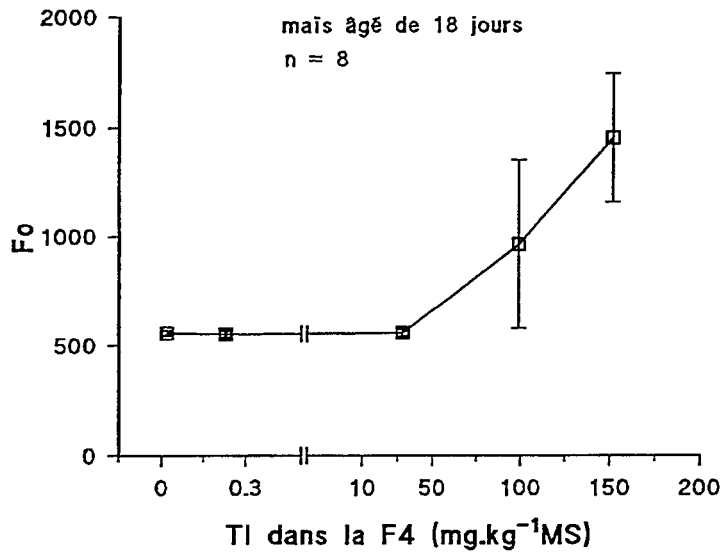


Figure III.20.
Fo chez le maïs en fonction de la concentration en Tl dans la feuille.

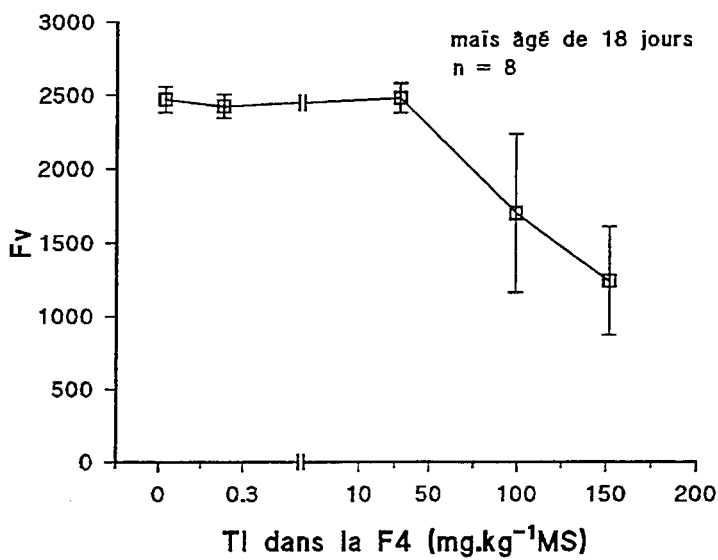


Figure III.21.
Fv chez le maïs en fonction de la concentration en Tl de la feuille.

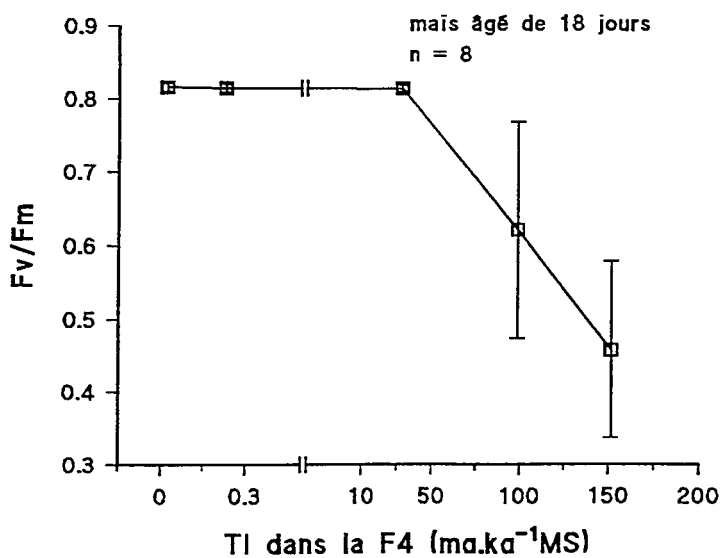


Figure III.22.
Fv/Fm chez le maïs en fonction de la concentration en Tl de la feuille.

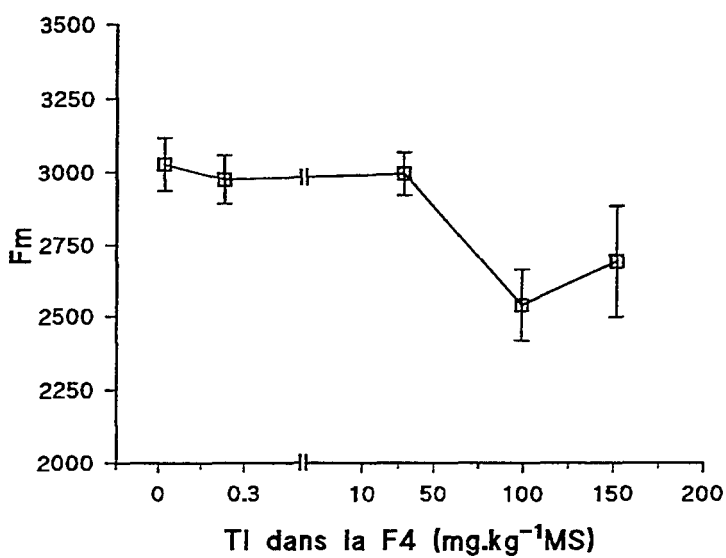
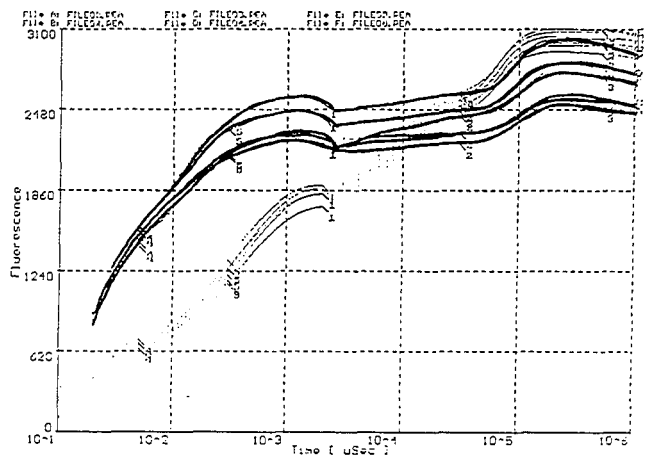


Figure III.23.
Fm chez le maïs en fonction de la concentration en Tl de la feuille.



trait pointillé = témoin.
trait plein = avec 1 mg Tl.l⁻¹ en solution.

Figure III.24.
Courbe d'induction de fluorescence chez le maïs, avec et sans application de Tl.

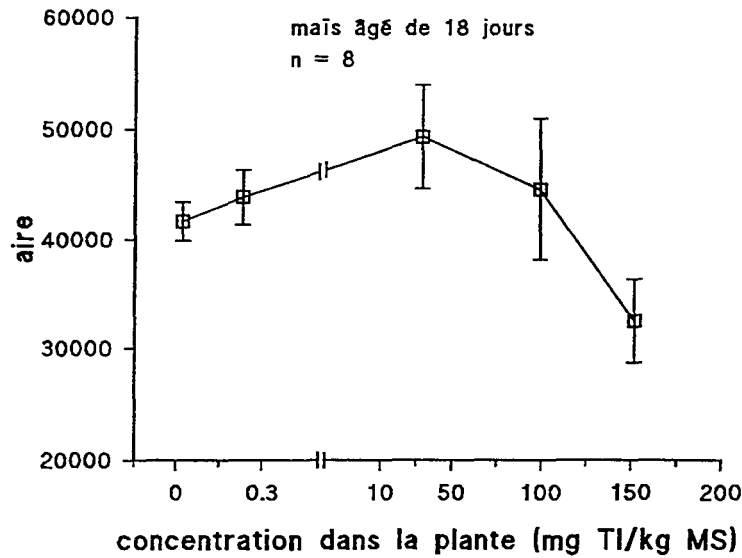


Figure III.25.
Aire chez le maïs en fonction de la concentration en Tl de la feuille.

Fm est l'intensité de la fluorescence lorsque tous les centres réactionnels de PSII sont fermés, *i.e.* toutes les PQ, les Qb et les Qa sont réduites (Van Kooten & Snel, 1990 ; Krause & Weis, 1991). Fm diminue, donc les plastoquinones ne sont pas toutes réduites. Ce phénomène pourrait trouver son origine dans une augmentation de l'énergie dissipée sous forme de chaleur ou dans une capture des électrons de Qb ou de Qa par un accepteur inconnu, qui pourrait être l'oxygène. Par contre la diminution de Fm nous fait rejeter l'hypothèse émise dans le paragraphe précédent. En effet, une diminution de la réabsorption d'énergie d'une molécule à l'autre conduirait à une augmentation de Fm parallèlement à celle de Fo.

La diminution de Fv est une conséquence de l'augmentation de Fo et de la diminution de Fm. Les stress comme la chaleur, le gel et la photoinhibition diminuent aussi Fv (Krause & Weis, 1984).

Fv/Fm représente le rendement potentiel de la réaction photochimique du PSII. C'est donc un indicateur de l'état physiologique de l'appareil photosynthétique, puisqu'il mesure l'efficacité de la capture de l'énergie d'excitation par les centres réactionnels ouverts du PSII (Foyer, 1993). La diminution de Fv/Fm, faisant suite à l'accumulation de Tl, est le signe que l'efficacité du PSII diminue. La diminution du ratio provient de la diminution de Fv. Les causes peuvent être multiples au niveau du PSII : perturbations dans la synthèse de pigments chlorophylliens, ou dans la liaison des pigments avec leurs protéines, ou au niveau des protéines D1 et D2, ou dans le transfert des électrons, ou bien perte du Mn de l'enzyme de la photodissociation de l'eau.... Elles peuvent également être la conséquence de phénomènes présents sur d'autres sites de la photosynthèse. Nous n'avons pas mesuré la libération d'oxygène, il est donc délicat de choisir une hypothèse à privilégier.

L'aire au-dessus de la courbe d'induction reflète le nombre d'électrons qui sont transportés à travers le PSII. Elle est donc proportionnelle au nombre de réductions de Qa. Comme nous l'avons déjà mentionné, il n'y a pas d'explication unique à l'augmentation de Fo et à la diminution de Fm. Si l'on suppose que la diminution de Fm reflète un nombre plus restreint de centres réactionnels fermés, et qu'une partie des électrons sont retirés du système par un accepteur inconnu, alors la diminution de l'aire correspondrait à ce phénomène. La diminution de l'aire au-dessus de la courbe, due à l'augmentation de la fluorescence de O à I, sans diminution de Tfm peut avoir son origine dans des PQ non complètement oxydées pendant les 30 mn d'obscurité. L'action du Tl se situerait donc peut être aussi en aval du PSII, *i.e.* au niveau du cytochrome b6-f ou du PSI, qui n'accepteraient pas les électrons de façon normale. Mais cette hypothèse n'explique pas pourquoi F_I et Fm diminuent.

Il n'y a pas de point d'inflexion au début de la courbe, la vitesse initiale de l'émission de fluorescence est donc plus élevée en présence de Tl. Ceci laisse penser que le transfert d'électron plus ou moins réversible entre le centre réactionnel et la phéophytine pourrait être perturbé.

Colza :

Les mêmes phénomènes que chez le maïs sont observés chez le colza. F_o augmente (de 200 %), F_v et F_v/F_m diminuent (de 45 % et 40 % respectivement), et F_m diminue (de 8 %), pour une LOEC égale à $5285 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ dans les parties aériennes. La NOEC est égale à 70 mg Tl.kg^{-1} dans les parties aériennes du colza âgé de 17 jours. L'aire par contre augmente de 10 % (figures III.26-31).

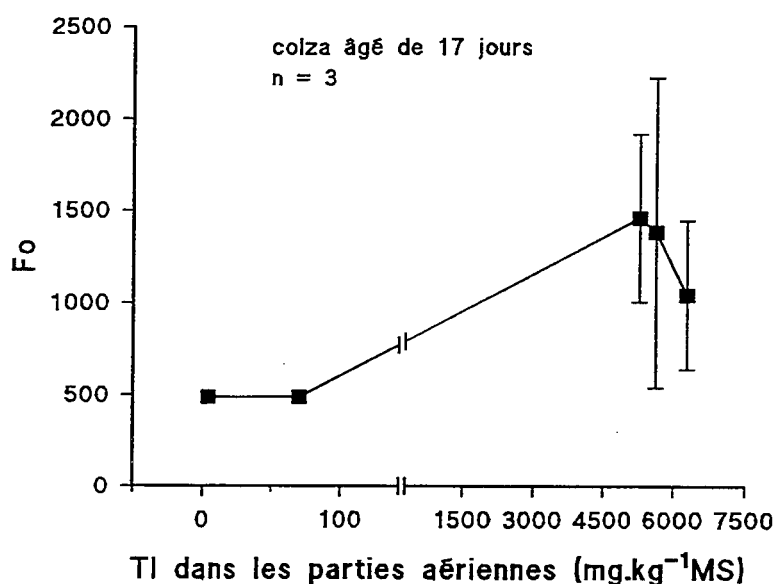


Figure III.26

F_o chez le colza en fonction de la concentration en Tl des parties aériennes.

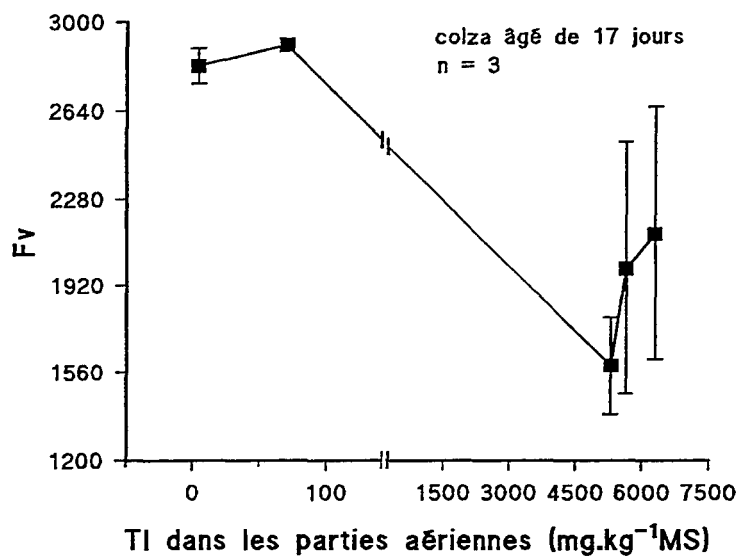


Figure III.27
Fv chez le colza en fonction de la concentration en TI des parties aériennes.

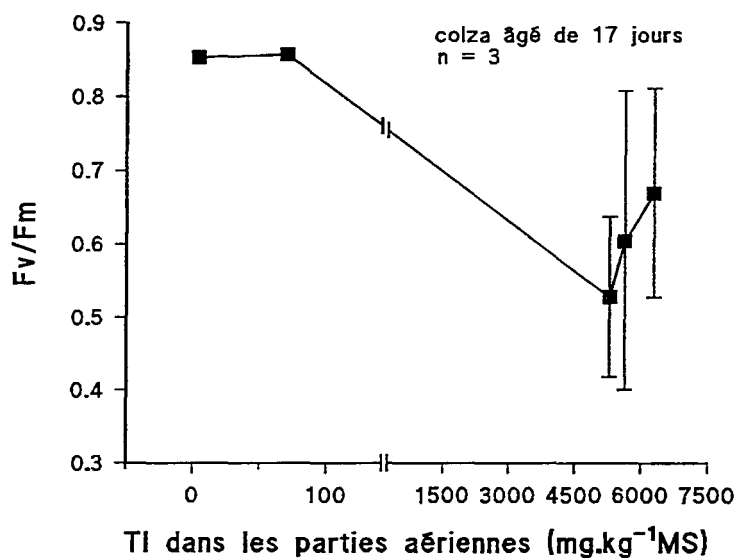


Figure III.28
Fv/Fm chez le colza en fonction de la concentration en TI des parties aériennes.

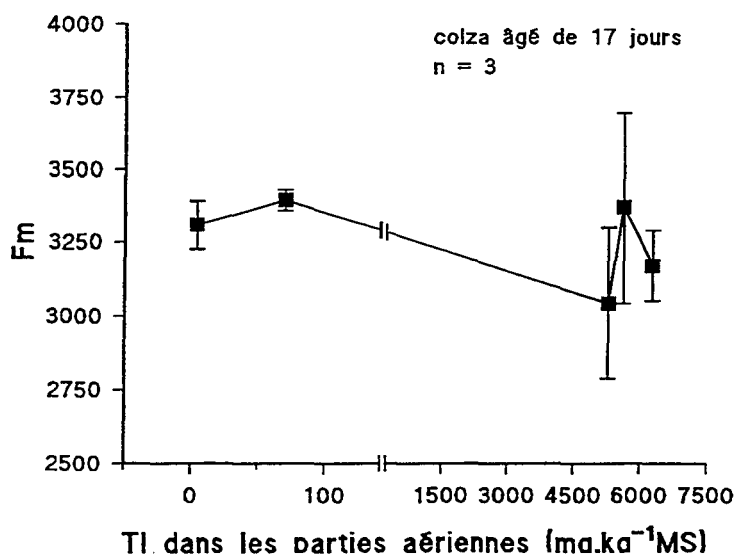


Figure III.29.
Fm chez le colza en fonction de la concentration en TI des parties aériennes.

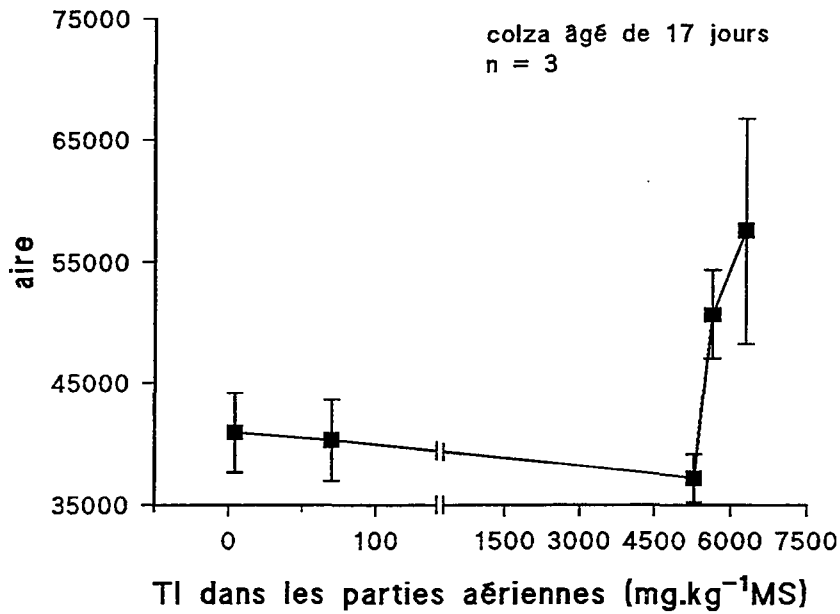
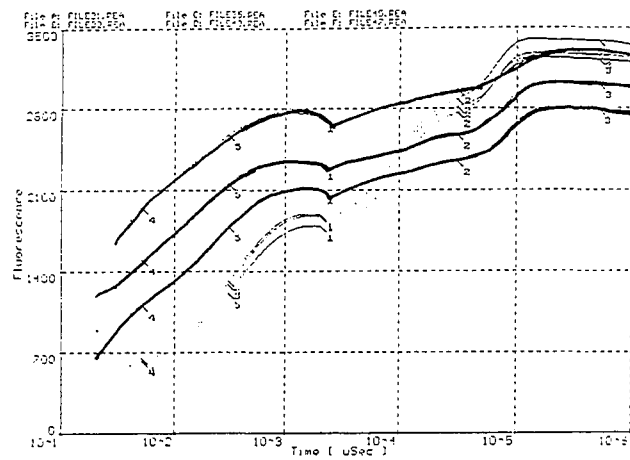


Figure III.30

Aire chez le colza en fonction de la concentration en Tl des parties aériennes.



trait pointillé = témoin.

trait plein = avec 1 mg Tl.l⁻¹ en solution.

Figure III.31

Courbe d'induction de fluorescence chez le colza, avec et sans application de Tl.

III.3.8. Conclusions sur les mécanismes de phytotoxicité du Tl :

Le Tl agit sur la fixation de CO_2 avant qu'il y ait des changements dans les caractéristiques de la fluorescence et dans la conductance des stomates. Tl perturberait donc plus rapidement les systèmes enzymatiques du granum que l'appareil stomatique et les réactions photochimiques dans la membrane thylakoïdale. A notre connaissance, il n'existe pas de données sur la localisation de Tl dans la cellule et nous ne savons pas si le Tl peut entrer dans le chloroplaste. Afin de mieux connaître la cible première du Tl sur la photosynthèse, il serait donc intéressant d'étudier la répartition et les concentrations en Tl dans les différents compartiments cellulaires, ainsi que son action sur l'activité de quelques enzymes du cycle de Calvin, comme la PEPcarboxylase (chez le maïs) ou la RuBisCo (chez le maïs et le colza). Si cette piste est confirmée, il est alors probable que l'inhibition du cycle de Calvin a pour conséquence une augmentation des niveaux d'ATP et de NADPH dans le chloroplaste, donc un gradient de pH élevé, entraînant une inhibition du PSII, comme il se passe avec le Cd, Cu et Ni (Krupa & Baszynski, 1995). Il semblerait que le Tl agisse à d'autres niveaux et en particulier par un stress oxydatif, puisque le glutathion réduit, le glutathion oxydé et la glutathion réductase augmentent dans les racines de maïs de 18 jours pour des concentrations de 0,0245 μM Tl en solution (Vangronsveld, communication personnelle).

III.4. RESULTATS ET DISCUSSION : EFFETS DU Tl SUR DES PLANTULES AU COURS DE LEUR CROISSANCE

III.4.1. Biomasse des plantules :

Il est difficile d'étudier l'évolution de la biomasse au cours du temps sous l'effet du Tl en pesant une seule plante par stade de croissance pour chaque concentration. Toutefois la différenciation entre les traitements est manifeste pour les biomasses de maïs âgés de plus de 24 jours, pour les racines et les parties aériennes (LOEC : 30 mg Tl.kg⁻¹ dans les parties aériennes) (figures III.32-33). La biomasse décroît de façon importante pour des concentrations supérieures à 0,979 µM Tl. Pour le maïs (racines et parties aériennes) âgé de moins de 24 jours, aucune tendance nette ne se dégage, sauf pour le traitement 4,89 µM Tl, qui produit une biomasse plus faible que les autres dès que les plantes sont âgées de 13 jours (LOEC : 123 mg Tl.kg⁻¹ dans les parties aériennes). Le colza (racines et parties aériennes) âgé de moins de 24 jours ne montre pas de différence de biomasse entre le témoin et le traitement 0,0245 µM Tl (pas de différence entre 1,8 et 34,5 mg Tl.kg⁻¹ dans les parties aériennes). Les plus fortes concentrations en Tl font chuter la biomasse dès la première mesure à 13 jours (*e.g.* 1761 mg Tl.kg⁻¹ dans les parties aériennes pour 4,89 µM Tl) (figures III.34-35).

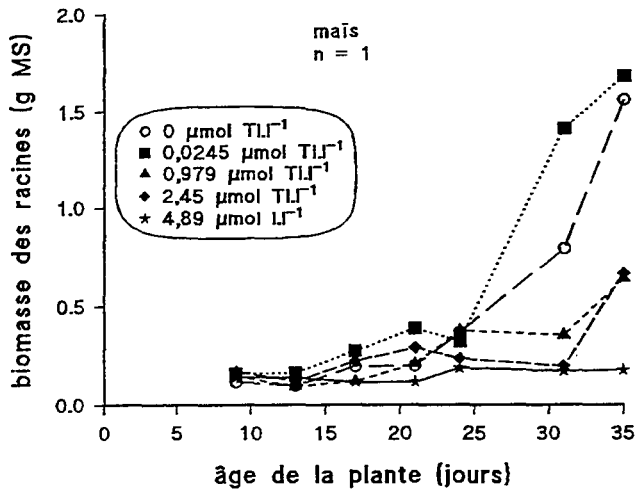


Figure III.32

Biomasse racinaire du maïs en fonction du temps et de la dose de Tl appliquée.

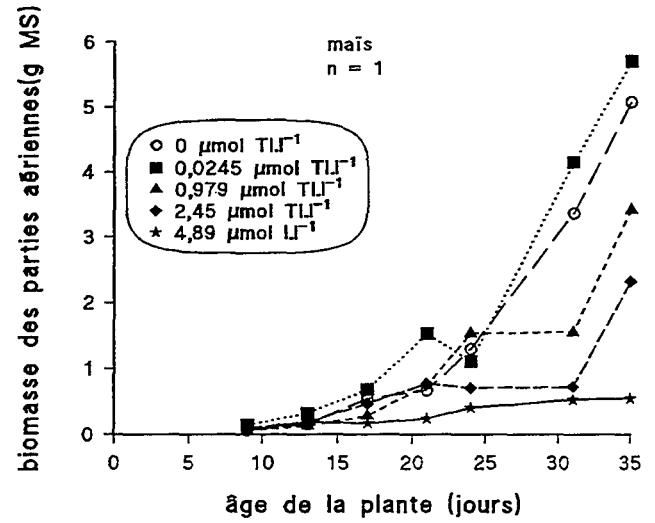


Figure III.33

Biomasse des parties aériennes du maïs en fonction du temps et de la dose de Tl appliquée

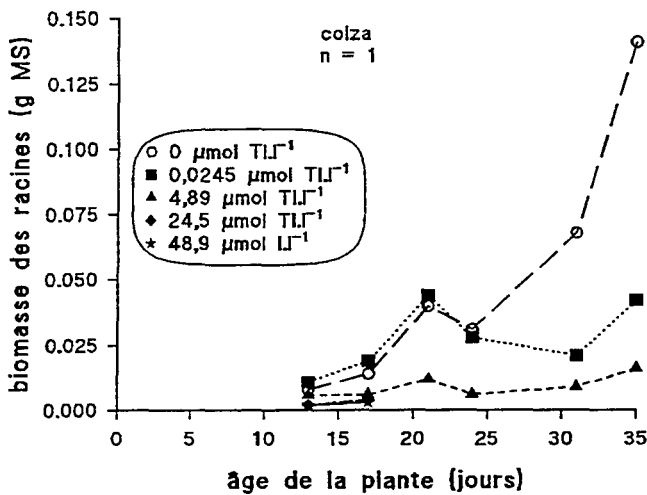


Figure III.34

Biomasse racinaire du colza en fonction du temps et de la dose de Tl appliquée.

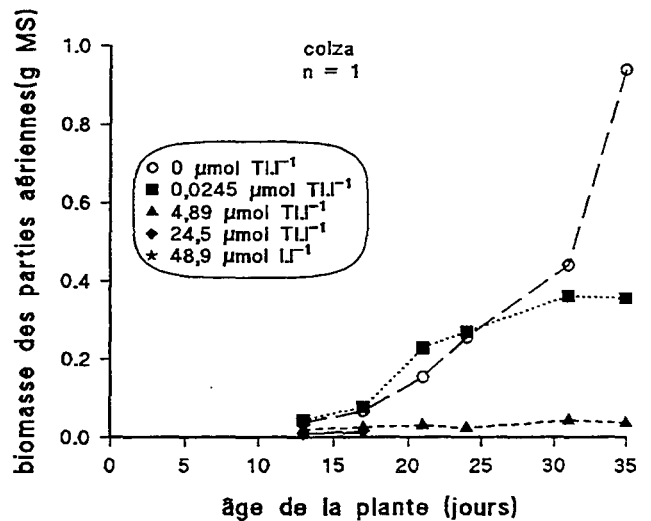


Figure III.35

Biomasse des parties aériennes du colza en fonction du temps et de la dose de Tl appliquée

III.4.2. Concentrations en Tl dans les parties aériennes :

Les concentrations en Tl dans les parties aériennes sont différenciées dès la première mesure, à 9 jours pour le maïs et 13 jours pour le colza, sauf les concentrations des maïs cultivés sur la solution témoin et celle contenant 0,0245 μM Tl (tableau III.5 et figures III.36-37).

Tableau III.8 :

Concentrations (en mg Tl.kg^{-1}) dans les parties aériennes des plantules de maïs et de colza cultivées dans les solutions nutritives témoin et à 0,0245 μM Tl ($n=1$).

âge (jours)	maïs		colza	
	témoin	0,0245 μM Tl	témoin	0,0245 μM Tl
9	0,36	0,28		
13	0,60	0,17	1,69	18,25
17	0,10	0,22	4,17	70,19
21	0,09	0,29	6,18	27,62
24	0,32	0,26	1,79	34,47
31	0,06	0,20	0,67	16,90
35	0,04	0,22	20,75	29,97

L'accumulation de Tl dans les parties aériennes du colza est de 80 à 300 fois plus importante que dans les parties aériennes de maïs pour une même concentration en solution.

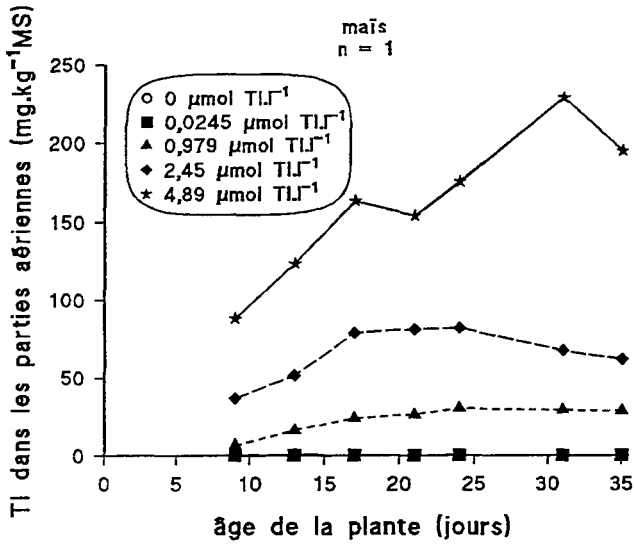


Figure III.36
Concentration en TI des parties aériennes de maïs en fonction du temps et de la dose de TI appliquée.

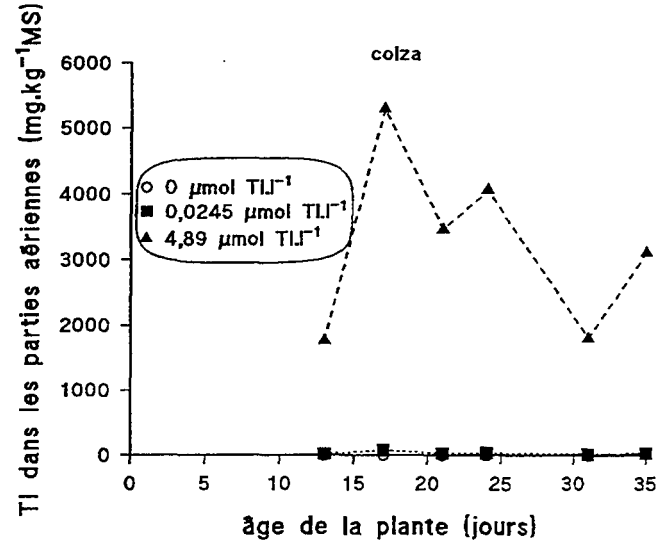


Figure III.37
Concentration en TI des parties aériennes de colza en fonction du temps et de la dose de TI appliquée.

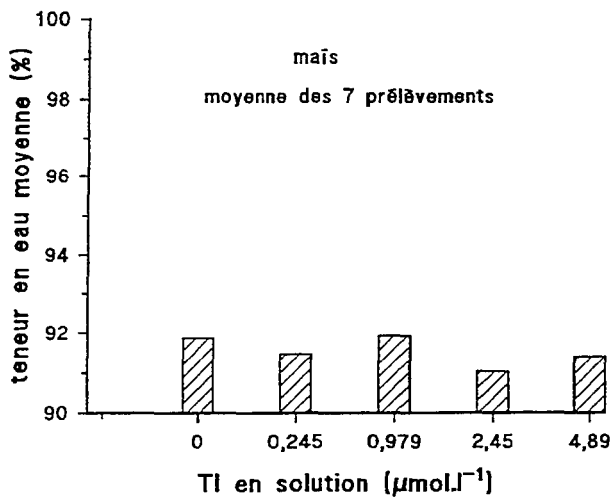


Figure III.38
Teneur en eau des parties aériennes du maïs en fonction de la dose de TI appliquée.

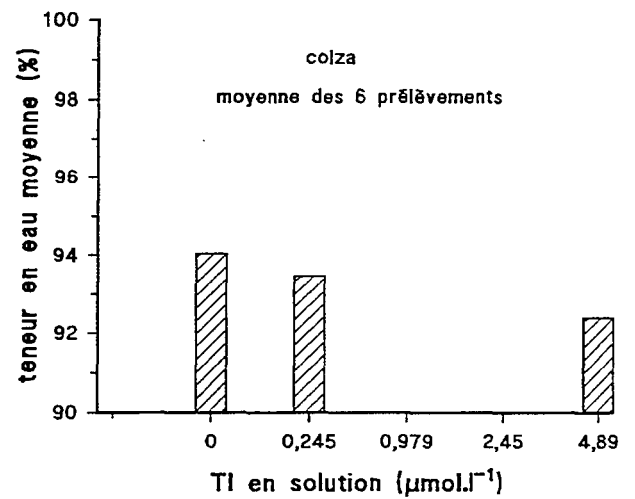


Figure III.39
Teneur en eau des parties aériennes du colza en fonction de la dose de TI appliquée.

III.4.3. Teneur en eau des parties aériennes des plantules :

En moyenne, la teneur en eau des parties aériennes du maïs est constante, et celle du colza diminue légèrement à partir de $0,0245 \mu\text{M}$ Tl (figures III.38-39). Nous ne savons pas si ce résultat est significatif puisqu'il est le résultat d'une seule répétition. Beaucoup d'auteurs pensent que le stress hydrique causé par les métaux est le début de toutes les autres anomalies observées sur la physiologie et le métabolisme. En effet, le stress hydrique et la diminution de la transpiration affectent indirectement la photosynthèse en diminuant le niveau de CO_2 disponible pour le cycle de Calvin (Krupa & Baszynski, 1995). D'après nos mesures de conductance stomatique, il semble que ceci n'est pas vérifié pour le Tl.

III.4.4. Teneur en pigments chlorophylliens chez le colza âgé de 55 jours :

La teneur en chlorophylle diminue pour les plantes dans la solution à $4,89 \mu\text{M}$ Tl par rapport aux plantes témoins (figure III.40).

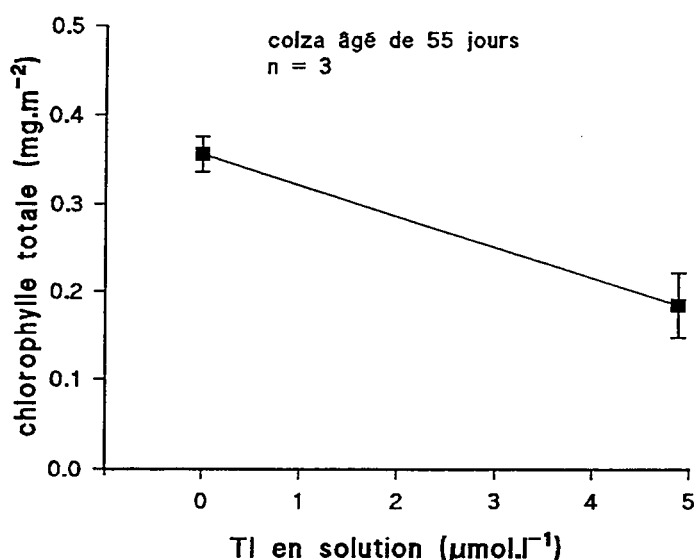


Figure III.40

Densité de chlorophylle chez le colza de 55 jours.

III.4.5. fluorescence de la chlorophylle *a* :

Nous n'observons pas d'évolution particulière des paramètres de la fluorescence avec le stade de croissance des plantules. Une adaptation de la plantule au Tl au cours des 35 jours de culture n'est donc pas détectable. Par contre, nous pouvons définir des concentrations critiques dans les tissus des plantules, indépendantes de l'âge de la plantule, et pour lesquelles il y a une modification des paramètres de fluorescence mesurés.

Ainsi, la valeur de F_o est constante (autour de 500-600) tant que la concentration est inférieure à $117 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ dans les parties aériennes du maïs et autour de $3200 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ dans celles du colza (figures III.41-42). F_o augmente ensuite rapidement jusqu'à 1300 ou 2000 pour des concentrations de $175 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ dans les parties aériennes du maïs et $3465 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ dans celles du colza. Chez le colza, pour les concentrations plus fortes, F_o diminue, indépendamment de l'âge de la plante. Nous pouvons émettre l'hypothèse que ces fortes concentrations induisent une diminution importante de la densité de chlorophylle, qui a pour conséquence une diminution de la quantité de fluorescence émise. Cette hypothèse est étayée par le fait que les plantes contenant de telles concentrations sont mortes par la suite ; il n'est donc pas possible de dire que la diminution de F_o avec les très fortes concentrations est le résultat d'une défense contre le stress. Il se passe sans doute le même phénomène chez le maïs, mais nous n'avons qu'une mesure, réalisée sur une plante âgée de 35 jours. La diminution de F_o pour cette concentration très élevée dans le tissu végétal peut donc être interprétée comme une adaptation du maïs au stress du Tl (gestion du stress), ou comme une diminution très forte de la densité de chlorophylle, induisant une diminution de F_o (stress subléthal). L'hypothèse la plus vraisemblable est que le maïs réagit comme le colza, et qu'il ne s'adapte pas au stress du Tl en 35 jours.

De la même façon, le rapport F_v/F_m est constant (autour de 0,8) pour des concentrations inférieures à $115 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ dans les parties aériennes du maïs et $3200 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ dans celles du colza (figures III.43-44). Ce rapport, compris entre 0,75 et 0,85, est typique de plantes ayant un bon fonctionnement du PSII (Bolhar-Nordenkamp & Öquist, 1993). Puis il diminue, montrant que l'efficacité du PSII est altérée. Ensuite, il augmente, pour rejoindre le niveau des plantes non stressées, sans doute à cause de la diminution de F_o , due à celle très importante de la densité de chlorophylle.

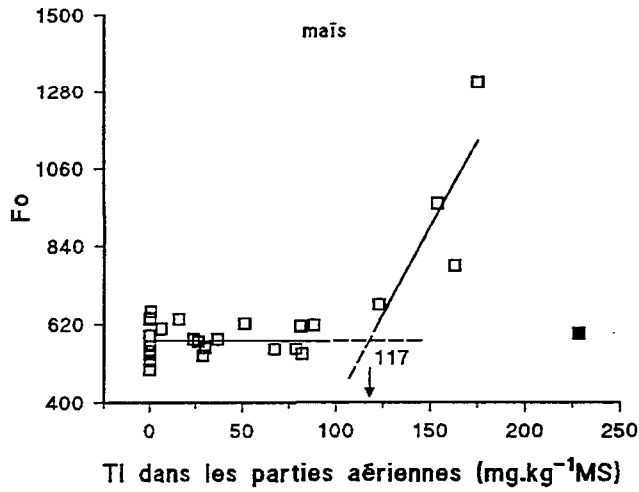


Figure III.41

Fo chez le maïs en fonction de la concentration en TI dans les parties aériennes.

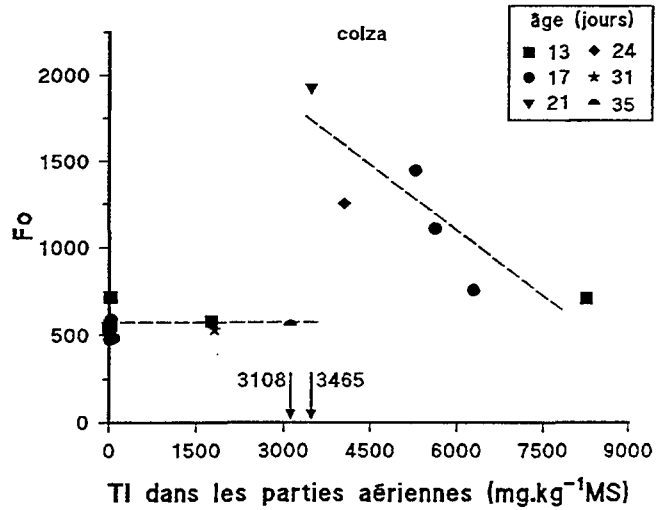


Figure III.42

Fo chez le colza en fonction de la concentration en TI dans les parties aériennes.

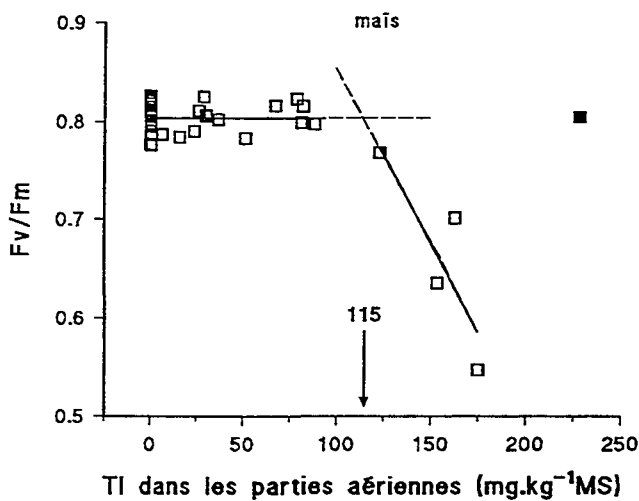


Figure III.43

Fv/Fm chez le maïs en fonction de la concentration en TI dans les parties aériennes.

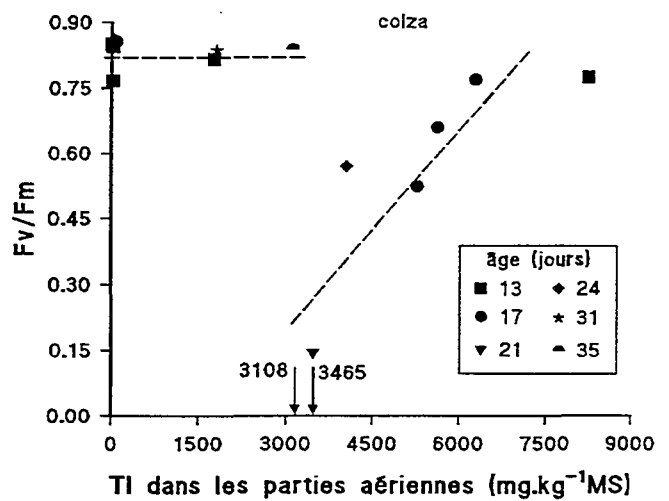


Figure III.44

Fv/Fm chez le colza en fonction de la concentration en TI dans les parties aériennes

III.5. RESULTATS ET DISCUSSION : EFFETS DU Tl A FAIBLES DOSES

Nous avons déjà vu que les concentrations de 0,0245 à 0,049 μM Tl, similaires à celles rencontrées dans la solution du sol Y2 (*c.f.* partie II), ont des conséquences sur l'absorption nette du CO_2 ; celle-ci diminue de 30 % chez le maïs de 18 jours, mais n'a pas été mesurée chez le colza. La nutrition en P et K semble être également perturbée chez le maïs.

La biomasse (MS et MF) a tendance à augmenter pour la faible concentration en Tl lors des premiers prélèvements, et à diminuer lors des derniers, pour les 2 espèces végétales considérées (tableau III.6). Les premiers prélèvements correspondraient à un début de stress (« phase de réponse » de Lichtenthaler, 1996), avec mobilisation de réserves en réaction aux effets du Tl, et donc une croissance accrue, où les processus cataboliques sont plus importants que les processus anaboliques. Un faible stress peut en effet avoir des effets contraires au même stress à forte dose (Lichtenthaler, 1996). C'est un phénomène couramment observé avec d'autres éléments traces, en particulier le Cd (Costa, 1992). La diminution de la biomasse lors des prélèvements suivants est le signe d'un stress déjà installé.

Tableau III.9 :

Nombre de prélèvements total (n), nombre de prélèvements où la biomasse chute entre la plante témoin récoltée et celle qui a été cultivée avec 0,0245 $\mu\text{mol Tl.l}^{-1}$, et âge de la plante correspondant à ces prélèvements.

espèce végétale	organe	n total	n où la biomasse chute	âge où la biomasse chute
maïs	PA	7	2	24 et 35 jours
	R	7	2	24 et 35 jours
colza	PA	6	2	31 et 35 jours
	R	6	3	24, 31 et 35 jours

Les densités de pigments chlorophylliens sont plus faibles dans la F4 des maïs de 38 jours, cultivés sur la solution à 0,0245 μM Tl, que dans la F4 des maïs témoin. Il existe une tendance similaire pour la F7 et la F10 du maïs, mais les résultats ne sont pas significatifs (figure III.45). A 18 jours, l'action du Tl sur les pigments du maïs n'a pas commencé puisque la densité a tendance à augmenter pour la faible concentration en Tl (figure III.46). Aucune différence n'a pu être mise en évidence dans les teneurs en pigments des F1 et F4 des colzas témoins et cultivés sur 0,0245 μM Tl à 38 jours (figure III.47).

Il n'y a pas d'effet des faibles doses de Tl sur la fluorescence de la chlorophylle *a*.

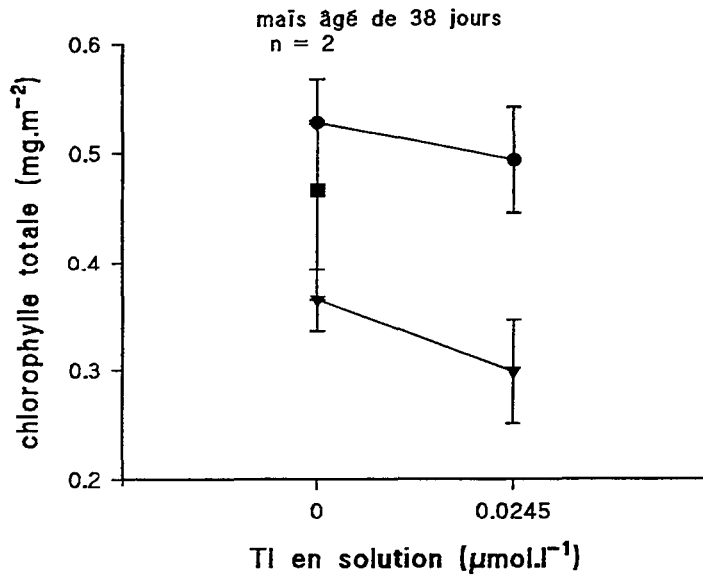


Figure III.45
Densités de chlorophylle dans 3 feuilles de maïs (38 jours) pour 2 doses de TI en solution.

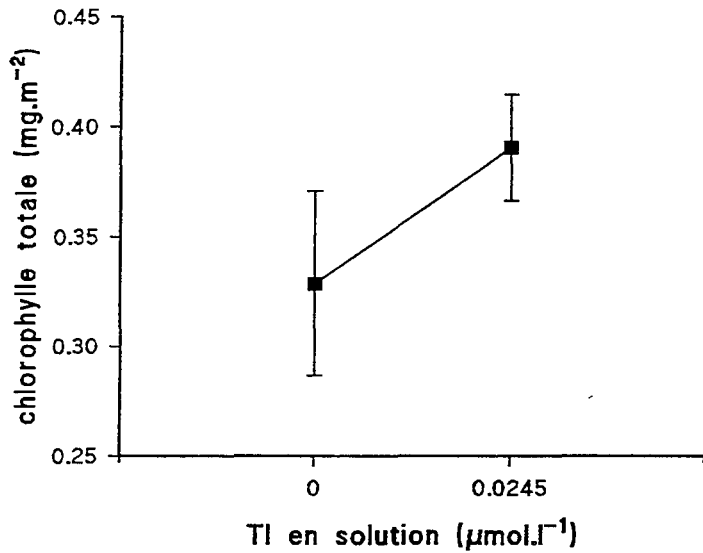


Figure III.46
Densités de chlorophylle dans la F4 du maïs de 18 jours pour 2 doses de TI en solution.

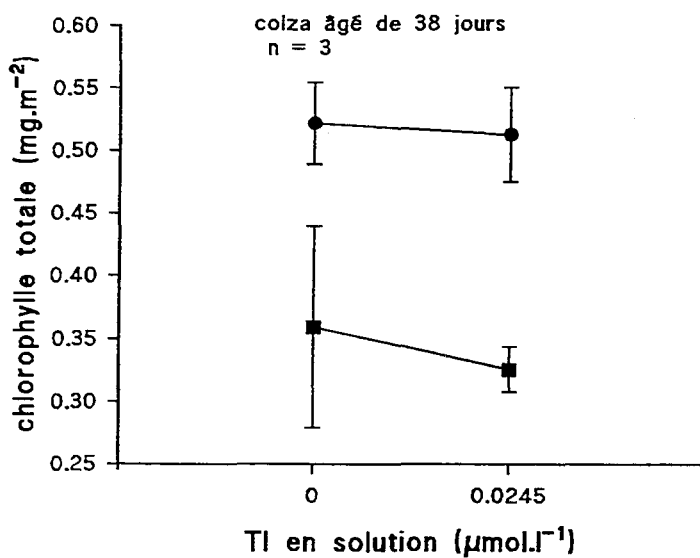


Figure III.47
Densités de chlorophylle dans 2 feuilles de colza (38 jours) pour 2 doses de TI en solution.

Ces résultats montrent que de faibles concentrations en Tl peuvent avoir un effet sur la physiologie de la plante. Chez le maïs, le premier paramètre touché (à 18 jours) serait la diminution de l'absorption nette de CO₂, alors que la biomasse (MF et MS) et la densité de chlorophylle ont tendance à augmenter. La mesure de l'échange de CO₂ à l'obscurité (respiration) n'a pas été réalisée ; l'interprétation complète des phénomènes impliqués n'est donc pas possible. Une hypothèse plausible est que le stress dû au Tl (fermeture des stomates et d'autres phénomènes non identifiés) déclencherait chez la plante des réactions de synthèse accrue de biomasse et de pigments, en puisant dans les réserves, et en accroissant sa respiration (d'où une diminution du CO₂ absorbé aussi). Mais la plante ne peut fonctionner longtemps de cette façon, et les réserves s'épuisant, la biomasse commencerait à décliner (maïs et colza vers 30 jours) puis la teneur en pigments (maïs à 38 jours). Pour garantir un optimum de croissance de la plante et éviter des dommages, il ne faut pas attendre de détecter des symptômes visibles, mais répondre au stress bien avant (Lichtenthaler, 1996). Pour le Tl, un moyen de détecter précocement et efficacement un début de phytotoxicité, sans détruire les plantes, est de mesurer l'absorption nette de CO₂. La fluorescence de la chlorophylle ou la conductance stomatique sont des méthodes moins précoces dans notre étude.

III.6. SYNTHÈSE

Les objectifs de cette expérimentation étaient (i) d'observer les effets du TI sur la photosynthèse du maïs et du colza et d'émettre des hypothèses quant aux mécanismes impliqués, (ii) d'établir les concentrations en TI critiques vis à vis des différents effets et (iii) d'identifier les effets de concentrations en TI proches de celles rencontrées au champ dans les solutions de sol.

Le maïs est plus sensible au TI que le colza sur la base de la concentration critique dans le tissu végétal.

Le résultat le plus important est qu'aux concentrations proches de celles de la solution du sol Y2 (0,05 μM TI soit 0,72 mg TI.kg^{-1} dans les parties aériennes), sol à forte concentration en TI d'origine géochimique, l'absorption nette de CO_2 du maïs est inhibée d'environ 14 % au stade 7 feuilles, et les concentrations en P dans les racines et en K dans la plante entière diminuent. Le TI exercerait un effet phytotoxique à des doses très faibles. Le TI n'a pas d'effet sur les stomates à des concentrations aussi faibles, donc l'assimilation du CO_2 pourrait être diminuée par une action du TI sur les enzymes du cycle de Calvin. La biomasse produite lors des 30 premiers jours est plus importante chez le maïs et le colza exposés à ces faibles concentrations en TI que chez les plantules cultivées sur solution témoin, peut-être par suite d'une réaction d'utilisation des réserves. De même, le maïs synthétise plus de pigments chlorophylliens. Par la suite, le système épuisé, la biomasse diminue. Chez le maïs, plus sensible que le colza, la densité de pigments chute aussi.

Pour des concentrations plus élevées, sans commune mesure avec celles rencontrées au champ, *i.e.* 116 mg TI.kg^{-1} dans les parties aériennes du maïs et 3200 mg TI.kg^{-1} dans celles du colza, les densités de chlorophylle du maïs et du colza diminuent, la biomasse et Fv/Fm également et Fo augmente.

La fluorescence de la chlorophylle *a* n'est pas une méthode précoce de dépistage du stress causé par le TI sur les plantes. La technique la plus adaptée serait la mesure de l'absorption nette de CO_2 par la plante. C'est une méthode qui offre de nombreux avantages : elle est non destructrice, rapide (environ 5 mn par échantillon), facile à réaliser et relativement peu coûteuse.

Nous n'avons pas observé de phénomène d'adaptation au stress dû au TI en 38 jours. Quand les concentrations en TI dans les tissus augmentent de façon trop importante, Fo diminue de nouveau et Fv/Fm augmente, sans doute en raison de la raréfaction des pigments chlorophylliens. Les plantes meurent par la suite.

Les mesures de l'absorption nette de CO_2 n'ont pas été réalisées sur le colza à cause de la morphologie de la feuille, qui ne permet pas de disposer la chambre de mesure de façon hermétique. Nous ne savons pas si le TI exerce son effet phytotoxique sur le colza dès les concentrations faibles.

La photosynthèse est une fonction complexe, dont les réactions constitutives ont une influence les unes sur les autres. Nous avons observé des phénomènes au niveau de l'assimilation du C et de la chaîne de transporteurs des électrons, mais nous ne pouvons pas définir avec exactitude où sont les sites d'action du TI. Les phénomènes que nous avons observés peuvent être, tout compte fait, uniquement des conséquences indirectes de l'effet du TI. Il faudrait donc étudier d'autres aspects de la photosynthèse, comme les « quenchings » de la fluorescence, l'enzyme de la photodissociation de l'eau, les enzymes du cycle de Calvin, l'état du PSI, ou les concentrations en TI dans les compartiments cellulaires, pour établir avec exactitude le ou les mécanismes d'action du TI sur la perturbation de la fonction photosynthétique. Les premières pistes à explorer nous semblent être l'action du TI sur la PEPcarboxylase et/ou la RuBisCo, ainsi que la localisation du TI dans la cellule.

chez laquelle on a trouvé les plus fortes concentrations (Schoer, 1984). Hoffmann *et al.* (1982) notent en effet des concentrations atteignant 3300 mg Tl.kg⁻¹, chez des plantes cultivées dans des pots avec du Tl naturel. Crössmann (communication personnelle) a noté des coefficients de répartition sol-plante de 34 à 51 pour le colza. Les raisons de l'accumulation du Tl par le colza sont complexes, il faut en effet considérer les particularités physiologiques, morphologiques et anatomiques de cette espèce. Le colza est connu pour mobiliser intensément les minéraux du fait de l'excrétion d'exsudats racinaires acides, qui augmenteraient la solubilité de Tl et d'autres éléments (*e.g.* K) dans la rhizosphère (Crössmann, 1984 ; Hinsinger, 1990). D'autres facteurs comme le métabolisme du soufre, l'élimination du Tl dans les vacuoles et les parois, ainsi qu'une grande surface racinaire sont à prendre en considération (Crössmann, communication personnelle). Certains champignons, comme les *Clavariaceae* et les *Agaricaceae* accumulent également fortement le Tl (Seeger & Gross, 1981).

Les résultats contradictoires concernant l'accumulation du Tl par les plantes peuvent être expliqués par les conditions de culture variées. De plus, pour chaque espèce, il est probable qu'il existe une variabilité de prélèvement selon la variété. Certains cas ont été décrits en Grèce où les plantes étudiées, sans symptômes apparents, contenaient des concentrations qui, dans d'autres endroits, avaient causé des dégâts sur les végétaux (Schoer, 1984).

D'une façon générale, et plus pragmatique, les cycles de végétation courts et les systèmes racinaires peu développés diminuent le risque de prélèvement de Tl par les plantes. De même, le fait de froter, laver, blanchir, et cuire les aliments avant de les consommer permet de diminuer les risques de contamination (Crössmann, 1984).

La distribution du Tl dans les organes varie fortement avec l'espèce. Là encore, les résultats sont parfois contradictoires. Lehn (1986) remarque chez le colza une tendance à accumuler le Tl dans les racines, alors que Makridis & Amberger (1989b) notent une accumulation dans les parties aériennes. Malgré tout, d'une façon générale, l'accumulation est plus marquée dans les organes végétatifs que reproducteurs (Umweltbundesamt, communication personnelle). La concentration en Tl dans les racines semble être supérieure à celle des parties aériennes chez le blé d'hiver, l'orge de brasserie, le maïs, la moutarde blanche, la camomille et le cresson (Lehn, 1986). Cataldo & Wildung (1978) trouvent chez le soja des concentrations croissantes dans les gousses et graines, puis la tige, et enfin les feuilles.

Prélèvement selon les propriétés du sol :

Le concept de phytodisponibilité est complexe. Pour le caractériser en ne tenant compte que des facteurs liés au sol, *i.e.* en faisant abstraction de ceux liés à la plante, trois paramètres doivent être considérés : la quantité totale de l'élément dans le sol (facteur quantité), la concentration ou l'activité et les rapports des ions de tous les éléments dans la solution de sol (facteur intensité), et les vitesses de transfert entre les phases liquide et solide, et entre la phase liquide et les racines des plantes (facteurs cinétiques de transfert entre les compartiments). Ces réactions cinétiques dépendent entre autres de la teneur en eau du sol, de la température, de l'activité microbienne (Brümmer *et al.*, 1986), des propriétés physico-chimiques du sol et de la capacité de la plante à prélever.

Le transfert du Tl du sol à la plante se fait d'autant plus que le sol a un pH bas, des teneurs faibles en argiles et en matières organiques, et donc une capacité d'échange cationique peu importante. Ainsi le Tl des sols sableux est moins fortement lié, et donc plus disponible (Umweltbundesamt Berlin, communication personnelle).

Le nitrate de Tl incorporé au sol est plus disponible que le Tl naturel du sol déjà présent (Hoffmann *et al.*, 1982). De même, le Tl apporté sous forme de poussières de cimenterie dans des pots est plus disponible que le Tl géochimique, pour le colza, le haricot et le ray-grass (Makridis & Amberger, 1989a). Du colza, cultivé sur un sol pollué par une cimenterie, contenant 10 fois plus de Tl total que le sol témoin, accumule 37 fois plus de Tl que les plantes cultivées sur le sol témoin (Lehn, 1986). Dans le sol contaminé, le Tl prélevé par la plante provient majoritairement des fractions granulométriques fines, et est fixé par adsorption (partie échangeable majoritaire), alors que dans le sol contaminé, le Tl absorbé ne provient pas d'une fraction granulométrique particulière, et est réparti de façon équilibrée dans les compartiments du sol, avec une préférence pour les parties extraites avec des réactifs forts (Lehn & Schoer, 1985 ; Lehn & Schoer, 1987).

L'utilisation d'extractions chimiques sur les sols pour évaluer la phytodisponibilité est illusoire. D'une part elles ne prennent pas en compte l'effet lié à la plante. D'autre part, Rasecke (1991) a montré que la phytodisponibilité de Tl était corrélée à la fraction soluble et échangeable pour les sols pollués provenant de Lengerich, alors qu'elle était corrélée au Tl total pour les sols dont Tl avait une origine géochimique.

CONCLUSION GENERALE

Le Tl, métal trace toxique pour l'homme, peut contaminer la chaîne alimentaire. L'objectif de ce travail était d'acquérir de nouvelles connaissances sur la probabilité et les conséquences du transfert de Tl du sol vers la plante, afin de caractériser le risque dans les agrosystèmes.

Pour **identifier le risque** de transfert de thallium du sol vers la plante, nous avons étudié les sources de thallium et la relation entre la dose de thallium et la réaction des végétaux.

La source de Tl dans ce transfert est bien sûr le sol. La distribution des concentrations en Tl, dans les 244 échantillons d'horizons supérieurs de sol que nous avons collectés sur tout le territoire français dans des agrosystèmes variés, est caractérisée par une valeur médiane de $0,29 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ de sol sec, extrait à HNO_3 et H_2O_2 , et des valeurs fréquentes comprises entre 0,13 et $1,54 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ MS. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de contamination anthropique dans les 40 sols prélevés à proximité d'industries potentiellement polluantes en Tl. Nous supposons que le Tl a une origine pédo-géochimique dans les 244 échantillons. Il est cependant possible que des intrants agricoles contenant du Tl, comme le fumier ou les engrais phosphatés, aient contribué à augmenter la concentration en Tl de certains sols. Des concentrations très élevées en Tl, jusqu'à 55 mg Tl.kg^{-1} MS, existent dans des zones de contact entre un socle cristallin (Cévennes, Morvan) et la couverture sédimentaire (calcaire, marnes). Les concentrations en Tl les plus importantes ont été observées dans les sols à texture argileuse ou limoneuse, sur les roches granitiques ou contenant des sulfures et ayant de fortes concentrations en Mn. L'étude de la forme chimique du Tl dans 5 échantillons modèles a montré que 98 % du Tl est associé à la phase solide sous forme non échangeable, que quelques pour-cent sont adsorbés sur le complexe d'échange, et que 10^{-5} - 10^{-4} est présent dans la solution de sol (figure A). Dans un échantillon, le Tl est à 76 % associé aux oxydes de Mn bien cristallisés (extractible à l'acide oxalique et oxalate à la lumière, auquel est soustrait le Tl extractible au même réactif à l'obscurité). Dans les 4 autres échantillons, le Tl est également associé aux oxydes de Mn, et peut être aux oxydes de Fe, cristallisés à courte distance (extractible à l'acide oxalique et oxalate à l'obscurité) (3-23 %). Il serait également présent dans l'espace interfoliaire des illites, mais nous n'avons pas pu confirmer cette hypothèse avec l'extraction par le sulfure de sodium.

Les relations dose-effet chez les végétaux ont été étudiées à l'aide de deux plantes modèles, le maïs et le colza, cultivées en hydroponie, avec des doses de Tl, allant de concentrations similaires à celles présentes dans la solution des sols ($0,001$ - $0,005 \text{ mg Tl.l}^{-1}$), à

des concentrations plus élevées pour exacerber les phénomènes de phytotoxicité et en étudier les mécanismes. La photosynthèse et la nutrition minérale du maïs sont affectées pour des concentrations en Tl observables au champ. L'absorption nette de CO_2 du maïs au stade 7 feuilles est inhibée d'environ 14 % par $0,01 \text{ mg Tl.l}^{-1}$ (correspondant à $0,72 \text{ mg Tl.kg}^{-1}$ MS dans les parties aériennes), et les concentrations en P dans les racines et en K dans la plante entière diminuent. Le Tl à de telles doses n'a pas d'effet sur l'ouverture des stomates, il est donc possible que l'assimilation de CO_2 soit perturbée par une action du Tl sur les enzymes du cycle de Calvin. Les autres paramètres mesurés (densité de chlorophylle, conductance stomatique, biomasse et fluorescence de la chlorophylle), ne sont affectées qu'à des concentrations plus élevées, sans commune mesure avec les concentrations pouvant exister au champ.

Nous avons montré que l'absorption du Tl par les racines de colza est plus rapide que celle du maïs, et que la concentration en Tl des parties aériennes du colza est corrélée à la quantité d'argiles granulométriques du sol. L'effet phytotoxique du Tl sur le maïs, à des doses similaires à celles observées au champ, est également une donnée inédite. Nous avons émis une hypothèse sur le mécanisme de prélèvement du Tl par le colza, où l'absorption du K et l'ouverture des feuillets d'illite seraient à l'origine de l'absorption simultanée du Tl contenu dans l'espace interfoliaire. La vérification de cette hypothèse peut se dérouler en deux étapes. La première pourrait être de vérifier la localisation du Tl dans l'espace interfoliaire. La seconde serait de simuler l'absorption du K par le colza, avec le tétraphénylborate de sodium par exemple, et de vérifier la libération parallèle de Tl. Il faudrait préalablement vérifier que le tétraphénylborate de Tl ne précipite pas, par la détermination du produit de solubilité du composé. De nombreux autres points concernant le Tl dans le système sol-plante restent obscurs et la recherche peut se focaliser sur ces connaissances à acquérir : localisation du Tl dans la cellule végétale (paroi, vacuole, cytoplasme...), spéciation du Tl dans les phases liquide et solide du sol et les tissus végétaux, mécanismes de transport du Tl dans la plante, mécanismes de phytotoxicité (assimilation du CO_2) et de tolérance (cas du colza).

L'exposition des organismes au Tl par le transfert du sol vers la plante, second volet de la caractérisation du risque, a été étudiée également à l'aide du maïs et du colza. L'exposition des végétaux est fonction de l'intensité du transfert et de la sensibilité de la plante au Tl. Le maïs est moins tolérant au Tl que le colza pour une même concentration dans les tissus. L'intensité du transfert dépend de facteurs liés à la plante et au sol. Le colza prélève plus de Tl (coefficient de répartition parties aériennes-sol de 1 à 3) que le maïs (CR de 0,01 à 0,02).

La vitesse d'absorption du Tl par le colza serait plus importante que celle du maïs. Les facteurs liés au sol qui augmentent l'intensité du transfert seraient, outre le Tl « total », la quantité de Tl échangeable (pour le maïs) et la quantité d'argile granulométrique, de Tl lié aux oxydes cristallisés à courte distance, et de minéraux argileux riches en K, échangeable ou non (pour le colza). L'exposition indirecte des animaux et des hommes, par l'ingestion de végétaux contaminés en Tl, a pu être calculée en mesurant les concentrations de différents organes d'espèces végétales. L'exposition au Tl d'une personne cultivant ses légumes sur un sol contenant une concentration en Tl moyenne ($0,46 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$) est alors 100 fois inférieure à l'exposition maximale admissible selon l'EPA, et 39 % de l'exposition proviendrait de l'ingestion de chou. L'exposition indirecte semble être quasi-nulle pour des aliments à base de grains de blé et de maïs, et élevée pour les Brassicaceae (colza, chou, navet). L'exposition indirecte au Tl en France semblerait donc faible, exceptée dans des régions à concentrations élevées en Tl dans les sols, où la base de l'alimentation serait constituée de choux pour les humains ou de tourteaux de colza pour le bétail et où les produits seraient produits et consommés sur place.

Caractériser le risque revient à répondre à la question : l'hypothèse originelle que nous avons émise, *i.e.* le risque de transfert du Tl du sol vers la plante est réel dans les agrosystèmes, est-elle confirmée ? Quelle est par conséquent la situation dans quelques agrosystèmes français ? Le transfert du Tl du sol vers les plantes peut être important dans certaines régions (certaines zones de contact socle-couverture) et pour certaines espèces (colza en particulier). L'effet phytotoxique du Tl pourrait alors se manifester dans ces régions, par la diminution de l'assimilation du CO_2 chez le maïs par exemple. Si la production de biomasse n'est pas atteinte par de telles concentrations en Tl, par contre la qualité de la récolte pourrait être affectée. En effet, les graines de colza produites dans de telles régions pourraient constituer un danger pour la chaîne alimentaire, à cause des teneurs élevées des tourteaux.

Ce travail a contribué à préciser certains aspects techniques de la gestion des risques (figure A). Il a défini des zones à risque (bordure du Morvan et des Cévennes) et des pratiques agricoles à risque (culture de colza et de chou sur des sols contenant beaucoup de Tl). Nous pouvons proposer trois tests pour caractériser le risque : extraction chimique sur le sol, qui renseigne sur la probabilité de transfert, (Tl échangeable à KNO_3 ou NH_4NO_3 pour le maïs et Tl extractible par l'acide oxalique et à l'oxalate à l'obscurité pour le colza), mesure de l'absorption nette de CO_2 par la plante, informant sur l'état physiologique du végétal, et la

détermination du Tl dans le végétal, indiquant l'éventualité d'une contamination de la chaîne alimentaire. Ces connaissances restent bien entendu à compléter. Il serait en particulier intéressant d'obtenir un référentiel représentatif du territoire français, d'un point de vue pédogéologique, agricole et industriel. Les apports de Tl par certaines pratiques agricoles sont à étudier dans l'avenir : les engrais (surtout phosphatés), le fumier provenant de zones à fortes concentrations en Tl dans les sols, les pesticides contenant des éléments souvent associés au Tl (As, Cu, Hg, Zn, Mn...). L'influence des itinéraires techniques sur la qualité des récoltes est à rechercher, en particulier celles de la compaction ou de la dessiccation du sol qui ont un effet sur la mobilité du K. Des études de l'état de contamination en Tl de la chaîne alimentaire seraient aussi nécessaires sur les sites à fortes concentrations en Tl dans les sols. En particulier les concentrations en Tl des tourteaux de colza, de la viande ou du lait devraient être mesurées.

Notre travail sur le Tl dans le système sol-plante a contribué à apporter un éclairage sur le cycle biogéochimique du Tl dans les agrosystèmes. Les autres composantes du cycle, biotiques et abiotiques, ont été peu étudiées par la communauté scientifique, ainsi que les interactions entre elles. Le comportement du Tl dans les eaux (concentration et spéciation dans les eaux de drainage, d'infiltration et de lixiviation), dans l'air (concentration et spéciation dans les retombées atmosphériques, absorption foliaire, rôle de l'érosion) et l'interaction du Tl avec les êtres vivants (micro-organismes, alimentation et assimilation par le bétail, toxicologie chronique) sont, au même titre que le système sol-plante, des sous-ensembles qu'il serait judicieux d'explorer, puis d'assembler en les intégrant dans le cycle complet. La collaboration des agronomes avec les spécialistes d'autres disciplines (hydrogéologie, pédologie, chimie, physiologie végétale, nutrition, science vétérinaire, toxicologie, microbiologie...) pourrait donc contribuer à améliorer la connaissance du cycle global du Tl dans l'agrosystème, à l'image de celle du cycle d'autres éléments en traces, comme le Cd.

LE THALLIUM DANS LE SYSTEME SOL-PLANTE

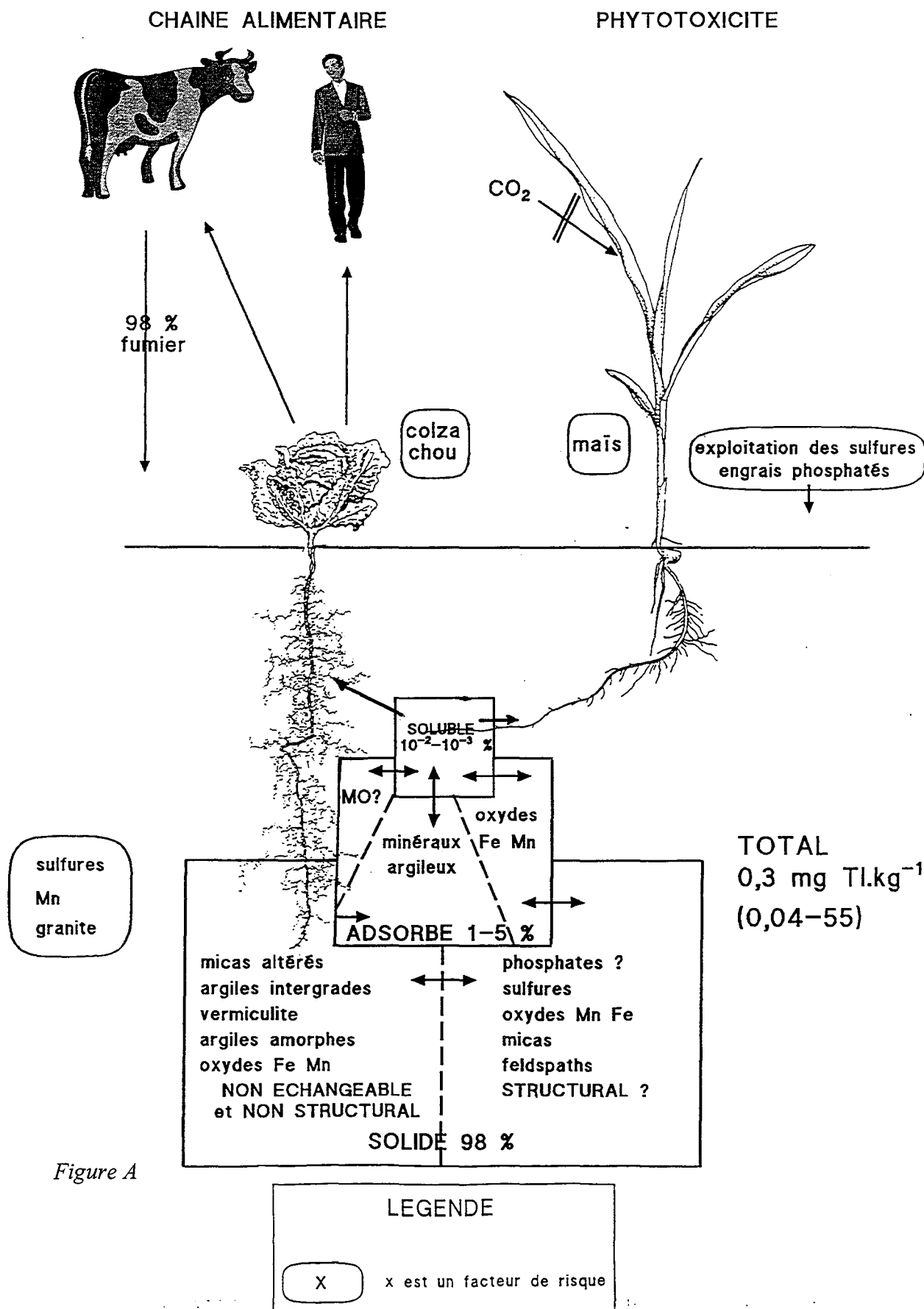


Figure A

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADRIANO D.C., (1986). Trace elements in the terrestrial environment. *Springer-Verlag*, New-York, Etats-Unis.
- AL-ATTAR A.F., MARTIN M.H., & NICKLESS G., (1988). Uptake and toxicity of cadmium, mercury and thallium to *Lolium perenne* seedlings. *Chemosphere*, **17**, 6, 1219-1225.
- ALLOWAY B.J., (1995). Soil processes and the behaviour of metals. in ALLOWAY B.J., (ed.), Heavy metals in soils, second edition. *Blackie Academic & Professional*, London, Royaume-Uni, 11-37.
- ALLUS M.A., MARTIN M.H., & NICKLESS G., (1987). Comparative toxicity of thallium to two plant species. *Chemosphere*, **16**, 4, 929-932.
- ANONYME, (1989). Hair-raising. *New Sci.*, **28 January**, 1649, 28.
- BAIZE D., (1991). Sols et formations superficielles sur calcaires durs dans le sud-est du Bassin Parisien. *Sci. Sol*, **29**, 4, 265-287.
- BAIZE D., (1994). Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français. *Courrier de l'Environnement de l'INRA*, **22**, 37-46.
- BAIZE D., (1996). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. Programme ASPITET. *INRA Editions*, Paris (sous presse).
- BAIZE D., & CHRETIEN J., (1994). Les couvertures pédologiques de la plate-forme sinémurienne en Bourgogne. *Etude et Gestion des Sols*, **2**, 7-27.
- BAMBAUER H.U., & SCHÄFER H., (1984). Des Mineralbestand eines Thalliumhaltigen Reingasstaubes aus der Zementproduktion, *Fortschr. Miner.*, **62**, 1, 33-50.
- BARBER S.A., (1984). Soil nutrient bioavailability, a mechanistic approach. *John Wiley & sons*, New York, Etats-Unis.
- BAZZAZ F.A., CARLSON R.W., & ROLFE G.L., (1974). The effect of heavy metals on plants : Part I : inhibition of gas exchange in sunflower by Pb, Cd, Ni and Tl. *Environ. Pollut.*, **7**, 241-246.
- BECKETT P.H.T., (1989). The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. *Advan. Soil Sci.*, **9**, 146-176.
- BGA (Bundesgesundheitsamt), (1990). Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln. *Bundesgesundheitsblatt*, 224.
- BJÖRKMAN O., & DEMMING B., (1987). Photon yield of O₂ evolution and chlorophyll fluorescence characteristics at 77 K among vascular plants of diverse origins. *Planta*, **170**, 489-504.

- BOLHAR-NORDENKAMPF H.R., ÖQUIST G., (1993). Chlorophyll fluorescence as a tool in photosynthesis research. *in* HALL D.O., SCURLOCK M.O., BOLHAR-NORDENKAMPF H.R., LEEGOOD R.C., & LONG S.P., (eds.), *Photosynthesis and Production in a changing environment : a field and a laboratory manual*, Chapman & Hall, London, Royaume-Uni, 193-206.
- BRÜMMER G.W., GERTH J., & HERMS U., (1986). Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanz. Bodenk.*, **149**, 382-398.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, (1991). *Interim Canadian Environmental Quality Criteria for Environmental Sites*. Winnipeg, Manitoba, sept. 1991.
- CARLSON R.W., BAZZAZ F.A., & ROLFE G.L., (1975). The Effect of heavy metals on plants, II. Net Photosynthesis and transpiration of whole corn and sunflower plants treated with Pb, Cd, Ni, and Tl. *Environ. Res.*, **10**, 113-120.
- CATALDO D.A., & WILDUNG R.E., (1978). Soil and plant factors influencing the accumulation of heavy metals by plants. *Environ. Health Perspect.*, **27**, 149-159.
- CHEAM V., LECHNER J., DESROSIERS R., SEKERKA I., LAWSON G. & MUDROCH A., (1995). Dissolved and total thallium in great lakes waters. *J. Great Lakes Res.*, **21**, 3, 384-394.
- CLIJSTERS H., & VAN ASSCHE F., (1985). FESPP-paper : inhibition of photosynthesis by heavy metals. *Photosynthesis research*, **7**, 31-40.
- COSTA G., (1992). Réponses physiologiques de *Lactuca sativa* (L.) et de *Lupinus albus* (L.) aux faibles concentrations en cadmium. *Thèse de Doctorat*, INPL Nancy.
- COX A.E., JOERN B.C., & ROTH C.B., (1996). Non exchangeable ammonium and potassium determination in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 114-120.
- CRÖSSMANN G., (1984). Thallium-eine neue Umweltkontaminante ? *Angew. Bot.*, **58**, 3-10.
- CRÖSSMANN G., (1990). Zur Mobilität und Akkumulation ausgewählter anorganischer und organischer Schadstoffe bei Pflanzen und Nutztieren. *VDI Berichte*, **837**, 799-813.
- CURRIE L.A., & HORWITZ W., (1994). IUPAC recommendations for defining and measuring detection and quantification limits. *Analysis Magazine*, **22**, 5, M24-M26.
- DAI-XING Z., & DING-NAN L., (1985). Chronic thallium poisoning in a rural area of Guizhou Province, China. *J. Environ. Health*, **48**, 1, 14-18.
- DIDIER V. (1991). Réhabilitation des sols pollués par des métaux : étude de la biodisponibilité du cadmium et de sa fixation en présence de composés minéraux. *Diplôme d'Etudes Aprofondies en Pédologie*, Université de Nancy I.

- DUCHAUFOR P., (1988). Pédologie. 2^e édition, *Masson*, Paris.
- EWERS U., (1988). Environmental exposure to thallium. *Sci. Total Envir.*, **71**, 285-292.
- EWITT E.J., (1966). Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition. Commonwealth Bureau of Horticulture and Plantation Crops, East Malling, Maidstone, Kent, CAB, Royaume-Uni.
- FAO-UNESCO, (1988). Soil map of the world. Revised Legend, Rome, Italie.
- FOYER C., (1993). Chlorophyll-a fluorescence as a probe for photosynthesis leaf metabolism and plant vitality in VARLET-GRAUCHER C., BONHOMME R., & SINOQUET H., (eds.), Crop structure and light microclimat, characterization and applications, *INRA*, Paris, 419-425.
- FURTMANN K., (1989). Sequentielle Extraktion von Thallium aus Boden. *Diplomarbeit*, Münster, Allemagne.
- 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, *GABl.* vom 29 September 1993, **30**, 1029-1036.
- GOMEZ A., MASSON P., & VIROL M.P. (1992a). Mise en solution et dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique en électrothermie du thallium : application à des échantillons d'aliments. *Colloque SA5*, Bordeaux, 21-22 mai.
- GOMEZ A., SOLDA P., LAMBROT C., WILBERT J., & JUSTE C., (1992b). 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. *Ministère de l'environnement*, Convention de recherche n°89-256.
- GOULAS C., (1992). Contribution à l'étude du cycle biogéochimique du thallium. *Diplôme d'Université de toxicologie et d'hygiène industrielle*, Université de Bordeaux II.
- GRIEPINK B., SAGER M., & TÖLG G., (1988). Determination of traces of thallium in various matrices. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 9, 1425-1436.
- GUISSE B., SRIVASTAVA A., & STRASSER R.J., (1995). The polyphasic rise of the chlorophyll a fluorescence (O-K-J-I-P) in heat stressed leaves. *Archs Sci. Genève*, **48**, 2, 147-160.
- GÜNTHER K., & UMLAND F., (1988). Speziesanalytik von Cadmium and Thallium in nativen Rapspflanzen (*Brassica napus*). *Fresen. Z. Anal. Chem.*, **331**, 302-309.

- 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 K.H., (1980). Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn and Rb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1519-1533.
- HINSINGER P., (1990). Action des racines sur la libération du potassium et l'altération de minéraux silicatés, incidences agronomiques. *Thèse de doctorat*, ENSAM, Montpellier.
- HIRNER A.V., (1992). Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **46**, 77-85.
- HOENIG M., & de KERSABIEC A.M., (1990). Atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique. *Masson*, Paris.
- HOENIG M., & AUBRUN-de KERSABIEC A.M., (1995). Comment assurer la qualité des résultats en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique ? *Editions C-Cube*, Paris.
- HOFFER G.F., AICHBERGER K., & HOCHMAIR U.S., (1990). Thalliumgehalte landwirtschaftlich genutzter Böden Oberösterreichs. *Bodenkultur*, **41**, 187-193.
- HOFFMANN G.G., SCHWEIGER P., & SCHOLL W., (1982). Aufnahme von Thallium durch landwirtschaftliche und gärtnerische Nutzpflanzen. *Landwirtsch. Forschung*, **35**, 1-2, 45-54.
- HUBER F., & KIRCHMANN H., (1978). Biomethylation of Tl(I) compounds. *Inorg. Chim. Acta*, **29**, L249-250.
- INRS (1993). Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. *Cahier de notes documentaires*, 153.
- INSKEEP W.P., & BLOOM P.R., (1985). Extinction coefficients of chlorophyll a and b in N,N-dimethylformamide and 80 % acetone. *Plant Physiol.*, **77**, 483-485.
- ISO/DIS 11074-1 (1993). projet de norme internationale sur les termes et les définitions relatifs à la protection et la pollution des sols.
- JARVIS S.C., (1984). The forms of occurrence of manganese in some acidic soils. *J. Soil Sci.*, **35**, 421-429.
- JEANROY E., (1982). Diagnostic des formes du fer dans les pédogénèses tempérées, évaluation par des réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mossbauer. *Thèse de Doctorat*, Université de Nancy.
- JONES K.C., LEPP N.W., & OBBARD J.P., (1990). Other metals and metalloids in ALLOWAY B.J., (ed.), Heavy metals in soils. *John Wiley & Sons Inc.*, New York, Etats-Unis, 26.

- JOVIC V., (1993). Thallium in rocks, soils and plants : past progress and future needs. *N. Jb. Miner. Abh.*, **166**, 1, 43-52.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., (1992). Trace elements in soils and plants. 2nd Edition, *CRC Press*, Boca Raton, Etats-Unis.
- KAPLAN D.I., ADRIANO D.C., & SAJWAN K.S., (1990). Thallium toxicity in bean. *J. Environ. Qual.*, **19**, 3, 359-365.
- KEDDY C., GREENE J.C., & BONNEL M.A., (1994). Examen des biotests effectués sur des organismes entiers pour l'évaluation de la qualité des sols, des sédiments et des eaux douces au Canada. Etude n°198, série scientifique. *Environnement Canada, Direction générale de la conservation des écosystèmes. Direction de l'évaluation et de l'interprétation*, Ottawa, Ontario, Canada.
- 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*.
- KRAUSE G.H., & WEIS E., (1984). Review : Chlorophyll fluorescence as a tool in plant physiology, II. Interpretation of fluorescence signals. *Photosynth. Res.*, **5**, 139-157.
- KRAUSE G.H., & WEIS E., (1991). Chlorophyll fluorescence and photosynthesis : the basics. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, **42**, 313-349.
- KRUPA Z., & BASZYNSKI T., (1995). Some aspects of heavy metals toxicity towards photosynthetic apparatus -direct and indirect effects on light and dark reactions-. *Acta Physiologiae Plantarum*, **17**, 2, 177-190.
- 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, Allemagne.
- LAGRIFFOUL A. (1995). Etude des relations doses-effets pour quelques biomarqueurs du stress et de la tolérance au Cadmium chez le maïs (*Zea mays* L.). *Diplôme d'Etudes Aprofondies de Toxicologie*, Université de Bordeaux I.
- LANDESANSTALT FÜR IMMISSIONSSCHUTZ, (1980). Umweltbelastung durch Thallium, Untersuchungen in der Umgebung der Dyckerhoff-Zementwerke AG in Lengerich sowie anderer Thalliumemittenten im Lande NW. *Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales und Minister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes NW*, Düsseldorf, Allemagne.

- LEHN H., (1986). Aufnahme und Verteilung von Thallium, Cadmium, Blei, und Zink in ausgewählten Nutzpflanzen. *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, Allemagne.
- LEHN H., & SCHOER J., (1985). Thallium transfer from soils to plants : relations between chemical forms and plant uptake in LEKKAS T.D., (eds.), Heavy metals in the Environment, Intern. Conf., Athens, vol. II, CEP Consultants Ltd, Edinburgh, Royaume-Uni, 286-288.
- LEHN H., & SCHOER J., (1987). Thallium-Transfer von Böden in Pflanzen. Korrelation zwischen chemischer Form und Pflanzenaufnahme. *Plant Soil*, **97**, 253-265.
- LEPP N.W., EDWARDS R., & JONES K.C., (1995). Other less abundant elements of potential environment significance in ALLOWAY B.J., (ed.), Heavy metals in soils, second edition, Blackie Academic & Professional, London, 306-352.
- LESTER J.N., (1987). Heavy metals in wastewater and sludge treatment process. Vol. 1 : Sources, Analysis and Legislation. CRC Press Inc., Boca-Raton, Etats-Unis.
- LICHTENTHALER H.K., (1988). In vivo chlorophyll fluorescence as a tool for stress detection in plants in LICHTENTHALER H.K., (ed.), Applications of chlorophyll fluorescence, Kluwer Academic Publishers, 129-142.
- LICHTENTHALER H.K., (1996). Vegetation stress : as an introduction to the stress concept in plants. *J. Plant Physiol.*, **148**, 4-14.
- LICHTENTHALER H.K., & RINDERLE U., (1988). The role of chlorophyll fluorescence in the detection of stress conditions in plants. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **19**, supp. 1, S29-S85.
- LOGAN P.G., (1985). Thallium uptake and transport in higher plants. *PhD thesis*, Department of Biology, Liverpool Polytechnic, Royaume-Uni.
- LOGAN P.G., LEPP N.W., & PHIPPS D.A., (1983). Thallium uptake by higher plants. *4th Conference on heavy metals in the environment*, 642-645.
- LOGAN P.G., LEPP N.W., & PHIPPS D.A., (1984). Potassium nutrition and thallium toxicity in higher plants. *VIIth Intern. Coll. for The optimization of plant nutrition, Montpellier, Proc.*, **2**, 345-350.
- LOUE A., (1993). Oligoéléments en agriculture. *SCPA Nathan*, Paris.
- 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, Allemagne.

- MAKRIDIS H., (1987). Wirkung des Thallium in Zementofenstäuben auf Wachstum und Thallium -Aufnahme mehrerer Kulturpflanzen zur Ermittlung von Thallium-Grenzwerten in Pflanzen und Böden. *Dissertation*, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der technischen Universität München, Allemagne.
- MAKRIDIS H., & AMBERGER A., (1989a). Wirkung steigender Thallium-Konzentrationen auf Stoffproduktion und Aufnahme von Thallium und anderen Mineralstoffen durch Buschbonen und Grünraps in Nährlösungsversuchen. *Landwirtsch. Forschung*, **42**, 4, 333-343.
- MAKRIDIS H., & AMBERGER A., (1989b). Thallium - Aufnahme aus Zementofenstäuben in Gefäßversuchen mit Grünraps, Buschbohnen, und Weidelgras. *Landwirtsch. Forschung*, **42**, 4, 324-332.
- MARION M, (1992). Le guide du rayon fruits et légumes, 1^o partie : les produits. *CTIFL*, Paris, France.
- MARSCHNER H., (1986). Mineral nutrition of higher plants. *Academic Press*, London, Royaume-Uni.
- MASSON P., GOMEZ A., & TREMEL A. (1996). Suitability of open system digestions for the determination of thallium in environmental samples. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **27**, 1-2, 109-118.
- MENGEL K., & KIRKBY E.A., (1982). Principles of Plant Nutrition. *International Potash Institute*, Bern, Suisse.
- MERIAN E., (1991). Metals and their compounds in the Environment, Occurrence, analysis and biological relevance. *VCH*, Weinheim, Allemagne.
- MEYER K., (1991). Etat actuel des recherches et sélection de résultats sur la charge en substances polluantes des sols. *Atlantis, Umweltberatung, Siedlungsplanung und Architektur AG*, Wallisellen, Liebefeld-Berne, Suisse.
- MICHIGAN DEPT. OF NATURAL RESOURCES, (1993a). *Act 307 type B cleanup criteria abd acceptable method detection limits for groundwater and soil*. Lansing, Mich., july 16.
- MICHIGAN DEPT. OF NATURAL RESOURCES, (1993b). *Generic remedial action plans using industrial site risk assessment cleanup criteria*. Lansing, Mich., sept. 23.
- MULKEY J.P., & OEHME F.W., (1993). A review of thallium toxicity. *Vet. Human Toxicol.*, **35**, 5, 445-453.
- NELLESSEN J.E., & FLETCHER J.S., (1993). Assessment of published literature on the uptake, accumulation, and translocation of heavy metals by vascular plants. *Chemosphere*, **27**, 9, 1669-1680.

- NICOLINI P., (1970). Gîtologie des concentrations minérales stratiformes. *Gauthier-Villars éditeur*, Paris, France.
- NRIAGU J.O., (1984). Changing metal cycles and human health. *Springer-Verlag*, Berlin, Allemagne.
- NRIAGU J.O., & PACYNA J.M., (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace elements. *Nature*, **333**, 6169, 134-139.
- OSOL (Ordonnance sur les polluants du sol), (1986). *Conseil fédéral suisse*, SR 814.12, **9 juin 1986**.
- PIELOW E., (1979). Umweltschäden durch Thallium in der Umgebung eines Zementwerkes. *Umwelt*, **5**, 394-396.
- PIEPER B., & AUSTENFELD F.A., (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.
- PLENET D., (1995). Fonctionnement des cultures de maïs sous contrainte azotée, détermination d'un indice de nutrition. *Thèse de Doctorat*, INPL, Nancy.
- PRÜESS A., (1992). Vorsorgewerte und Prüfwerte für mobile und mobilisierbare, potentiell ökotoxische Spurenelemente in Böden. *Verlag Ulrich E. GRAUER*, Wendlingen, Allemagne.
- QUEMENER J., (1988). Commentaires sur l'extraction du potassium des sols par le tétraphénylborate de sodium. in GACHON L., (ed.), Phosphore et potassium dans les relations sol-plante : conséquences sur la fertilisation, *INRA*, Paris, 133-164.
- 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, Allemagne.
- RIDLEY W.P., DIZIKES L.J., & WOOD J.M., (1977). Biomethylation of toxic elements in the environment. *Science*, **197**, 4301, 329-332.
- ROBERT M., GUYOT J., & HERVIO M., (1988). Minéralogie des sols et dynamique du potassium. in GACHON L., (ed.), Phosphore et potassium dans les relations sol-plante : conséquences sur la fertilisation, *INRA*, Paris, 13-32.
- De RUCK A., (1989). Bepaling van Thallium in Milieumonsters. *Thèse de Doctorat*. Rijksuniversiteit Gent, Instituut voor Nucleaire Wetenschappen, Gent, Belgique.
- RUIZ L., (1992). Mobilisation du phosphore des apatites dans la rhizosphère : rôle de l'excrétion de protons par les racines. *Thèse de Doctorat*, Université de Montpellier II.

- RYAN J.A., (1995). Issues involved in evaluation of risk from contaminated soil. *Conférence internationale sur la biogéochimie des éléments traces*, communication orale, Paris, mai 1995.
- SAGER M., (1986). Spurenanalytik des Thalliums. *Georg Thieme Verlag*, Stuttgart, Allemagne.
- SALISBURY F.B., & ROSS C.W., (1992). Plant physiology. 4th edition, *Wadworth Publishing Company*, Belmont, Etats-Unis.
- SCHOER J., (1984). Thallium. in HUTZINGER O., (ed.), The Handbook of environmental chemistry, Vol. 3, part C : Anthropogenic compounds. *Springer Verlag*, Berlin, Allemagne, 143-214.
- SCHOER J., & NAGEL U., (1980). Thallium in Pflanzen und Böden. *Naturwissenschaften*, **67**, 261-262.
- SCHREIBER U., (1983). Technical review : chlorophyll fluorescence yield changes as a tool in plant physiology : I. The measuring system. *Photosynth. Res.*, **4**, 361-373.
- SEEGER R., & GROSS M., (1981). Thallium in höheren Pilzen, *Z. Lebensmittel. Untersuch. Fors.*, **173**, 9-15.
- SHAW D.M., (1952). The geochemistry of Thallium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 118-154.
- SHERLOCK J.C., & SMART G.A., (1986). Thallium in foods and the diet. *Food Addit. Contam.*, **3-4**, 363-370.
- SMITH I.O., & CARSON B.L., (1977). Trace elements in the environment, vol 1, Thallium. *Ann Arbor science Publ. Inc.*, Ann Arbor, Etats-Unis.
- SMITH S., KWAN K.H.M., & MANNINGS S., (1991). Bioavailability and accumulated forms of trace metals in plants. in MERIAN E., & HAERDI W., (eds.), Metal Compounds in Environment and Life, *Science and Technology Letters*, Northwood, Royaume-Uni, **4**, 127-135.
- SOBOTT R.J.G., (1993). Environmental aspects of thallium. *N. Jb. Miner. Abh.*, **166**, 1 77-81.
- STEFFENS (1990). The heavy metal-binding peptides of plants. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, **41**, 55-575.
- STIBOROVA M., HROMADKOVA R., & LEBLOVA S., (1986). Effect of ions of heavy metals on the photosynthetic characteristics of maize (*Zea mays*). *Biologia (Bratislava)*, **41**, 12, 1221-1228.
- STRASSER R.J., SRIVASTAVA A., & GOVINDJEE, (1995). Polyphasic chlorophyll a fluorescence transient in plants and cyanobacteria. *Photochem. Photobiol.*, **61**, 1, 32-42.

- TESSIER D., (1994). Genèse et organisation des argiles des sols : du feuillet à la particule. *Journées de formation Jeunes Chercheurs*, département de Science du Sol : le sol interface physique dans les écosystèmes : constitution, organisation, transferts de masse et d'énergie. Toulouse, 14-18 Novembre 1994. *INRA*, Paris.
- VAN ASSCHE F., & CLIJSTERS H., (1986). Inhibition of photosynthesis in *Phaseolus vulgaris* by treatment with toxic concentrations of zinc : effect on Ribulose-1,5-biphosphate Carboxylase/oxygenase. *J. Plant Physiol.*, **125**, 355-360.
- VAN KOOTEN O., & SNEL J.F.H., (1990). The use of chlorophyll fluorescence nomenclature in plant stress physiology. *Photosynth. Res.*, **25**, 147-150.
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure), (1992). Maximale Immissions-Werte für Thallium zum Schutz des landwirtschaftlichen Nutztiere. *VDI-Richtlinien 2310*, Blatt **29**.
- VEDY J.C., & CLEMENT J.P., (1994). Atteintes et protection qualitatives des sols suisses. *Etude et Gestion des sols*, **1**, 35-43.
- VIROL M.P., (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.
- WAGNER (1993). Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. *Advan. Agron.*, **51**, 173-205.
- WALK H., (1982). Die Gehalte der Schwermetalle Cd, Tl, Pb, Bi und weiterer Spurenelemente in natürlichen Böden und ihren Ausgangsgesteinen Südwestdeutschlands. *Dissertation*, Fakultät für Bio- und Geowissenschaften, Universität (TH) Fridericiana, Karlsruhe, Allemagne.
- WANG F.L., YU T.R., HUANG P.M., KRISHNAMURTI G.S.R., LI S.X., & FAIRHURST D., (1996). Competitive adsorption of potassium and calcium on manganese oxide as studied with two ion-selective electrodes. *Z. Pflanz. Bodenk.*, **159**, 93-99.
- 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 u. Standortslehre, Allemagne.
- WOOLHOUSE H.W., (1983). Toxicity and tolerance in the responses of plants to metals in LANGE O.L., NOBEL P.S., OSMOND C.C.B., & ZIEGLER H., (eds.), Encyclopedia of plant physiology, 12C : Physiological plant ecology, *Springer Verlag*, Berlin, Allemagne, 215-220.

- WYSTRCIL H.G., (1984). Untersuchungen über die Wirkung von Thallium auf die Primärprozesse der Photosynthese grüner Pflanzen. *Dissertation*, Institut für Landeskultur und Pflanzenökologie der Universität Hohenheim, Allemagne.
- ZARTNER-NYILAS G., (1987). Thallium. *Bund-Länder-Arbeitskreis Umweltchemikalien*, Baden-Württemberg, Karlsruhe, Allemagne.
- ZARTNER-NYILAS G., VALENTIN H., SCHALLER K.H., & SCHIELE R., (1983). Thallium-ökologische, umwelt- medizinische und industrielle Bedeutung. Agrar- und Umweltforschung in Baden-Württemberg, Band 3, *Verlag Eugen Ulmer*, Stuttgart, Allemagne.
- ZITKO V., (1975). Toxicity and pollution potential of Thallium. *Sci. Total Envir.*, **4**, 185-192.
- ZYKA V., (1970). Thallium in plants from Alsar. *Sb. Geol. Ved. Technol. Geochem.*, **10**, 91-95.

ANNEXES

ANNEXE 1 : CORRESPONDANCE ENTRE LES NOMS VULGAIRES DES PLANTES
ET LES NOMS LATINS

Blé	<i>Triticum aestivum</i> L.
Brocoli	<i>Brassica oleracea</i> L.
Camomille	<i>Anthemis nobilis</i> L.
Carotte	<i>Daucus carota</i> L.
Céleri	<i>Apium graveolens</i> L.
Chou chinois	<i>Brassica pekinensis</i> L.
Chou de Bruxelles	<i>Brassica oleracea</i> L.
Chou fleur	<i>Brassica oleracea</i> L.
Chou frisé	<i>Brassica oleracea</i> L.
Chou pommé	<i>Brassica oleracea</i> L.
Chou rave	<i>Brassica oleracea</i> L.
Chou rouge	<i>Brassica oleracea</i> L.
Chou vert	<i>Brassica oleracea</i> L.
Colza	<i>Brassica napus</i> L.
Concombre	<i>Cucumis sativus</i> L.
Cresson	<i>Nasturtium officinale</i> L.
Endive	<i>Cichorium endivia</i> L.
Epinard	<i>Spinacia oleracea</i> L.
Haricot	<i>Phaseolus vulgaris</i> L.
Laitue	<i>Lactuca sativa</i> L.
Maïs	<i>Zea mays</i> L.
Moutarde blanche	<i>Sinapsis alba</i> L.
Navet	<i>Brassica rapa</i> L.
Oignon	<i>Allium cepa</i> L.
Orge	<i>Hordeum vulgare</i> L.
Persil	<i>Petroselinum hortense</i> L.
Poireau	<i>Allium porum</i> L.
Pois	<i>Pisum sativum</i> L.
Pomme de terre	<i>Solanum tuberosum</i> L.
Radis	<i>Raphanus sativus</i> L.
Riz	<i>Oriza sativa</i> L.
Salsifis	<i>Tragopogon sativus</i> L.
Scarole	<i>Lactuca scariola</i> L.
Soja	<i>Glycine max</i> L.
Tomate	<i>Lycopersicon esculentum</i> L.
Tournesol	<i>Helianthus annuus</i> L.

ANNEXE 2 : INFORMATIONS CONCERNANT LES SOLS COLLECTES DANS LA
PARTIE I

ZONES RURALES

DEP.	COMMUNE	REFERENCE	ROCHE MERE	Tl (mg.kg ⁻¹)
01		M. Picaud ITCF Confrançon 01310' parcelle PK		0,37
02	Erlan	INRA Arras C0201		0,25
10	Luyères	ITCF Troyes	tuffe	0,17
10	Luyères	ITCF Troyes	tuffe	0,17
10	Luyères	ITCF Troyes	tuffe	0,13
10	Feuges	ITCF Troyes	craie	0,05
10	Feuges	ITCF Troyes	craie	0,18
11	Gruissan	INRA Arras C1101	sable dunaire	0,12
12	La Cresse	INRA Arras C1201	calcaire dolomitique	0,29
12	St Georges de P.	INRA Arras C1202	calcaire	0,53
12	Curan	INRA Arras C1203		0,39
12		ITCF Albi 680343		0,36
14	Rots	ITCF Bayeux	calcaire	0,28
14	Rots	ITCF Bayeux	calcaire	0,21
14	Rots	ITCF Bayeux	calcaire	0,15

14	Rots	ITCF Bayeux	calcaire	0,20
16		URA CNRS 197 C. Latouche		0,28
17	Loiré les Marais	INRA Arras C1701	sédiments récents	0,48
17	Dampierre sur Mer	INRA Arras C1702	calcaire	0,33
17	Médis	INRA Arras C1703	marno-calcaire	0,19
17	Pont l'Abbé d'Arnoult	INRA Arras C1704	sables argileux	0,18
21	Auxonne	INRA Arras C2104	sables basses terrasses	0,24
21	Soirans	INRA Arras C2105	limons anciens	0,23
21	Chamboeuf	INRA Arras C2106	calcaire	1,57
21	Vitteaux	INRA Arras C2107	marne	1,45
21	Dampierre en M.	INRA Arras C2108	calcaire	1,55
21	Thostes	INRA Arras C2109	calcaire	11,00
21	Forléans	INRA Arras C2110	altérites calcaire dur	3,71
21	Ste Sabine	INRA Arras C2111	calcaire dur	21,56
21	Rouvray	INRA Arras C2112	gneiss	0,26
21	La Roche en Brénil	INRA Arras C2113	granite	1,70
21	Molinot	INRA Arras C2114	roche métamorphique	1,00
21	Izier	INRA Arras C2101	cailloutis calcaire	0,39
21	Pluvet	INRA Arras C2102	cailloutis calcaire	0,59
21	Les Maillys	INRA Arras C2103	alluvions argileuses récentes	1,57

24	Issigeac	ITCF Bergerac J. Ravail		0,70
24	Coulaures	ITCF Bergerac J. Ravail		1,71
24		URA CNRS 197 C. Latouche		0,13
26		ITCF Etoile 94001		0,13
26		ITCF Etoile 94004		0,12
26		ITCF Etoile 94004'		0,04
26		ITCF Etoile 94007		0,28
26		ITCF Etoile 94010		0,25
26		ITCF Etoile 94013		0,17
26		ITCF Etoile 94016		0,27
26		ITCF Etoile 94019		0,24
26		ITCF Etoile 94022		0,18
26		ITCF Etoile 94025		0,18
29		INRA Bordeaux A. Gomez sol 1		0,38
29		INRA Bordeaux A. Gomez		0,35
29		INRA Bordeaux A. Gomez sol 1-2		0,33
29		INRA Bordeaux A. Gomez sol 5		0,15
29		INRA Bordeaux A. Gomez sol 5		0,34
29		INRA Bordeaux A. Gomez sol 8		0,19
29		INRA Bordeaux A. Gomez sol 8		0,30

29		INRA Bordeaux A. Gomez sol 9		0,27
29		INRA Bordeaux A. Gomez sol 9		0,38
29	St Pol de Léon	INRA Arras C2901	loess	0,18
29	St Goazec	INRA Arras C2903	schistes	0,30
29	Plomelin	INRA Arras C2902	granite	0,38
29	Quimper	INRA Arras C2904	kersantite	0,32
29	Gouezec	INRA Orléans J.M. Rivière OQS 1988	grès psammitique	0,20
31		URA CNRS 197 C. Latouche		0,21
32		URA CNRS 197 C. Latouche		0,10
33	Espiet	INRA Bordeaux A. Tremel sol E (II)	calcaire	0,46
33	Espiet (Sérigeau)	INRA Bordeaux A. Tremel n°7 ; 16/12/93	calcaire	0,42
33		URA CNRS 197 C. Latouche		0,48
33		URA CNRS 197 C. Latouche		0,50
33		URA CNRS 197 C. Latouche		0,24
33		URA CNRS 197 C. Latouche		0,48
33		URA CNRS 197 C. Latouche		0,12
33	Gomac	INRA Arras C3301		0,53
34	Roujon	INRA Arras C3401	terrasse alluviale	0,56
34	Marsillargue	INRA Arras C3402	alluvions palustres	0,73
35	Le Rheu	INRA Arras C3501	loess	0,22

36	Méobecq	INRA Arras C3603	sable, grès, argile	0,16
36	Levrouy	INRA Arras C3604	argile, limon	0,52
36	Ecucillé	INRA Arras C3605	limon	0,23
36	St Denis de T.	INRA Arras C3606	limon, sable, mica	0,88
36	Nohant Vicq	INRA Arras C3601	argile et marne	1,30
36	Montierchaume	INRA Arras C3602	limons, argiles	0,60
37	Nouzilly	INRA Arras C3701	limon	0,22
40	Hagetmau	INRA Orléans D. Arrouays Hagetmau 5, 1989	limon de terrasse	0,22
40	Salferino	INRA Arras C4002	sable	0,04
40	St Cricq Chalosse	INRA Arras C4001		0,20
40	Cazere	INRA Orléans D. Arrouays cazeres 2, 1989	limon	0,07
40		URA CNRS 197 C. Latouche		0,25
44	Derval	INRA Orléans D. Baize OQS, 1991	schistes	0,16
44	Guérande	INRA Bordeaux A. Tremel	granite	0,27
45	Montargis	INRA Arras C4501		1,54
47	St Antoine Ficalba	ITCF Bergerac J. Ravail		0,49
47	St Antoine Ficalba	ITCF Bergerac J. Ravail		0,42
47		URA CNRS 197 C. Latouche		0,27
47		URA CNRS 197 C. Latouche		0,04
51	Fagnières	INRA Arras C5101	craie	0,22

51	Janvilliers	INRA Arras C5102	limon éolien	0,38
52	La Ferté sur Aube	ITCF Troyes		0,33
53	Averton	INRA Arras C5303	grès	0,13
53	St Aubin du Désert	INRA Arras C5301	schistes	0,27
53	Courcité	INRA Arras C5302	granite	0,33
55	St Hilaire en Woevre	INRA Orléans D. Baize OQS refusé, 1989	argiles calcaires	0,26
56	Bignan	ITCF Bignan n°1		0,56
56	Bignan	ITCF Bignan n°2		0,26
56	Bignan	ITCF Bignan n°3		0,11
56	Bignan	ITCF Bignan n°4		0,28
56	Bignan	ITCF Bignan n°5		0,46
56	Bignan	ITCF Bignan n°6		0,33
57	Villers-Stoncourt	INRA Orléans D. Baize & A. Bruand Solar, 1986	marnes versicolores	0,62
58	Thianges	INRA Orléans D. Baize & A. Bruand Solar	marnes irisées	0,53
59		INRA Arras C5901		0,24
59		INRA Arras C5902		0,16
59		INRA Arras C5903		0,20
62	Neuville St Vaast	ITCF Estrées-Mons		0,14
62	Neuville St Vaast	ITCF Estrées-Mons		0,30
62	Neuville St Vaast	ITCF Estrées-Mons		0,28

62	Neuville St Vaast	ITCF Estrées-Mons		0,20
62	St Laurent Blangy	ITCF Estrées-Mons		0,13
62	St Laurent Blangy	ITCF Estrées-Mons		0,29
62	St Laurent Blangy	ITCF Estrées-Mons		0,34
62	St Laurent Blangy	ITCF Estrées-Mons		0,14
62	St Laurent Blangy	ITCF Estrées-Mons		0,17
62	St Laurent Blangy	ITCF Estrées-Mons		0,23
62	St Laurent Blangy	ITCF Estrées-Mons		0,22
62	St Laurent Blangy	ITCF Estrées-Mons		0,25
62	Fresne les M.	INRA Arras C6201	alluvions fluviales tourbeuses	0,20
62	Campagne les H.	INRA Arras C6202	loess	0,09
63	St Genès C.	INRA Arras C6303	granite	0,54
63	Clermont F.	INRA Arras C6302	marne à cypris	1,02
63	Clermont F.	INRA Arras C6301	marne à cypris	0,73
65	Rabastens	INRA Arras C6501		0,18
68	Mittelwihr	INRA Arras C6801	calcaire dur	0,49
	Aspach Le Bas	INRA Arras C6802	loess	0,20
71	Champsigny	INRA Arras C7101	grès	0,81
71	Dracy St Loup	INRA Arras C7102	schiste	0,32
80	Hancourt	ITCF Estrées-Mons		0,20

80	Hancourt	ITCF Estrées-Mons		0,27
80	Hancourt	ITCF Estrées-Mons		0,29
80	Hancourt	ITCF Estrées-Mons		0,38
80	Vraignes en V.	ITCF Estrées-Mons		0,19
80	Vraignes en V.	ITCF Estrées-Mons		0,19
80	Vraignes en V.	ITCF Estrées-Mons		0,29
80	Vraignes en V.	ITCF Estrées-Mons		0,25
80	Belloy en Santerre	ITCF Estrées-Mons		0,10
80	Belloy en Santerre	ITCF Estrées-Mons		0,28
80	Belloy en Santerre	ITCF Estrées-Mons		0,25
80	Belloy en Santerre	ITCF Estrées-Mons		0,14
80	Lincheux	ITCF Estrées-Mons		0,22
80	Lincheux	ITCF Estrées-Mons		0,33
80	Lincheux	ITCF Estrées-Mons		0,26
80	Lincheux	ITCF Estrées-Mons		0,25
80	Andainville	ITCF Estrées-Mons		0,04
80	Andainville	ITCF Estrées-Mons		0,28
80	Andainville	ITCF Estrées-Mons		0,31
80	Andainville	ITCF Estrées-Mons		0,24
80	Cucq	INRA Arras C8001	sable marin	0,04

81		ITCF Albi 680342		0,23
82		URA CNRS 197 C. Latouche		0,27
82		URA CNRS 197 C. Latouche		0,13
84	Caumont	INRA Arras C8405	alluvions grossières	0,12
84		INRA Arras C8404		0,31
84	Chateauneuf du P.	INRA Arras C8406	alluvions caillouteuses anciennes	0,27
84	Chateauneuf du P.	INRA Arras C8407	molasses, alluvions anciennes	0,15
84	Chateauneuf du P.	INRA Arras C8408	alluvions	0,43
84	Cabrières d'Avignon	INRA Arras C8409	calcaire dur	0,13
84	Lagnes	INRA Arras C84010	calcaire dur	0,11
84	Robion	INRA Arras C8411	molasses	0,05
84	Le Thor	INRA Arras C8412	alluvions	0,32
84	Le Thor	INRA Arras C8413	alluvions	0,25
84	Les Vignères	INRA Arras C8414	alluvions	0,40
84	Venasque	INRA Arras C8415	grès et molasses	0,28
84	Courthézon	INRA Arras C8401	molasse gréseuse et sableuse	0,11
84	Bédarrides	INRA Arras C8402	alluvions	0,35
84	Bédarrides	INRA Arras C8403	alluvions	0,13
86	Cisse sur A.	ITCF Rouillé		0,86
86	Maisoncelle	ITCF Rouillé		0,38

86	Anglier	INRA Arras CC8601	sable, argile	0,12
86	St Jean de Sauve	INRA Arras C8602	argile, limon, calcaire	0,45
86	La Roche Posay	INRA Arras C8603	argile, limon, calcaire	0,57
88		INRA Arras C8801		0,23
88		INRA Arras C8802		0,43
89	Chambrue	INRA Orléans H. Gaillard & D. Baize H 130	granite	0,95
89	Magny	INRA Orléans H. Gaillard & D. Baize	calcaire récifal	0,63
89	Sommecaise	INRA Orléans D. Baize Aspitet 1FA	limon des plateaux	0,20
89	Cheu	INRA Orléans D. Baize Cheu 1		0,15
89		INRA Orléans H. Gaillard Aspitet TN2	calcaire	47
89		INRA Orléans H. Gaillard Aspitet TN4	calcaire	55
89		INRA Orléans D. Baize Aspitet RKS	marnes	1,40
89		INRA Orléans D. Baize Aspitet LDG 1C	limons des plateaux	0,23
89	Vault de Lugny	INRA Orléans D. Baize carto Avallon	calcaire dur	17,83
89	Laduz	INRA Orléans D. Baize carto Joigny	calcaire	0,16
89	Dubloc	INRA Orléans D. Baize Aspitet	argiles	1,44
89	Courson	INRA Orléans D. Baize Aspitet	marnes	0,54
89	Taingy	INRA Orléans H. Gaillard Aspitet	marnes	0,24
89	Nitry	INRA Orléans D. Baize Aspitet	calcaire	0,75
89	Grimault	INRA Orléans D. Baize Aspitet	calcaire	0,82

89	Courtenay	INRA Orléans D. Baize Aspitet	calcaire	0,38
89	Bierry	INRA Orléans D. Baize Aspitet	argiles	1,10
89		INRA Orléans D. Baize S41	calcaire	33,7
89	Demay	INRA Orléans D. Baize Aspitet	calcaire	51,1
89	Loiches	INRA Orléans D. Baize Aspitet	calcaire	1,66
89	Précy Le Moutt	INRA Orléans D. Baize Aspitet	calcaire	7,42
89	Chassigny	INRA Orléans D. Baize Aspitet	calcaire	7,00
89	Vellerot	INRA Orléans D. Baize Aspitet		4,33
89	Brécy	INRA Orléans D. Baize Aspitet	marnes	3,39
89	Chaponne	INRA Orléans D. Baize Aspitet	marnes	3,06

ZONES SEMI-RURALES

DEP.	COMMUNE	ACTIVITE	n	Tl (mg.kg ⁻¹)
03	Créchy	cimenterie	3	0,77-0,92
11	Port La Nouvelle	cimenterie	3	0,21-0,44
13	La Malle Cabries	cimenterie	1	0,28
14	Ranville	cimenterie	4	0,32-0,84
21	Chenove	charbon	1	0,73
21	Dijon	charbon		0,53
21	Dijon	charbon		0,44
21	Dijon	charbon		0,33
30	Alès	aciérie	2	2,80-3,80
33	Belin-Beliet	métallurgie (Pb)	2	0,26-3,71
44	Paimboeuf	Pb	3	0,28-0,36
53	Néau	chaux et dolomies	2	0,17-0,18
57	St Avoild	cokerie	8	0,17-0,86
59	Seclin	épandage de sédiments de canaux	1	0,57
59	Auby (Les Ecluses)	métallurgie (non ferreux)	1	0,32
59	Auby (Traversin)	métallurgie (non ferreux)	1	0,28
62	Pont à Vendin	cimenterie	1	0,26
62	Evin M.	métallurgie (non ferreux)	1	0,45

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

ooo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur CLIJSTERS Hermann, Professeur, Université de Diepenbeek
(Belgique),**

Monsieur BAIZE Denis, Directeur de Recherches, INRA Ardon.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle TREMEL Anne

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Transfert du thallium du sol vers la plante. Caractérisation du risque
dans les agrosystèmes."**

en vue de l'obtention du titre de :

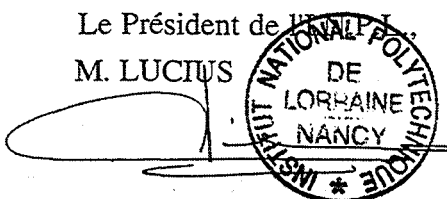
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"SCIENCES AGRONOMIQUES"**

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Fait à Vandoeuvre le, 4 Octobre 1996

Le Président de l'INPL
M. LUCIUS



Reproduction
Aquitaine Copie Service et Distribution
571,cours de la Liberation
33400 TALENCE
tel: 05.57.35.21.10
fax: 05.57.35.21.11

RESUME

Le thallium (Tl) est un métal trace toxique pour l'homme et qui peut contaminer la chaîne alimentaire. L'objectif de ce travail a été d'acquérir des connaissances sur la probabilité et les conséquences du transfert de Tl du sol vers la plante, afin de caractériser le risque dans les agrosystèmes.

Des échantillons d'horizons supérieurs de 244 sols agricoles (47 départements métropolitains) ont été analysés (concentrations en Tl et propriétés physiques et chimiques). La valeur médiane des teneurs en Tl est $0,29 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$ et le 1^o et le 9^o décile sont $0,13$ et $1,54 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$ respectivement. De fortes concentrations d'origine pédo-géochimique, jusqu'à $55 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$, ont été observées, dans des zones de contact entre un socle cristallin (Morvan, Cévennes) et la couverture sédimentaire (« aire des métallotectes »). Aucune pollution anthropique en Tl n'a pu être détectée parmi les 40 échantillons prélevés à proximité d'activités potentiellement contaminantes en Tl. La probabilité de constater une concentration élevée en Tl dans un sol augmenterait avec sa teneur en Mn, en argile et en limon, et si la roche mère contient des sulfures ou est granitique. L'étude de la spéciation du Tl de 5 sols, à concentration élevée en Tl d'origine pédo-géochimique, a été conduite par des extractions chimiques sélectives et l'étude des solutions de sol à l'aide de bougies poreuses placées dans des pots. Le Tl est en majorité (de l'ordre de 98 %) lié à la phase solide, quelques pour-cent sont adsorbés sur le complexe d'échange, et 10^{-5} - 10^{-4} est sous forme soluble. Il est associé aux oxydes de Mn (et peut être de Fe) cristallisés à courte distance dans 4 sols (3-23 %), et aux oxydes de Mn bien cristallisés dans le dernier sol (76 %). Il serait également présent dans l'espace interfoliaire des illites.

Des études au champ et en vases de végétation placés en serre ont montré la variabilité du prélèvement et de l'accumulation de Tl selon les espèces végétales et les organes. Le colza et, dans une moindre mesure, le navet et le chou accumulent le Tl en grande quantité dans les parties aériennes (jusqu'à $20 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$). Les autres espèces (carotte, haricot, aubergine, pomme de terre, ray-grass, blé...) absorbent le Tl dans des proportions moins élevées, et le stockent dans les racines. Les grains de céréales (blé, maïs) contiennent de faibles concentrations en Tl ($< 0,004 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$). Les graines de colza contiennent des teneurs élevées en Tl (jusqu'à $30 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$). Les fourrages à base de feuilles de *Brassicaceae* ou les aliments contenant des graines de colza pour le bétail et le chou pour l'homme constituent des intrants conséquents de Tl dans la chaîne alimentaire.

L'étude des concentrations en Tl des parties aériennes de maïs et de colza, cultivés en vases de végétation sur 5 sols, couplée à celle des caractéristiques des sols, nous a renseigné sur les facteurs liés au sol qui contrôlent le prélèvement de Tl. Le colza (coefficient de répartition parties aériennes-sol : 1-3) absorbe le Tl très rapidement par rapport au maïs (coefficient de répartition : 0,01-0,02). Les teneurs en Tl des parties aériennes de colza sont d'autant plus élevées que les argiles granulométriques, les oxydes de Mn cristallisés à courte distance et les minéraux argileux riches en potassium sont en quantités importantes. La concentration en Tl des parties aériennes de maïs est proportionnelle à la fraction de Tl échangeable.

Une culture hydroponique de maïs et de colza, avec des concentrations de $0,001 \text{ mg Tl.l}^{-1}$ à 1 mg Tl.l^{-1} , a montré qu'un des premiers effets du Tl sur la physiologie était la diminution de l'assimilation du CO_2 et la perturbation de l'équilibre entre les nutriments (les concentrations en P des racines et en K de la plante entière diminuent). Chez le maïs, ces phénomènes sont visibles dès $0,005 \text{ mg Tl.l}^{-1}$ en solution, soit $0,2 \text{ mg Tl.kg}^{-1} \text{ MS}$ dans les parties aériennes, concentration observable au champ. La biomasse, la densité de chlorophylle, la résistance stomatique et la fluorescence de la chlorophylle *a* sont perturbées pour des concentrations plus élevées.

En conclusion, le transfert du Tl du sol vers les plantes peut être important dans certaines régions (aire des métallotectes) et pour certaines espèces (colza). L'effet phytotoxique du Tl pourrait se manifester dans ces zones sur certaines espèces végétales (maïs), sans diminution de biomasse. La qualité des récoltes (tourteaux de graines de colza) pourrait être affectée et constituer un risque réel pour la chaîne alimentaire.

Mots-clés : élément trace, métal trace, concentration de fond, phytodisponibilité, chaîne alimentaire, phytotoxicité, photosynthèse, colza, maïs; *Brassica napus*, *Zea mays*, extractions sélectives, solution de sol, assimilation de CO_2 , fluorescence de la chlorophylle *a*.