

THÈSE

Présentée à

Université de Lille

École doctorale science de la matière, du rayonnement et de l'environnement

Faculté des Sciences et Technologies – Département Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique, Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

Par

Guillaume TROMMETTER

**Développements analytiques et d'échantillonneurs passifs
appliqués aux terres rares et platinoïdes – Application aux
systèmes aquatiques anthropisés.**

Soutenue le 10/12/2020 devant la commission d'examen :

Marina COQUERY	Directrice de Recherche, INRAE	Rapporteure
Jörg SCHÄFER	Professeur, Université de Bordeaux	Rapporteur
Martine LEERMAKERS	Professeure, Vrije Universiteit Brussel	Examinatrice
Baghdad OUDDANE	Professeur, Université de Lille	Président
Matthieu WAELES	Maître de Conférences, UBO	Examineur
Gabriel BILLON	Professeur, Université de Lille	Directeur
David DUMOULIN	Ingénieur de Recherche, Université de Lille	Encadrant

THÈSE

Présentée à

Université de Lille

École doctorale science de la matière, du rayonnement et de l'environnement

Faculté des Sciences et Technologies – Département Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique, Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

Par

Guillaume TROMMETTER

**Développements analytiques et d'échantillonneurs passifs
appliqués aux terres rares et platinoïdes – Application aux
systèmes aquatiques anthropisés.**

Soutenue le 10/12/2020 devant la commission d'examen :

Marina COQUERY	Directrice de Recherche, INRAE	Rapporteure
Jörg SCHÄFER	Professeur, Université de Bordeaux	Rapporteur
Martine LEERMAKERS	Professeure, Vrije Universiteit Brussel	Examinatrice
Baghdad OUDDANE	Professeur, Université de Lille	Président
Matthieu WAELES	Maître de Conférences, UBO	Examineur
Gabriel BILLON	Professeur, Université de Lille	Directeur
David DUMOULIN	Ingénieur de Recherche, Université de Lille	Encadrant

Développements analytiques et d'échantillonneurs passifs appliqués aux terres rares et platinoïdes - application aux systèmes aquatiques anthropisés.

Les écosystèmes aquatiques sont des systèmes fragiles, vitaux pour la biosphère et cependant soumis à de nombreuses pressions anthropiques, parfois importantes. Actuellement, des méthodes fiables permettent la quantification et l'étude du devenir des éléments traces métalliques (Pb, Zn, Cd, etc.) et bon nombre de micropolluants organiques dans les eaux et les sédiments. Pour d'autres éléments comme les terres rares ou les platinoïdes, de plus en plus utilisés par l'industrie, leur quantification demeure en revanche plus complexe, voire encore incertaine du fait de leurs très faibles concentrations. Leur quantification est pratiquement impossible sans l'utilisation de techniques de préconcentration ou le développement de méthodes analytiques spécifiques pour réduire les interférences spectrales liés à des interférents présents en forte concentration dans l'environnement. Ce travail de recherche a permis (i) de quantifier précisément ces éléments par spectrométrie de masse à plasma par couplage inductif combiné à l'utilisation d'une cellule de collision/réaction en choisissant judicieusement le gaz et son flux appliqué dans la cellule ; (ii) de préconcentrer *in situ* puis de déterminer des concentrations variant du pg L^{-1} au ng L^{-1} pour les éléments du groupe du platine, dans des zones impactées par les activités humaines (lessivages des routes, rejets de médicaments à base de Pt), en développant des techniques d'échantillonnage passif dites « Diffusive Gradients in thin films (DGTs) » basées sur l'utilisation de deux résines différentes, et (iii) de mieux comprendre comment certains de ces éléments peuvent servir de traceurs de rejets urbains notamment liés aux stations de traitement des eaux usées contenant des rejets domestiques et hospitaliers, en complément des traceurs habituellement utilisés. Pour ce faire, la Marque Rivière a servi de site pilote pour cette étude prospective au cours d'une période d'étiage. Ces études ont permis de déterminer les concentrations actuelles des terres rares et platinoïdes dans des milieux fortement impactés par les activités humaines rendant possible le suivi de leur évolution et l'évaluation de leur potentiel impact dans le futur.

Mots clés : Développement analytique, Echantillonneurs DGT, Terres rares, Platinoïdes, Impact anthropique

Analytical and passive samplers developments applied to rare earths and platinum group elements - application to anthropized aquatic systems.

Aquatic ecosystems are fragile systems, vital for the biosphere and yet subject to numerous, sometimes significant, anthropogenic pressures. Currently, reliable methods allow the quantification and study of the fate of metallic trace elements (Pb, Zn, Cd, etc.) and many organic micropollutants in water and sediments. For other elements such as rare earths or platinum group elements, which are increasingly used by industry, their quantification remains more complex and even uncertain due to their very low concentrations. Their quantification is practically impossible without the use of preconcentration techniques or the development of specific analytical methods to reduce the spectral interferences linked to interferences present in high concentrations in the environment. This research work has allowed (i) to quantify precisely these elements by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with the use of a collision/reaction cell by judiciously choosing the gas and its flow applied in the cell ; (ii) to preconcentrate *in situ* and then determine concentrations ranging from pg L^{-1} to ng L^{-1} for platinum group elements, in areas impacted by human activities (road leaching, Pt-based drug releases), by developing passive sampling techniques called "Diffusive Gradients in thin films (DGTs)" based on the use of two different resins, and (iii) to better understand how some of these elements can be used as tracers of urban discharges, particularly in connection with wastewater treatment plants containing domestic and hospital discharges, in addition to the tracers usually used. To this end, the Marque River served as a pilot site for this prospective study during a period of low water levels. These studies made it possible to determine the current concentrations of rare earths and platinum in environments heavily impacted by human activities, making it possible to monitor their evolution and evaluate their potential impact in the future.

Keywords: Analytical development, DGT samplers, Rare earths, Platinum group elements, Anthropogenic impact

Remerciements

Bien souvent, lorsque l'on annonce à ses amis ou à sa famille que l'on continue afin de poursuivre une thèse leur première réaction est assez semblable : « Tu n'en as pas marre de continuer tes études ». Ce à quoi je répondais : « Je ne le perçois pas comme une poursuite d'étude mais comme un CDD de 3 ans sur un sujet spécifique avec un rapport final à rendre ». Me voici (déjà) au bout de ses 3 années !

Je tiens tout d'abord à remercier le directeur du LASIRE (ex LASIR), le Dr. Hervé Vezin (DR), pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ma thèse au sein de son laboratoire. Ce fut un grand plaisir pour moi que de faire partie de cette structure. J'en profite également pour remercier le LASIRE, l'Université de Lille et le Contrat de Plan Etat Région (CPER) Climibio, financé par la Région Hauts-de-France et le Ministère de la Recherche, qui m'ont apporté les financements nécessaires pour le déroulement de ce travail.

Mes remerciements vont ensuite tout naturellement se diriger vers mon directeur de thèse, le Pr. Gabriel Billon. Tu me connais et tu sais que je serais capable d'écrire une thèse entière pour te remercier avec ma capacité de synthèse incroyable. Ces 3 années se sont extrêmement bien déroulées grâce ton écoute, ta gentillesse, ton humour (parfois taquin notamment sur mes habitudes alimentaires et ma maladresse légendaire mais on s'y habitue), ton efficacité de correction et tes commentaires/orientations toujours pertinentes. Quand quelqu'un me demande comment se déroule une thèse et comment choisir sa thèse je leur recommande souvent de prendre un sujet qui leur plaît (évidemment) mais aussi de voir si le feeling avec le directeur de thèse se passe bien lors d'entretien. C'était totalement le cas pour cette thèse ! Je remercie également chaleureusement mon co-directeur de thèse, le Dr. David Dumoulin. Un grand merci pour m'avoir formé aux différentes techniques d'analyses élémentaires et particulièrement à l'ICP-MS qui était un peu mon joujou au cours de cette thèse. Merci également pour ton implication sans faille dans ce projet avec de nombreuses discussions post-expériences pour interpréter les résultats, voir dans quel sens continuer. Et tout ça toujours dans la bonne humeur !

Je remercie également les collègues et notamment ceux avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger régulièrement au cours des pauses « déjeuner » dans la salle commune. Merci à Ludovic

Remerciements

Lesven pour ses conseils sur la confection des échantillonneurs DGT. Merci à Justine Criquet et Pierre Jean Superville pour les discussions autour de nos gamelles respectives sur des sujets divers et variés (vacances, sport, science, métropole lilloise, etc.) parfois conclues par la fameuse session de mots fléchés du 20 Minutes (avec une mention particulière au force 4 et à ceux à thème). Je remercie également Mélinda (partie du LASIRE pendant le cours de ma thèse mais toujours en lien avec le laboratoire) et Véronique pour leur bienveillance et leur aide précieuse lors de certaines manipulations.

Cet avant dernier paragraphe sera réservé aux doctorants du LASIRE sans qui cette expérience enrichissante qu'est la thèse aurait été moins savoureuse. Merci à Pratima, pour les quelques discussions que nous avons pu avoir ensemble et les quelques conseils que tu as pu me donner, toujours avec le sourire. Merci également à Camille en co-tutelle avec la Vrije universiteit Brussel, rencontrée lors de mon stage de M1 avec qui j'ai pu échanger sur les DGT (assez rarement mais ça a été un plaisir à chaque fois). Merci également à mes 2 collègues de bureau pendant plus d'un an : Henry, que j'ai souvent taquiné au cours de ma thèse (toujours amicalement mais ça je pense que tu le sais) et Junias, la force tranquille du bureau, toujours calme et souriant même quand certaines expériences étaient un peu délicates et même durant la rédaction de la thèse. A huge thanks to the PhD students with whom we went out: Alessandro, Lucie, Diksha, Balint, Akos, "Qiqi". It was always a pleasure to take a drink with you guys. Finalement, the last but not least, merci à Jérémy de m'avoir également supporté pendant un an (et ce n'est pas forcément évident). Portier officiel lorsque j'oubliais ma carte (assez régulièrement donc), compagnon de sortie avec l'association des doctorants (ADSL), compagnon de flemmardise de nourriture (lentilles/saucisses vs sandwich). Ça a été un réel plaisir de partager le bureau des doctorants en ta compagnie et je te souhaite bon courage pour la suite de ta thèse qui s'annonce enrichissante et excitante avec la mise en place de la station et de la sonde pour effectuer tes suivis haute fréquence (sur un spot qui ne sera sans doute pas paradisiaque).

Un grand merci enfin à mes amis rencontrés tout au cours de ma vie. Les amis du lycée avec qui j'effectuais la plupart de mes soirées du réveillon. Je ne les citerai pas tous mais un merci particulier à Messane alias mémère, fidèle compère depuis le lycée, pour nos skypes annuels ou semestriels selon nos motivations. Cela paraît peu mais ces heures de Skype ont toujours été incroyables. Merci également à Solène alias Soso et Alice avec qui j'ai plus eu l'occasion

Remerciements

de parler au cours de ma thèse qu'avec les autres et qui m'ont toujours apporté leur soutien. Merci également à mes amis de classe préparatoire pour nos retrouvailles de Noël. Comme avant, je ne citerai pas tout le monde mais je remercie particulièrement Alexandre (compagnon de jeux vidéo plus anniversaire au top à Copenhague) et Miléna alias Mimi (vacances en vélo dans la région d'Orange et souvent des sorties lors de mon retour sur Grenoble). Je remercie également mes deux très grandes amies d'école d'ingénieur Maud et Jeanne, pour les voyages organisés au cours de ma thèse qui me permettaient de récupérer un peu et les fous rires associés. Je n'oublie pas Matthieu et Paul avec qui j'ai passé beaucoup de week-end en compagnie de Maud (parfois week-end lillois, parfois week-end compiégnois). Et enfin, un immense merci à mes amis lillois : la team Léo/Lucia et tous les autres. Tant de week-ends passés ensemble, toujours un immense plaisir de parler avec vous et de vous voir. Je terminerai bien évidemment par remercier ma famille pour leur soutien et notamment mes parents sans qui cette expérience n'aurait pas été possible et n'aurait pas pu être conduite de la même façon. Un grand merci à eux de m'avoir poussé à être ce que je suis et pour leur relecture de certains articles afin de s'assurer de leurs qualités linguistiquement parlant.

Table des matières

Remerciements.....	4
Table des matières.....	7
Liste des figures	12
Liste des tableaux	14
Glossaire.....	16
Introduction générale	23
Chapitre 1. Terres rares : Généralités et devenir dans les environnements aquatiques	29
I. Généralités	29
I.1. Définition	29
I.2. Les terres rares dans la nature et leurs utilisations	30
I.3. Une source anthropique importante de gadolinium : les agents de contraste utilisés en IRM.	36
II. Les terres rares dans les environnements aquatiques.....	39
II.1. Influence de différents paramètres sur la spéciation et la distribution des terres rares	39
II.2. Etudes écotoxicologiques menées sur les terres rares, accumulation dans les organismes aquatiques et effets potentiels sur l'Homme	49
II.2.1. Ecotoxicité des terres rares : généralités et exemples variés	49
II.2.2. Accumulation dans les organismes aquatiques et potentiels effets sur l'Homme	52
II.3. Les terres rares traceurs géochimiques et d'activités humaines.....	53
Chapitre 2. Platinoïdes : Généralités et devenir dans les environnements aquatiques.....	59
I. Présentation générale.....	59
I.1. Propriétés.....	59
I.2. Abondance naturelle des platinoïdes dans la croûte terrestre	60
I.3. Etat du marché des platinoïdes et utilisations.....	60
II. Spéciation des platinoïdes dans l'environnement et plus particulièrement les environnements aquatiques.....	66
II.1. Origine et spéciation naturelle.....	66
II.2. Influence des activités humaines sur la spéciation des platinoïdes.....	72
II.3. Biodisponibilité et écotoxicité des platinoïdes	80
Chapitre 3. Sites d'étude, matériels & méthodes	85
I. Présentation des sites d'étude et élaboration des campagnes de prélèvements	85
I.1. La chaîne des lacs de Villeneuve-d'Ascq	85
I.2. La Marque Rivière	88
I.3. STEU de Villeneuve-d'Ascq et de Marquette-lez-Lille.....	92

Table des matières

I.3.1. STEU de Villeneuve-d'Ascq.....	92
I.3.2. STEU de Marquette-lez-Lille (Ovilléo)	92
II. Prélèvement et traitement des échantillons	93
II.1. Eaux de surface et eaux de STEU	93
II.2. Sédiments.....	94
III. Echantillonneurs passifs de type DGT	96
III.1. Confection des échantillonneurs DGT.....	96
III.2. Déploiement des échantillonneurs DGT	97
III.3. Retrait et traitement des DGT.....	98
IV. Expériences pour le développement des DGTs pour le groupe des platinoïdes et des terres rares... 99	
IV.1. Expériences en batch de petit volume pour les platinoïdes.....	99
IV.2. Détermination des coefficients de diffusion en batch à plus grande échelle	100
V. Analyses et instrumentation	102
V.1. Analyses des ETM, des terres rares et des platinoïdes par ICP-ORS-Q-MS	102
V.1.1. Le système d'introduction et la source d'ionisation	103
V.1.2. La cellule de collision/réaction et le filtre de masse quadripolaire	105
V.1.3. Le détecteur	108
V.1.4. Les interférences en ICP-MS	108
V.2. Analyse des éléments majeurs par ICP-OES	110
V.3. Analyse des anions par chromatographie ionique	112
V.4. pH, conductivité et oxygène dissous	112
V.5. Carbone organique dissous	112
Chapitre 4. Étude des interférences et exercices d'intercalibration	117
I. Généralités introductives	117
II. Réduction des interférences pour les platinoïdes.....	121
III. Réduction des interférences pour les terres rares.....	127
III.1. Introduction	128
III.2. Material and methods.....	131
III.2.1. Reagents	131
III.2.2. Determination of interference equivalent concentrations (IECs)	131
III.2.3. Matrix effect on recovery of spiked solutions.....	132
III.2.4. Protocols for water reference materials analyses.....	133
III.2.5. Protocol for sediment reference materials analyses	133
III.2.6. Elemental analyses	134
III.3. Results and discussions	134
III.3.1. Development of the method.....	134

Table des matières

III.3.1.1. Determination of the collision/reaction cell gas	134
III.3.1.2. Selection of the isotopes	136
III.3.1.3. Choice of the He mode	136
III.3.2. IEC values for selected He modes and their impacts on the REEs quantifications	138
III.3.3. Validation of the method	141
III.3.3.1. Effect of the matrix	141
III.3.3.2. Comparison with certified materials (waters and sediments)	142
III.4. Conclusion	146
IV. Exercices d'intercalibration	148
IV.1. Intercalibration sur les sédiments de l'estuaire de Gironde	148
IV.1.1. Contexte de l'étude	148
IV.1.2. Résultats de l'intercalibration	149
IV.2. Intercalibration sur une eau potable AQUA 1	150
IV.2.1. Contexte	150
IV.2.2. Résultats	151
Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales	157
I. Développement et première application environnementale	157
I.1. Introduction	158
I.2. Material and methods	160
I.2.1. Reagents	160
I.2.2. DGT preparation	161
I.2.2.1. Protocol of DGT preparation and treatment	161
I.2.2.2. Preliminary studies and DGT laboratory experiments protocols	162
I.2.2.3. Field study	163
I.2.2.4. Elemental analyses	164
I.3. Results and discussion	165
I.3.1. Preliminary tests	165
I.3.1.1. Adsorption tests onto materials	165
I.3.1.2. Characteristics of the resins	165
I.3.1.3. Choice of the diffusive gel and filter for the DGT samplers	172
I.3.2. Determination of the diffusion coefficients.	173
I.3.2.1. Diffusion coefficients in simple matrices solutions	173
I.3.2.2. Diffusion coefficients with Saint Amand® mineral water	175
I.3.2.3. Diffusion coefficients of platinum-based drugs in simple matrices	176
I.3.3. Selectivity of the resins	178

Table des matières

I.3.4. Field study	180
I.3.4.1. Discrete sampling: concentrations of PGEs and interferents.....	180
I.3.4.2. Passive sampling with DGT probes: concentrations of PGEs and interferents	182
I.4. Conclusion.....	185
II. Deuxième application environnementale et comparaison interlaboratoire.	186
II.1. Présentation des conditions générales d'étude	186
II.2. Résultats des prélèvements ponctuels	189
II.2.1. Paramètres physicochimiques.....	189
II.2.2. Eléments majeurs.....	191
II.2.3. Interférents des platinoïdes	193
II.2.4. Platinoïdes dans les prélèvements ponctuels	196
II.3. Résultats obtenus avec les échantillonneurs DGT	199
II.3.1. Absorption des espèces interférentes pour les deux résines (AG MP-1 et S-920).....	199
II.3.2. Concentrations en platinoïdes déterminées par échantillonneurs DGT	201
II.4. Tests complémentaires pour la détermination des coefficients de diffusion.	204
II.4.1. Détermination de coefficients de diffusion alternatifs pour les platinoïdes.....	205
II.4.2. Vieillessement de différentes solutions dans une matrice NaNO ₃ /NaHCO ₃	206
II.4.3. Eaux naturelles dopées en platinoïdes.....	208
Chapitre 6. Etude de la Marque Rivière en période d'étiage : Evaluation de traceurs inorganiques d'intérêt dans le cadre du suivi de l'impact des STEU.	215
I. Introduction	215
II. Materials and Methods.....	217
II.1. Sampling site	217
II.2. Chemicals	220
II.3. Sampling strategy.....	220
II.4. Instrumentation	221
II.5. Statistical treatment and principal component analysis (PCA).....	223
III. Results and discussion.....	224
III.1. The Marque River behavior: concentrations, evolutions and correlations	224
III.1.1. Evolution of the parameters along the Marque River	224
III.1.2. Outliers, PCA and correlations between the selected parameters	233
III.2. Determination of the WWTPs impact using inorganic tracers	238
III.2.1. Conventional tracers used for WWTPs discharges.....	238
III.2.2. Assays for selecting other tracers of WWTPs discharges.....	242
III.2.3. Is a relationship exist between Pt and Gd elements?	246
IV. Conclusion.....	248

Table des matières

Conclusions et Perspectives	251
Références bibliographiques	259
Annexes.....	301
Annexe 1. Influence de différents tampons sur les coefficients de diffusion des terres rares avec ou sans carbonates.	301
I. Influence des différents types de filtre et de leur fournisseur.	301
II. Résultats obtenus avec différents tampons en présence de carbonates	303
III. Résultats obtenus avec différents tampons en l'absence de carbonates.....	305
IV. Conclusions et perspectives.....	305
Annexe 2. Appendix de l'article de Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectrometry.....	306
Annexe 3. Appendix de l'article de Talanta et données brutes de la campagne de terrain effectuée avec la Vrije Universiteit Brussel.	315

Liste des figures

<i>Figure 1</i> : Abondance des terres rares (en rouge) dans la croûte terrestre.....	31
<i>Figure 2</i> : Répartition mondiale de l'exploitation minière des terres rares.....	35
<i>Figure 3</i> : Répartition mondiale des ressources en terres rares.	35
<i>Figure 4</i> : Exemple de représentation graphique d'effet tétrade.	43
<i>Figure 5</i> : Répartition des terres rares selon le type des sites de complexation (5 mg L ⁻¹ d'acide humique).	45
<i>Figure 6</i> : Evolution de la concentration en terres rares dissoutes en fonction de la salinité dans l'estuaire d'Elimbah Creek (Australie).....	46
<i>Figure 7</i> : Evolution de la concentration en terres rares dissoutes en fonction de la salinité dans l'estuaire de la Weser (Allemagne).	46
<i>Figure 8</i> : Concentration en terres rares dans les environnements et les espèces aquatiques.....	52
<i>Figure 9</i> : Différence de comportement du gadolinium anthropique et naturel au cours d'un mélange estuarien dans l'estuaire de la Weser (Allemagne).....	55
<i>Figure 10</i> : Abondance des platinoïdes (en rouge) dans la croûte terrestre.....	60
<i>Figure 11</i> : Origine des platinoïdes en 2019.....	61
<i>Figure 12</i> : Utilisation européenne (a) du platine (61 tonnes), (b) palladium (64 tonnes) et utilisation mondiale (c) du rhodium (32 tonnes), (d) de l'iridium et du ruthénium (7 tonnes et 33 tonnes respectivement) en 2019.	61
<i>Figure 13</i> : Evolution du prix du platine, palladium et or entre 2000-2020 en dollar américain par once troy [(a), Kitco]. Evolution du prix de l'iridium et du ruthénium entre 2006-2020 en dollar américain par once troy [(b), Umicore].....	63
<i>Figure 14</i> : Evolution de la demande globale en (a) platine et (b) palladium.	65
<i>Figure 15</i> : Criticité des éléments technologiques critiques pour l'industrie française.	66
<i>Figure 16</i> : Diagramme E-pH du platine (zone E-pH des environnements aquatiques).....	69
<i>Figure 17</i> : Schémas simplifiés des réserves et des flux de platine dans l'environnement.	73
<i>Figure 18</i> : Représentation de la chaîne des lacs de Villeneuve-d'Ascq, emplacements des principaux déversoirs d'orage et des prélèvements sédimentaires.	86
<i>Figure 19</i> : Focus sur les zones d'étude : représentation des routes à proximité de la chaîne des lacs.....	88
<i>Figure 20</i> : Evolution du débit annuel de la Marque de 2010 à 2019.	89
<i>Figure 21</i> : Carte représentant le périmètre d'action du SAGE Deûle-Marque.	90
<i>Figure 22</i> : Emplacement des différentes STEU le long de la Marque.	91
<i>Figure 23</i> : Protocoles de minéralisation pour les terres rares et les platinoïdes.....	95
<i>Figure 24</i> : Protocoles de confection des gels résines (gauche) et diffusifs (droite) pour les platinoïdes.	96
<i>Figure 25</i> : Protocoles de confection des gels résines (gauche) et diffusifs (droite) pour les terres rares.	97
<i>Figure 26</i> : Dispositif DGT utilisé sur le terrain (STEU Villeneuve-D'Ascq).	98
<i>Figure 27</i> : Traitement et analyse des échantillonneurs DGT lors du retour au laboratoire.	98
<i>Figure 28</i> : Dispositif expérimental pour la détermination des coefficients de diffusion.....	102
<i>Figure 29</i> : Schéma d'un ICP-MS 7900 Agilent.	103
<i>Figure 30</i> : Schéma en coupe d'un analyseur quadripolaire.	106
<i>Figure 31</i> : Zones de stabilité obtenues suivant les axes x et y d'après l'équation de Mathieu (droite) et la zone de stabilité employée dans le cadre des spectromètres de masse.	107
<i>Figure 32</i> : Droites représentant différentes résolutions.....	107
<i>Figure 33</i> : Schéma de fonctionnement d'un ICP-OES simultané à visée axiale.	111
<i>Figure 34</i> : Recouvrement de ¹⁰⁵ Pd (échelle logarithmique) en fonction du gaz utilisé et de la concentration en Y.....	124

Liste des figures

<i>Figure 35</i> : Influence du flux d'hélium sur le recouvrement du platine en présence d'hafnium.	125
<i>Figure 36</i> : Evolution of IECs induced by $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ or $^{155}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$ on ^{172}Yb according to the concentration of gadolinium.	137
<i>Figure 37</i> : Examples of the removal or enhancement (%) of some major interferent elements on selected masses according to the nature of the gas and its flux used in comparison with no gas mode.	138
<i>Figure 38</i> : Adsorption of PGEs according to pH/[Cl ⁻] (mmol L ⁻¹) in the samples for: (a) S-920 in fresh solution; (b) AG MP-1 in fresh solution; (c) S-920 in aged solution; and (d) AG MP-1 in aged solution.	168
<i>Figure 39</i> : Adsorption isotherms for PGEs onto S-920 and AG MP-1 resins at 25°C.	170
<i>Figure 40</i> : Accumulation of PGEs as a function of time in Saint Amand®: (a) with AG MP-1; (b) with S-920.	175
<i>Figure 41</i> : Données pluviométriques de la station de Forest-sur-Marque (avril-mai 2019).	188
<i>Figure 42</i> : The Marque River and the sampling stations.	218
<i>Figure 43</i> : Evolution of 27 parameters along the Marque River.	229
<i>Figure 44</i> : Cluster dendrogram obtained with hierarchical classification for the Marque River.	234
<i>Figure 45</i> : Distribution of the elements after PCA ($n = 21$).	235
<i>Figure 46</i> : Distribution of the sampling point on the different axis.	236
<i>Figure 47</i> : Percentage of Gd naturally present in the Marque River.	238
<i>Figure 48</i> : Evolution Gd* (logarithmic scale) along the Marque River.	240
<i>Figure 49</i> : Evolution of Rb (dots) and Rb/Sr ratio (triangles) along the Marque River.	241
<i>Figure 50</i> : Evolution of B/Rb ratio along the Marque River.	244
<i>Figure 51</i> : Representation of water isotopes for the samples and the global precipitation.	245
<i>Figure 52</i> : Synthèse schématique du développement réalisée en laboratoire.	251
<i>Figure 53</i> : Synthèse schématique des études réalisées sur le terrain.	253
<i>Figure A1.1</i> : Adsorption de Sc, Y, La, Eu, Gd et Lu en fonction des types de filtre.	302
<i>Figure A1.2</i> : Adsorption des terres rares sur des filtres en acétate de cellulose selon le fournisseur.	303
<i>Figure A1.3</i> : Comparaisons des coefficients de diffusion entre les différentes expériences et avec la littérature.	304
<i>Figure A3.1</i> : Influence of (a) the temperature on the desorption of PGEs from S-920 resin using 1 mol L ⁻¹ HCl and 0.5 mol L ⁻¹ thiourea solution; (b) the concentration of HCl on the desorption of PGEs from S-920 resin at 60°C with 0.5 mol L ⁻¹ of thiourea and (c) the concentration of thiourea on the desorption of PGEs from S-920 resin at 60°C with 1 mol L ⁻¹ of HCl.	317
<i>Figure A3. 2</i> : Accumulation of interfering species in DGT samplers with AG MP-1.	317
<i>Figure A3.3</i> : Accumulation of interfering species in DGT samplers with S-920.	318

Liste des tableaux

<i>Tableau 1</i> : Concentrations en terres rares des références (mg kg ⁻¹) utilisées pour la normalisation.	32
<i>Tableau 2</i> : Répartition de l'utilisation des terres rares et tonnages d'oxydes de terres rares utilisées.....	34
<i>Tableau 3</i> : Principaux complexes de gadolinium utilisés en IRM et leurs propriétés physicochimiques. ...	37
<i>Tableau 4</i> : Exemples de concentrations en platine dans différents milieux (Ravindra <i>et al.</i> , 2004).	68
<i>Tableau 5</i> : Principaux agents anticancéreux utilisés au niveau mondial.	77
<i>Tableau 6</i> : STEU rejetant leur effluent dans la Marque Rivière ou canalisée classées d'amont en aval.	91
<i>Tableau 7</i> : Récapitulatif des différentes conditions de réaction dans le Chapitre 5.	101
<i>Tableau 8</i> : Interférents des platinoïdes pour les isotopes sélectionnés et la résolution nécessaire pour leur correction.	122
<i>Tableau 9</i> : Récapitulatif des concentrations utilisées pour la détermination des interférences.	123
<i>Tableau 10</i> : Récapitulatif des conditions d'optimisation testées par ICP-MS.	125
<i>Tableau 11</i> : Concentrations d'Hf pour des attaques totale (HF) et eau régale (AR) et leurs impacts sur les concentrations en Pt. Concentrations en ng g ⁻¹	126
<i>Table 12</i> : ICP-MS and collision cell conditions.	135
<i>Table 13</i> : Overestimations induced by maximal interferences in water and sediment onto the quantification of median concentration of REEs based on FOREGS database and limiting ratios for the method.	140
<i>Table 14</i> : Recoveries obtained for spiked commercial or natural waters (<i>n</i> = 3).	142
<i>Table 15</i> : Comparison of the values found in this study with the values from the literature for SLRS-6 and SLEW-3 certified waters.	143
<i>Table 16</i> : Comparison of our values with the certified ones for the BCR-667, Metranal-1 and HISS-1 sediments and proposed indicative values for PACS-3 certified sediment.....	145
<i>Tableau 17</i> : Concentrations et écarts types des terres rares obtenus par le LASIRE (<i>n</i> = 20) en ng L ⁻¹ pour AQUA-1.....	152
<i>Tableau 18</i> : Concentrations indicatives des platinoïdes en ng L ⁻¹ (<i>n</i> = 20) pour SLRS-6 et AQUA-1.....	152
<i>Table 19</i> : Adsorption of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt onto several resins in Saint Amand® mineral water, at pH = 7.0 and spiked with 50 ng L ⁻¹ of PGEs.....	166
<i>Table 20</i> : Average elution factors (fe) obtained for PGEs (<i>n</i> = 20).....	171
<i>Table 21</i> : Diffusion coefficient determined at 25°C (10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹).....	174
<i>Table 22</i> : Percentage of adsorption of the Pt-based anticancer drugs onto the S-920 and AG MP-1 resins over 24 hours and their diffusion coefficients at 25°C (*10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹).....	177
<i>Table 23</i> : Indicative diffusion coefficients in simple matrices of the interferent at 25 °C (*10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹)....	180
<i>Table 24</i> : Mean (<i>n</i> = 5) dissolved concentrations of interfering elements and PGEs (non-corrected) obtained during discrete samplings (ng L ⁻¹).	182
<i>Table 25</i> : Concentrations of PGEs determined with DGT samplers (<i>n</i> = 3, values in pg L ⁻¹).	183
<i>Tableau 26</i> : Caractéristiques générales des différents sites d'étude.	188
<i>Tableau 27</i> : Paramètres physico-chimiques pour la sortie du lac de Canteleu.	190
<i>Tableau 28</i> : Paramètres physico-chimiques pour la Marque.	190
<i>Tableau 29</i> : Paramètres physico-chimiques pour le DO du lac Saint Jean.....	190
<i>Tableau 30</i> : Concentrations (dissous) en éléments majeurs (en mg L ⁻¹) en sortie du lac de Canteleu.	191
<i>Tableau 31</i> : Concentrations (dissous) en éléments majeurs (en mg L ⁻¹) dans la Marque.	192
<i>Tableau 32</i> : Concentrations (dissous) en éléments majeurs (en mg L ⁻¹) dans le DO du lac Saint Jean.	192
<i>Tableau 33</i> : Concentrations (dissous) en interférents en sortie du lac de Canteleu (en ng L ⁻¹).	194
<i>Tableau 34</i> : Concentrations (dissous) en interférents dans la Marque (en ng L ⁻¹).	194
<i>Tableau 35</i> : Concentrations (dissous) en interférents dans DO du lac Saint Jean (en ng L ⁻¹).	194
<i>Tableau 36</i> : Concentrations (dissous) en platinoïdes en sortie du lac de Canteleu (en ng L ⁻¹).	197

Liste des tableaux

<i>Tableau 37</i> : Concentrations (dissous) en platinoïdes de la Marque (en ng L ⁻¹).	197
<i>Tableau 38</i> : Concentrations (dissous) en platinoïdes dans le DO du lac Saint Jean (en ng L ⁻¹).	197
<i>Tableau 39</i> : Concentrations en Rh et en Pd (ng L ⁻¹) après corrections mathématiques (Tableaux 30-32 + IECs Tableau A3.4 en Annexe 3).	198
<i>Tableau 40</i> : Concentrations en interférents accumulés (<i>n</i> = 5) dans la résine AG-MP 1 en ng L ⁻¹ (DL 10).	200
<i>Tableau 41</i> : Concentrations en interférents accumulés (<i>n</i> = 5) dans la résine S-920 en ng L ⁻¹ (DL 20).	200
<i>Tableau 42</i> : Concentration finales des platinoïdes obtenues à l'aide des échantillonneurs DGT en ng L ⁻¹	201
<i>Tableau 43</i> : Comparatif des protocoles employés, des coefficients de diffusion utilisés et des concentrations calculées entre les laboratoires.	204
<i>Tableau 44</i> : Valeurs des coefficients de diffusion dans une solution à 1 µg L ⁻¹	205
<i>Tableau 45</i> : Valeurs des coefficients de diffusion dans une solution vieillie 60 heures (50 ng L ⁻¹).	207
<i>Tableau 46</i> : Coefficients de diffusion des eaux naturelles dopées à 50 ng L ⁻¹	209
<i>Table 47</i> : Characteristics of WWTPs on the Marque River from upstream to downstream.	219
<i>Table 48</i> : Analytical recovery of water isotope analysis.	223
<i>Table 49</i> : Average of physicochemical parameters in WWTPs and watercourse and ANOVA tests.	224
<i>Table 50</i> : Classification of the selected parameters onto the dimension 1 according to their coefficients.	236
<i>Table 51</i> : Correlation for all the samples (<i>R</i> critical = 0.54, confidence interval 99%).....	239
<i>Table 52</i> : Assessment of the conservative behaviour of several elements in comparison with Cl ⁻ , Gd and EC.	243
<i>Table 53</i> : Variation of Gd/Pt ratios for short distance.	247
 <i>Tableau A1.1</i> : Conditions expérimentales.	301
 <i>Table A2.1</i> : FOREGS concentrations in water and sediments for REEs and interferents.....	306
<i>Table A2.2</i> : Total content of mineral salts at 180°C in mg L ⁻¹	307
<i>Table A2.3</i> : Limit of detection, limit of quantification and linearity.	307
<i>Table A2.4</i> : IEC determined for each REE and interferent tested.	308
<i>Table A2.5</i> : Concentration values obtained for the water analysed.....	313
<i>Table A2.6</i> : Concentrations of major interferents determined in waters used for spiking experiments. ..	314
 <i>Table A3.1</i> : Chemical species and oxidation states of PGEs in Astasol stock solution AN9087MC.	315
<i>Table A3.2</i> : Average instrumental limits of detection and quantification in pg L ⁻¹ (<i>n</i> = 10).	315
<i>Table A3.3</i> : Commercial name of the resins, associated abbreviation and chemical function.	316
<i>Table A3.4</i> : Assessment of IECs on PGEs.....	318
<i>Table A3.5</i> : Concentrations of interferent (µg L ⁻¹) in each solution tested.	319
<i>Table A3.6</i> : IECs determined for each sampling site (ng L ⁻¹).	319
<i>Table A3.7</i> : Mean concentrations of PGEs (in ng L ⁻¹) in the eluates (AG MP-1 diluted 10-fold and S-920 diluted 20-fold).....	320
<i>Tableau A3.8</i> : Données brutes de l'intercomparaison avec la VUB (ng L ⁻¹).	321

Glossaire

AGE	:	Agarose
AMM	:	Autorisation de Mise sur le Marché
ANC	:	Assainissement Non Collectif
ANOVA	:	ANalysis Of VAriance
ANSM	:	Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé
APA	:	Polyacrylamide
ATT	:	Attiches
BCR	:	Bureau Communautaire de Référence
BEC	:	Blanc Equivalent Concentration
BRGM	:	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CA	:	Cellulose Acetate
CCD	:	Charged-Coupled Device
CI	:	Chemical Ionization
COB	:	Cobrieux
COD	:	Carbone Organique Dissous
COMES	:	COmité pour les MEtaux Stratégiques
COST	:	European COoperation in Science and Technology
CPER	:	Contrat de Plan État-Région
CRC	:	Collision Reaction Cell
CRM	:	Certified Reference Material
CYS	:	Cysoing
DCE/WFD	:	Directive Cadre sur l'Eau/ Water Framework Directive
DGT	:	Diffusive Gradients in Thin films
DL	:	Dilution
DO	:	Déversoir d'Orage
DRC	:	Dynamic Reaction Cell
DREAL	:	Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement
EC	:	Electrical Conductivity

Glossaire

EC ₅₀	:	Half maximal Effective Concentration
EDTA	:	Acide EthylèneDiamineTétraacétique
EGP	:	Elément du Groupe du Platine
EH/IE	:	Equivalent Habitant/ Inhabitant Equivalent
EI	:	Electronic Ionization
EPOC	:	Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux
ESI	:	ElectroSpray Ionization
ETM	:	Elément Trace Métallique
EUS	:	EUropean Shale
FOREGS	:	FORum of European Geological Survey
Gd-BOPTA	:	Gadobénate diméglubine
Gd-BT-DO3A	:	Gadobutrol
Gd-DOTA	:	Gadotérate méglubine
Gd-DTPA	:	Gadopentate diméglubine
Gd-DTPA-BMA	:	Gadodiamide
Gd-HP-DO3A	:	Gadotéridol
HAP/PAH	:	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique/ Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
HDPE	:	High Density PolyEthylene
HEPES	:	Acide 4-(2-HydroxyEthyl)-1-Pipérazine Ethane Sulfonique
HILIC	:	Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography
HMI	:	High Matrix Introduction
HPLC	:	High-Performance Liquid Chromatography
HREE	:	Heavy Rare Earth Element
HSAB	:	Hard Soft Acide Base
IC ₁₀	:	Maximal one tenth Inhibition Concentration
ICP-HR-MS	:	Inductively Coupled Plasma-High Resolution-Mass Spectrometry
ICP-MS	:	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ICP-MS/MS	:	Inductively Coupled Plasma-Tandem Mass Spectrometry
ICP-OES	:	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
ICP-Q-MS	:	Inductively Coupled Plasma-Quadripole-Mass Spectrometry

Glossaire

ICP-SF-MS	:	Inductively Coupled Plasma-Sector Field-Mass Spectrometry
ICP-TOF-MS	:	Inductively Coupled Plasma-Time of Flight-Mass Spectrometry
IEC	:	Interference Equivalent Concentration
IRM/MRI	:	Imagerie par Résonance Magnétique/ Magnetic Resonance Imaging
ISO	:	International Organization for Standardization
ISTD	:	Internal STandarD
IUPAC	:	International Union of Pure and Applied Chemistry
KED	:	Kinetic Energy Discrimination
LASIRE	:	Laboratoire Avancé de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement
LC ₅₀	:	Half maximal Lethal Concentration
LDPE	:	Low Density PolyEthylene
LLE	:	Liquid-Liquid Extraction
LOEC	:	Lowest Observable Effect Concentration
LOQ	:	Limit Of Quantification
LREE	:	Light Rare Earth Element
MALDI	:	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
MEL	:	Métropole Européenne de Lille
MLL	:	Marquette-Lez-Lille
MOPS	:	3-MOrpholino-1-PropaneSulfonique
MREE	:	Medium Rare Earth Element
NASC	:	North American Shale Composite
NDIR	:	Non-Dispersive InfraRed
NPOC	:	Non-Purgeable Organic Carbon
NQE	:	Norme de Qualité Environnementale
NRC-CNRC	:	National Research Council-Conseil National de Recherche Canada
OPUR	:	Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu naturel récePteur en zone URbaine : un enjeu citoyen. Cas des rejets dans la Marque à Villeneuve-d'Ascq
ORS	:	Octopole Reaction System
PAAS	:	Post Archean Australian Shale

Glossaire

PAM	:	Pont-à-Marcq
PCA	:	Principal Component Analysis
PGE	:	Platinum Group Element
PNEC	:	Predicted No-Effect Concentration
PTFE	:	PolyTetraFluoroEthylene
PVDF	:	PolyVinylidene Fluoride
QC	:	Quality Control
REE	:	Rare Earth Element
RF	:	Radio Frequency
RSD	:	Relative Standard Deviation
SAGE	:	Schéma d'Aménagement et de Gestion de l'Eau
SARM	:	Service d'Analyse des Roches et des Minéraux
SCR	:	Selective Catalytic Reduction
SDAGE	:	Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux
SPE	:	Solid Phase Extraction
STEU/WWTP	:	Station de Traitement des Eaux Usées/ WasteWater Treatment Plant
TCE	:	Technology-Critical Elements
TEM	:	Templeuve-en-Pévèle
TEMED	:	<i>N,N,N',N'</i> -TEtraMéthylEthyleneDiamine
THU	:	Thumeries
TOC	:	Total Organic Carbon
TOF	:	Time Of Flight
Tris-HCl	:	Tris(hydroxyméthyl)-aminométhane chlorhydrate
UBO	:	Université de Bretagne Occidentale
UCC	:	Upper Continental Crust
UMR	:	Unité Mixte de Recherche
VA/VDA	:	Villeneuve-d'Ascq
VUB	:	Vrije Universiteit Brussel
ZNIEFF	:	Zone Naturelle d'Intérêt Ecologique, Faunistique et Floristique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la gestion des ressources et notamment des ressources aquatiques a pris une place de plus en plus importante dans notre société. De nombreux efforts, ont été réalisés afin de limiter l'impact de l'Homme sur son environnement grâce à une meilleure gestion des rejets industriels dans un cadre régulé, *a minima*, par la politique européenne commune, puis déclinée en droit français. En effet, afin d'améliorer la qualité des cours d'eau en Europe, le parlement européen a adopté le 23 octobre 2000 la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE et 2006/118/CE) (DCE). La loi française a ensuite adapté la directive européenne *via* notamment la loi sur l'eau et les milieux aquatiques (Loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006) ainsi que des arrêtés préconisant des normes de qualité environnementale (NQE), *i.e.* des seuils de concentration à ne pas dépasser dans les milieux aquatiques, pour les éléments surveillés.

L'analyse des contaminants présents dans les eaux est devenue de plus en plus étendue et précise du fait du développement d'appareillages ou de méthodes analytiques permettant leur quantification dans des matrices environnementales complexes à des concentrations de plus en plus faibles. Lors des premières analyses s'intéressant à la composition des eaux, seuls les nutriments et les éléments majeurs pouvaient être déterminés, suivis par les éléments traces métalliques (début des années 90) puis les molécules organiques comme les pesticides ou les résidus médicamenteux (début des années 2000). Aujourd'hui de nouveaux contaminants s'ajoutent à la liste tels que les microplastiques, les nanoparticules ou encore les éléments critiques pour la technologie (Technology-Critical Elements, TCEs en anglais). Nous aborderons plus particulièrement cette dernière famille d'éléments au cours de ce manuscrit. Le concept de TCEs a été introduit suite à la création d'un groupe de travail sur les matières premières critiques à la Commission Européenne. Une liste de matériaux a été dévoilée en 2011 et est révisée tous les 3 ans. Parmi ces éléments, on retrouve les TCEs, terme désignant des éléments chimiques assez peu utilisés durant les dernières décennies mais qui occupent aujourd'hui une place importante de par l'essor des nouvelles technologies. Un groupe de travail international [European COoperation in Science and Technology (COST) Action TD1407] a été constitué en 2015 afin de récolter des informations sur ces éléments,

d'améliorer les techniques d'analyse et de quantification et de préciser leurs effets écotoxicologiques. Parmi ces éléments, deux familles semblent particulièrement intéressantes dans le cadre de l'analyse de matrices issues d'environnement aquatique (eau et/ou sédiment) : les terres rares et les platinoïdes.

En effet, pour ces deux familles, une augmentation parfois importante de leurs concentrations dans les écosystèmes terrestres et aquatiques a été observée lors de ces dernières années (Birke *et al.*, 2018 ; Hatje *et al.*, 2016). Pour les platinoïdes, cette augmentation est associée à l'abrasion des pots catalytiques des véhicules motorisés entraînant la dispersion de particules de platinoïdes dans l'environnement (Zereini *et al.*, 1997). Pour les terres rares, l'augmentation principale concerne le gadolinium utilisé, sous forme de complexes, comme agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (Bau et Dulski, 1996). Cependant, l'ensemble de la famille des terres rares est également étudié afin de réaliser des normalisations et de visualiser rapidement un apport ou une déplétion de l'une ou de plusieurs terres rares. De telles normalisations permettent de repérer les processus physicochimiques pouvant avoir lieu et/ou de mettre en évidence de potentielles contaminations. Cependant, pour les deux familles citées, les concentrations retrouvées dans des environnements non contaminés sont si faibles, de l'ordre du pg L^{-1} au ng L^{-1} , que l'utilisation d'une technique analytique seule telle que la spectrométrie de masse à plasma par couplage inductif (ICP-MS) ne permet généralement pas d'atteindre des sensibilités suffisantes pour déceler et quantifier ces éléments. Cette technique est pourtant, avec les techniques voltamétriques, l'une des plus sensibles (Monteiro *et al.*, 2020). Toutefois, la présence d'éléments interférents en forte concentration est à prendre en compte pour garantir la justesse des analyses (Lustig *et al.*, 1997 ; Aries *et al.*, 2000). Des techniques de préconcentration sont souvent réalisées en laboratoire après prélèvement afin de séparer la matrice de l'échantillon des analytes (Fisher et Kara, 2016 ; Godlewska-Żyłkiewicz, 2004). L'une des techniques alternatives s'étant développée au cours des dernières décennies consiste à élaborer des échantillonneurs dits passifs, permettant d'accumuler les éléments d'intérêt directement *in situ* (Zhang et Davison, 1996). Cette technique présente l'avantage de donner une information sur un flux de contaminants et non pas sur une concentration ponctuelle.

Un des enjeux principaux de cette thèse est d'améliorer les méthodes analytiques permettant de quantifier les contaminants dans les milieux aquatiques et plus particulièrement les terres rares et les platinoïdes, encore peu étudiés à l'heure actuelle. Le présent manuscrit s'oriente ainsi sur l'amélioration et la mise en place de nouvelles techniques analytiques pour la quantification des terres rares et des platinoïdes dans les eaux et les sédiments. Ces éléments peuvent potentiellement être de bons traceurs de pollutions anthropiques grâce à leurs utilisations (domaine médical, pot catalytique) et à leurs faibles concentrations naturelles. Une application sur une rivière des Hauts-de-France fortement impactée par l'Homme, la Marque, a également été effectuée. Cette thèse est divisée en 6 chapitres dont le contenu est le suivant :

Les **Chapitres 1 & 2** sont consacrés à la présentation des familles d'éléments étudiés, respectivement les terres rares et les platinoïdes. Ces chapitres présentent l'utilisation de ces éléments, l'évolution de leur demande au cours des dernières décennies, leurs caractéristiques et leur abondance dans les milieux naturels. Une présentation de leurs spéciations dans les environnements aquatiques est également proposée. Enfin, lorsque des complexes particuliers sont utilisés (notamment dans le domaine pharmaceutique pour Pt et Gd), les molécules sont présentées et leur devenir dans l'environnement est également abordé.

Le **Chapitre 3** concerne les méthodes analytiques mises en œuvre dans le cadre de la thèse. Les différents protocoles expérimentaux réalisés durant les 3 années y sont décrits. Le protocole de confection des échantillonneurs DGT (Diffusive Gradients in Thin films) ainsi qu'un bref descriptif des appareillages de mesure sont explicités dans cette partie. La spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif y est plus longuement détaillée en raison de son importance majeure au sein de cette thèse et permet ainsi une meilleure compréhension du **Chapitre 4** axé sur un développement analytique. Les différents sites d'étude sélectionnés durant la thèse sont également présentés en fin du **Chapitre 3**.

Le **Chapitre 4** est dédié exclusivement au développement analytique effectué sur un ICP-MS équipé d'une cellule de collision/réaction. L'emploi d'une telle cellule a permis de réduire la production d'interférences, liées à la présence de certains éléments, sur les familles des platinoïdes et des terres rares. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des interférences sur les platinoïdes. La seconde partie aborde plus en détail la réduction des

interférences pour les éléments des terres rares en se basant sur des concentrations d'interférents réalistes en terme environnemental et en étudiant les limites de la méthode. Cette seconde partie a fait l'objet d'une publication dans *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectrometry* et sera présentée sous la forme d'article.

Le **Chapitre 5** est consacré à la conception d'échantillonneurs passifs de type DGT pour la quantification des éléments du groupe du platine. La première partie, sous forme d'un article accepté dans *Talanta* en septembre 2020, récapitule les principales étapes et tests effectués lors de la conception des échantillonneurs DGT ainsi que les résultats obtenus lors d'une étude *in situ* dans les effluents de deux stations de traitement des eaux usées (STEU). La deuxième partie de ce chapitre présente des résultats complémentaires non mentionnés dans l'article ainsi que des résultats obtenus lors d'une deuxième campagne de mesures *in situ* sur des lacs et rivières de Villeneuve-d'Ascq menée en collaboration avec la Vrije Universiteit Brussel.

Le **Chapitre 6** est présenté en anglais en vue d'une soumission d'article. Ce chapitre a pour but de montrer l'influence des STEU sur une rivière (la Marque), en période d'étiage, fortement impactée par l'Homme. Ce dernier chapitre aborde et discute les trois points suivants : (i) sélection de traceurs potentiellement judicieux pour mettre en évidence l'apport de STEU ; (ii) corrélations entre les terres rares et le platine avec des éléments plus souvent étudiés dans la littérature (éléments traces métalliques, fer, etc.) ; et (iii) une discussion sur la pertinence de l'ensemble des traceurs sélectionnés en abordant également des notions de conservativité.

CHAPITRE 1. LES TERRES RARES : GÉNÉRALITÉS ET DEVENIR DANS LES ENVIRONNEMENTS AQUATIQUES

Chapitre 1. Terres rares : Généralités et devenir dans les environnements aquatiques

I. Généralités

I.1. Définition

Le terme « terres rares » fait référence à un groupe de 17 éléments. Parmi ces éléments, 15 correspondent à la 6^{ème} ligne du tableau périodique des éléments : les lanthanides. Ces éléments sont caractérisés par une couche électronique de configuration $6s^2 5d^0 \text{ ou } 1 4f^x$ (Lang et Smith, 2010 ; Huheey *et al.*, 1996) et se retrouvent majoritairement au degré d'oxydation +III, à l'exception de l'euporium et du cérium qui peuvent également se retrouver respectivement sous forme divalente ou tétravalente (Pascal, 1959 ; Huheey *et al.*, 1996 ; Mackay et Mackay, 1989). A ce groupe de 15 éléments s'ajoutent deux autres éléments possédant des propriétés similaires : le scandium et l'yttrium. Cette similitude en termes de propriétés est liée au phénomène de contraction des lanthanides (Huheey *et al.*, 1996 ; Mackay et Mackay, 1989) à savoir la diminution quasi constante du rayon ionique des lanthanides en fonction de l'augmentation de leur numéro atomique en raison du faible blindage de la couche f. Ainsi les rayons ioniques de l'yttrium et du scandium sont proches de ceux des terres rares. De plus, leur état d'oxydation le plus courant est +III comme pour les terres rares. Ainsi, leur potentiel ionique, permettant d'accéder à une densité de charge et d'évaluer la réactivité des espèces ioniques (Li *et al.*, 2014) de ces éléments (défini comme la charge divisée par le rayon ionique) est semblable à celui des lanthanides expliquant une réactivité proche. C'est aussi cette valeur de potentiel ionique qui explique la différence de réactivité entre Ce(IV) et Ce(III), ce dernier ayant un potentiel ionique plus faible. Le prométhium est toujours exclu des publications en raison de son caractère radioactif [il n'existe pas d'isotope stable du prométhium dans la nature (Germund, 2004 ; MacMillan *et al.*, 2017)]. Sa quantification n'est donc pas évidente et n'est généralement pas abordée dans les articles.

Les terres rares sont généralement séparées en deux groupes selon leur masse atomique : les « Light or Heavy Rare Earth Elements » (LREEs ou HREEs). Les LREEs comprennent communément les éléments suivants : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu et Gd. Les HREEs incluent donc les éléments restants *i.e.* Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (Zepf, 2013). L'yttrium et le scandium sont souvent placés dans la catégorie des HREEs car leur distribution géochimique est similaire à ce sous-groupe (Borrego *et al.*, 2004 ; Gill *et al.*, 2018). Cependant, des nuances dans le système de classification peuvent exister. Par exemple, l'institut d'études géologiques des Etats-Unis (USGS, 2011) ne classe pas le lanthane parmi les terres rares légères. La distinction entre terres rares légères et terres rares lourdes est réalisée en fonction de leur configuration électronique. Les terres rares lourdes possèdent des paires d'électrons contrairement aux terres rares légères. De par sa configuration f^0 , le lanthane n'entre donc pas dans le groupe des terres rares légères. Parfois le terme « Medium Rare Earth Elements (MREEs) » peut introduire une troisième classe (Xu *et al.*, 2002 ; Brito *et al.*, 2018). Ces classifications sont donc assez subjectives et diffèrent selon les auteurs.

1.2. Les terres rares dans la nature et leurs utilisations

Bien qu'appelées terres rares, celles-ci sont présentes dans la croûte terrestre avec des concentrations similaires à celles du plomb ou du zinc (Figure 1). Les terres rares se retrouvent en effet à des concentrations naturelles dans la croûte terrestre variant de 0,5 mg kg⁻¹ (thulium) à 80 mg kg⁻¹ (cérium) (Rumble, 2017). Celles possédant un numéro atomique pair sont présentes en quantité plus abondante que leurs éléments voisins, de numéro atomique impair, respectant la règle d'Oddo-Harkins (1914, 1917). Celle-ci indique que l'abondance des atomes possédant un numéro atomique pair supérieur à 4 est plus grande que celle de leurs voisins possédant un numéro atomique impair dans le système solaire. De plus, lorsque le numéro atomique augmente, l'abondance de l'élément diminue dans la croûte terrestre. Le profil obtenu correspond donc à un profil en dents de scie décroissant comme montré Figure 1.

Chapitre 1. Terres rares : Généralités et devenir dans les environnements aquatiques

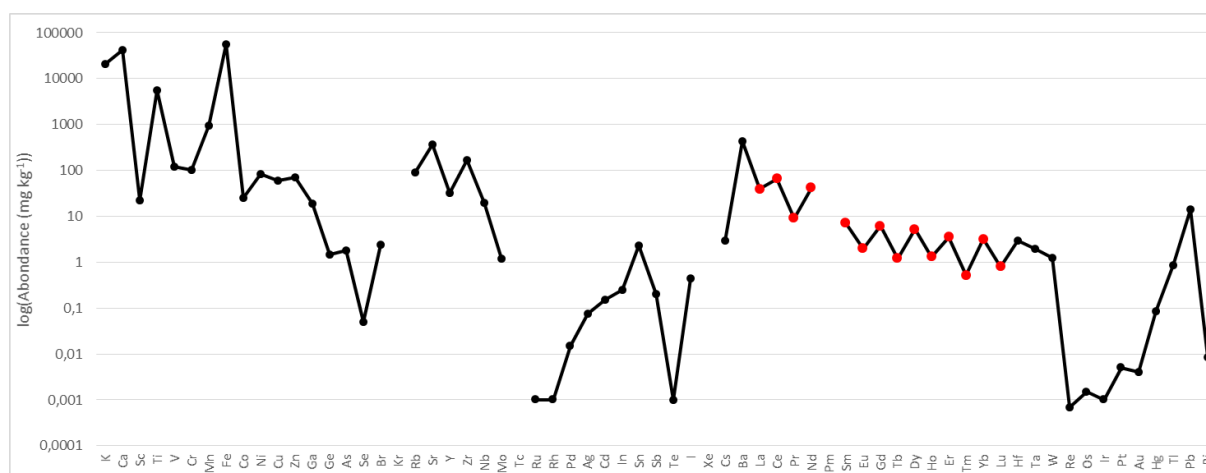


Figure 1 : Abondance des terres rares (en rouge) dans la croûte terrestre.

Source : Rumble (2017).

Sur ce type de profil en dents de scie, les anomalies liées par exemple à des activités humaines sont difficilement observables au premier abord. Une normalisation, par rapport à des concentrations connues dans l'environnement, est donc souvent effectuée. Les deux références les plus couramment utilisées dans des études environnementales sont : le Post Archean Australian Shale (PAAS) et le North American Shale Composite (NASC), dont les concentrations en terres rares ont été reportées respectivement pour la première fois par Nance et Taylor (1976) et Haskin *et al.* (1966) (Tableau 1). Cette normalisation permet de visualiser de façon rapide les éventuelles anomalies positives ou négatives de certains éléments, une anomalie positive correspondant à une concentration trouvée plus grande que celle naturellement attendue. En effet, un échantillon sans anomalie est caractérisé par un profil constant tandis qu'une anomalie se traduira par un pic sur le profil. La référence choisie pour la normalisation doit être judicieusement sélectionnée car la répartition des terres rares est différente si les roches proviennent de la surface terrestre (shale) ou des couches plus profondes (roches chondritiques) (Kawabe, 1996 ; Bau *et al.*, 2018). Cependant, la plupart des publications contenant des analyses de sédiments ou d'eaux de surface utilisent les concentrations du PAAS ou du NASC pour leur normalisation (Piper et Bau, 2013 ; Tepe *et al.*, 2014 ; Rillard *et al.*, 2019). Parfois, on retrouve également des normalisations effectuées par rapport aux valeurs de l'Upper Continental Crust (UCC). Bau *et al.* (2018) ont proposé récemment d'utiliser une référence européenne nommée « EUropean Shale » (EUS) (Tableau 1). Les anomalies observées après normalisation peuvent être d'origines variées. Pour Eu et Ce, des anomalies sont souvent détectées en raison de leurs propriétés oxydo-réductrices

différentes de celles des autres lanthanides. Ainsi suivant les conditions d'oxydo-réduction (notamment au cours de certains processus géochimiques) des profils différents peuvent être observés. La formation d'oxydes insolubles de cérium (IV) ou d'euporium (II) est possible dans certaines conditions (Weltje *et al.*, 2002 ; Huheey *et al.*, 1996 ; De Baar *et al.*, 1985). La spéciation et la distribution (dissous vrai, dissous et particulaire) des terres rares dans l'environnement peut également modifier le profil observé. Par exemple, au niveau des zones estuariennes un abaissement de la concentration en terres rares légères est souvent observé en raison de la coagulation/floculation de la matière organique d'origine fluviale dans des zones de mélange possédant une salinité plus importante (*cf.* Chapitre 1 section II.1). De plus, la contamination d'origine anthropique de l'environnement peut conduire à la présence de pics positifs (apports) ou négatifs (déplétions) pour certaines terres rares après normalisation des profils (Bau et Dulski 1996 ; Kulaksiz et Bau, 2013).

Tableau 1 : Concentrations en terres rares des références (mg kg⁻¹) utilisées pour la normalisation.

	PAAS [a]	NASC [a]	EUS [b]
Y	27	27	31,9
La	38,2	32	44,3
Ce	79,6	73	88,5
Pr	8,83	7,9	10,6
Nd	33,9	33	39,5
Sm	5,55	5,7	7,30
Eu	1,08	1,24	1,48
Gd	4,66	5,2	6,34
Tb	0,774	0,85	0,944
Dy	4,68	5,8	5,86
Ho	0,991	1,04	1,17
Er	2,85	3,4	3,43
Tm	0,405	0,5	0,492
Yb	2,82	3,1	3,26
Lu	0,433	0,48	0,485

Source : [a] McLennan (1989), [b] Bau *et al.* (2018)

Plusieurs relations ont été élaborées afin : (i) de quantifier les anomalies observées par rapport aux valeurs attendues ; (ii) d'évaluer l'enrichissement ou l'appauvrissement d'un groupe de terres rares par rapport aux autres groupes ; ou (iii) d'estimer la part anthropogène de terres rares dans l'environnement, (notamment dans le cas du Gd). On citera respectivement, en exemples, les Equations 1 (Alibo et Nozaki, 1999), 2 (Censi *et al.*, 2018), et 3 (Py *et al.*, 2011) :

$$\frac{REE_n}{REE_n^*} = \frac{2 * REE_{Nn}}{(REE_{Nn-1} + REE_{Nn+1})} \quad (\text{Eqn. 1})$$

Avec $n = 1$ à 15 (La $n = 1$ et Lu $n = 15$), $\frac{REE_n}{REE_n^*}$ correspondant à l'anomalie et REE_N la concentration de la n-ième terre rare après normalisation.

$$\frac{MREE}{MREE^*} = \frac{2 * (\frac{Sm_N + Eu_N + Gd_N + Dy_N + Tb_N}{5})}{\frac{La_N + Ce_N + Pr_N + Nd_N}{4} + \frac{Er_N + Ho_N + Tm_N + Yb_N + Lu_N}{5}} \quad (\text{Eqn. 2})$$

Avec $\frac{MREE}{MREE^*}$ correspondant à l'anomalie en terres rares moyennes et REE_N la concentration en terres rares après normalisation.

$$Gd_{Ant} = Gd_{Mes} - Gd_{Nat} = Gd_{Mes} - \frac{Gd_{Mes}}{Gd^*} = Gd_{Mes} - \frac{Gd_{Mes} * (0,33 * Sm_N + 0,67 * Tb_N)}{Gd_{Mes N}} \quad (\text{Eqn. 3})$$

Avec Gd_{Ant} correspondant au gadolinium d'origine anthropique, Gd_{Mes} correspondant à la concentration en gadolinium mesurée, Gd_{Nat} correspondant au gadolinium présent naturellement, Gd^* correspondant à l'anomalie en gadolinium, $Gd_{Mes N}$ correspondant à la concentration en gadolinium mesurée puis normalisée, Sm_N et Tb_N correspondant aux concentrations en samarium et terbium après normalisation.

D'autres équations existent dans la littérature pour décrire les mêmes paramètres (Haley *et al.*, 2004 ; Hissler *et al.*, 2015). Selon les auteurs, une équation sera préférée par rapport à une autre. Selon Hissler *et al.* (2015), l'utilisation de Nd et de Dy comme références pour le gadolinium est plus représentative de l'environnement primaire. La comparaison de plusieurs équations permettant de quantifier l'anomalie en Gd a été menée par Louis *et al.* (2020). L'équation 4 proposée par Hissler *et al.* (2015) a été jugée comme la plus pertinente.

$$Gd_{Ant} = Gd_{Mes} - \frac{Gd_{Mes} * (0,4 * Nd_N + 0,6 * Dy_N)}{Gd_{Mes N}} \quad (\text{Eqn. 4})$$

Avec Gd_{Ant} correspondant au gadolinium d'origine anthropique, Gd_{Mes} correspondant à la concentration en gadolinium mesurée, $Gd_{Mes\ N}$ correspondant à la concentration en gadolinium mesurée puis normalisée, Nd_N et Dy_N correspondant aux concentrations en néodyme et dysprosium après normalisation.

L'enrichissement en terres rares de certains milieux peut être expliqué par leur utilisation dans les nouvelles technologies ou dans certains engrais (Zhu *et al.*, 2016 ; Borrego *et al.*, 2004 ; Tranchida *et al.*, 2011) (Tableau 2).

Tableau 2 : Répartition de l'utilisation des terres rares et tonnages d'oxydes de terres rares utilisés.

Secteur d'utilisation des terres rares	Part du marché en 2012 (en %)	Part du marché en 2016 (en %)
Aimants permanents	20	31
Catalyse	20	18
Alliages métallurgiques	19	18
Verres et céramiques	12	11
Polissage	15	13
Luminophores	7	4
Autres	6	5
Consommation totale (en kt) d'oxydes de terres rares	121	159

Source <http://www.mineralinfo.fr/ecomine/sursaut-marche-terres-rares-en-2017>

Par ailleurs, l'utilisation croissante de nanoparticules de CeO_2 notamment utilisées dans les poudres de polissage du verre, d'additifs dans le verre ou de matériaux pour des piles à combustibles (Bru *et al.*, 2015) peut devenir un nouveau sujet d'intérêt (Zeyons *et al.*, 2009). Le marché des terres rares est actuellement en pleine expansion mais la réserve mondiale est encore assez conséquente. C'est pourquoi de plus en plus d'études s'intéressent à leur devenir dans l'environnement. A l'heure actuelle, la Chine représente le principal pays exploitant les terres rares (Figure 2). Cependant, d'autres pays comme la Russie, le Danemark (Groenland) ou les États-Unis possèdent des réserves non négligeables de terres rares potentiellement exploitables (Figure 3). De nombreuses études abordent également les problématiques induites par cette augmentation de l'offre et de la demande, tels que les risques de pénurie

ou les impacts environnementaux. Ces derniers sont souvent le facteur limitant l'exploitation des terres rares par un pays (Alonso *et al.*, 2012 ; Fishman *et al.*, 2018).

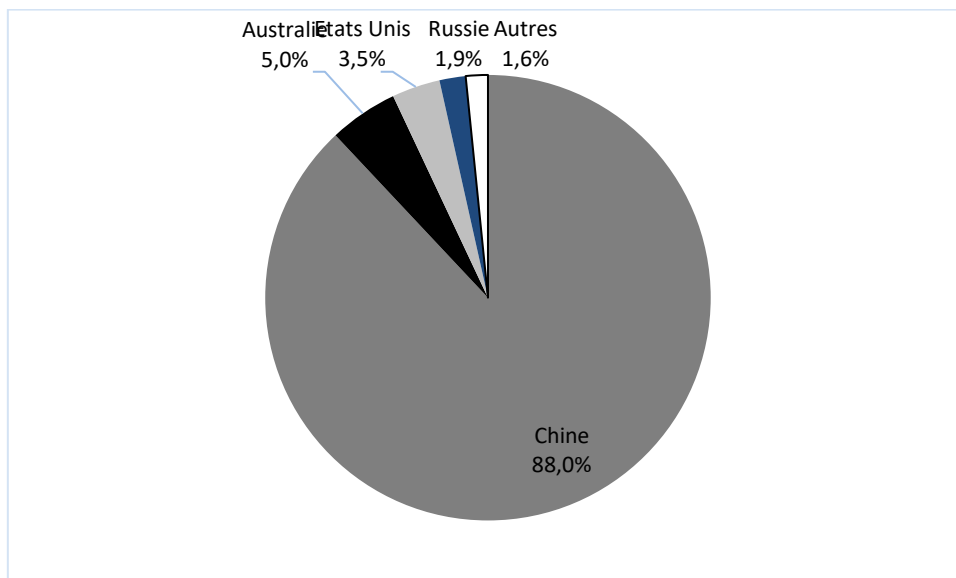


Figure 2 : Répartition mondiale de l'exploitation minière des terres rares

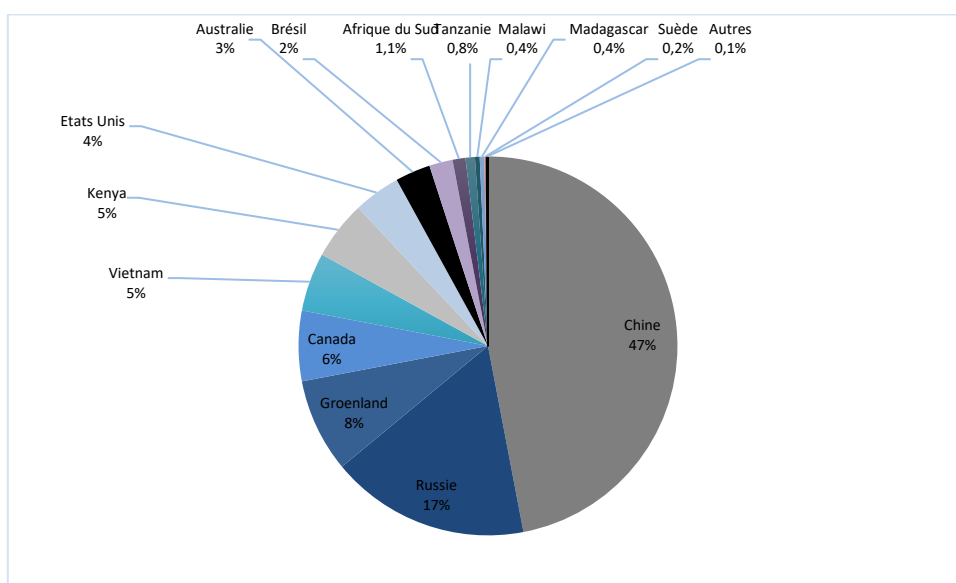


Figure 3 : Répartition mondiale des ressources en terres rares.

Le marché des terres rares devrait pouvoir répondre à la demande durant encore au moins 30 ans (Kifle *et al.*, 2013). Une augmentation de l'extraction des terres rares durant les prochaines années, avec un pic prévu aux alentours de 2040, est d'ailleurs programmée selon Wang *et al.* (2017a). Si la demande en terres rares continue à s'accroître, certains pays producteurs pourraient développer leur marché (Etats-Unis, Brésil, Groenland etc.). Les énergies vertes, notamment éoliennes, sont très demandeuses en terres rares. Ainsi, entre 2016 et 2030, la

consommation de terres rares pour ce type d'énergie devrait augmenter d'environ 150% (34 kt d'oxydes actuellement à 52 kt d'oxydes en 2030) (Zhou *et al.*, 2017). Du fait de leur utilisation croissante dans l'industrie, de premiers impacts sur l'environnement ont d'ores et déjà pu être observés.

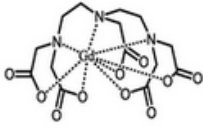
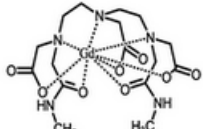
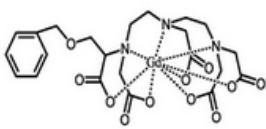
Des anomalies positives des éléments gadolinium, lanthane et samarium ont par exemple été mises en évidence en Allemagne dans les eaux du Rhin (Bau et Dulski, 1996 ; Kulaksiz et Bau, 2013). Si les anomalies observées pour le lanthane et le samarium restent exceptionnelles et particulières à cette étude en raison de la présence d'une usine ayant recours à du craquage catalytique en lit fluidisé, l'anomalie positive en gadolinium se retrouve sur tous les continents. La concentration apportée par l'Homme dans l'environnement est alors calculée à l'aide d'équations comme les équations 3 et 4 décrites précédemment. Concernant les apports anthropiques, seules les molécules à base de gadolinium, rejetées sous forme de complexes, feront l'objet d'un paragraphe spécifique dans ce manuscrit. Ces dernières sont utilisées comme agents de contraste afin d'effectuer des IRM (Imagerie par Résonance Magnétique). Les agents de contraste se démarquent des autres formes de contamination observées car ces derniers possèdent une forte stabilité dans les eaux, induisant une différence de spéciation entre le gadolinium d'origine anthropique par rapport au gadolinium d'origine naturelle qui sera détaillée succinctement dans la partie II.3 de ce chapitre. Une introduction sur les différents complexes pouvant être utilisés comme agents de contraste est donc nécessaire afin de comprendre leur comportement particulier dans les environnements aquatiques.

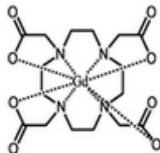
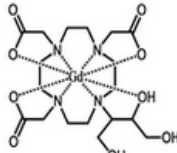
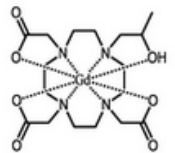
1.3. Une source anthropique importante de gadolinium : les agents de contraste utilisés en IRM.

Le premier agent de contraste à base de gadolinium a reçu son Autorisation de Mise sur le Marché (AMM), en France en 1988 par l'Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé (ANSM). Depuis, une augmentation de la concentration en gadolinium est observable dans les eaux de surface mais également dans les eaux potables (Hatje *et al.*, 2016 ; Tepe *et al.*, 2014 ; Schmidt *et al.*, 2019). Il existe désormais de nombreuses formes de complexes à base de Gd(III) employées dans le domaine médical. Les principales substances

commercialisées en France, actuellement et dans le passé, ainsi que leurs caractéristiques principales sont décrites Tableau 3.

Tableau 3 : Principaux complexes de gadolinium utilisés en IRM et leurs propriétés physicochimiques.

Abréviation	Gd-DTPA	Gd-DTPA-BMA	Gd-BOPTA
Appellation	Magnevist®	Omniscan®	Multihance®
Fabricant	Bayer AG	GE Healthcare AS	Bracco Imaging SPA
Structure chimique [a]			
Type	Linéaire et ionique ^[c]	Linéaire et non ionique ^[c]	Linéaire et ionique ^[c]
Log K (therm)	22,2 ^[b] /22,5 ^[c]	16,9 ^[b] /16,8 ^[c]	22,6 ^[c]
Log P	-3,16 ^[d] / -3,63 ^[e]	-2,13 ^[d] / -2,13 ^[e]	-2,23 ^[d]
AMM	1988	1994	1998

Abréviation	Gd-DOTA	Gd-BT-DO3A	Gd-HP-DO3A
Appellation	Dotarem®	Gadovist®	ProHance®
Fabricant	Guerbet	Bayer AG	Bracco Imaging SPA
Structure chimique [a]			
Type	Macrocyclique et ionique ^[c]	Macrocyclique et non ionique ^[c]	Macrocyclique et non ionique ^[c]
Log K (therm)	24,7 ^[b] /25,3 ^[c]	21,8 ^[b] /21,8 ^[c]	23,8 ^[b] /23,8 ^[c]
Log P	-2,87 ^[e]	-2 ^[d]	-1,98 ^[d] / -1,98 ^[e]
AMM [f]	1989	2000	1994

^[a]Cao *et al.*, 2017 ; ^[b] Krause, (2003) ; ^[c] Telgmann *et al.*, (2013) ; ^[d] Caravan *et al.*, (1999) ; ^[e] Wedeking *et al.*, (1992) ; ^[f] ANSM (<https://ansm.sante.fr/>). Log K représente la constante thermodynamique de stabilité globale ($K = [ML]/([M]*[L])$) et Log P représente le coefficient de partage octanol/eau [d] ou parfois butanol/eau [e].

Le temps de demi-vie du complexe Gd-DTPA²⁻ est estimé à 100 jours (Holzbecher *et al.*, 2005), faisant de lui un bon traceur environnemental. Leur spéciation dans l'environnement est souvent étudiée à l'aide de couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse (par exemple HILIC-ICP-MS - Künnemeyer *et al.*, 2008 ; Telgmann *et al.*, 2013 ; Birka *et al.*, 2016a). Cette technique permet d'obtenir des limites de quantification assez basses pour pouvoir déterminer la distribution de ces complexes dans des milieux naturels. On remarque que les complexes peuvent être regroupés selon leur géométrie (linéaire ou macrocyclique) et leur charge. Généralement, les complexes macrocycliques possèdent une stabilité plus importante à la fois dans le corps humain et dans l'environnement.

Les complexes linéaires ont été de moins en moins utilisés, avant d'être interdits (Magnevist® et Omniscan®) ou limités à certains usages (MultiHance®) en Europe (European Medicines Agency, 2017), en raison d'une accumulation plus importante de ce type de complexes dans le corps humain (Hoggard et Roditi, 2017 ; Darrah *et al.*, 2009). Cette accumulation de Gd dans l'organisme est plus importante dans le cas de patients atteints d'une défaillance rénale, rendant l'élimination des complexes linéaires de gadolinium plus difficile. L'excès en gadolinium provoqué par cette mauvaise élimination est tel, qu'il peut entraîner des cas de fibroses systémiques néphrogéniques (Grobner, 2006 ; Thomsen et Marckmann, 2006 ; Bernstein *et al.*, 2012). Concernant les techniques de dégradation ou décontamination, notamment employées pour le traitement de l'eau potable, les différents ligands utilisés pour stabiliser le gadolinium peuvent entraîner des différences de dégradation des agents de contraste. Ainsi Birka *et al.* (2016b) ont montré que le Gd-BOPTA pouvait être dégradé par les rayonnements ultra-violets dans différentes matrices aqueuses (eau filtrée / non filtrée / eau potable). En revanche, aucune dégradation n'a été observée avec les autres complexes testés (Gd-DTPA / DOTA / BT-BO3A). Les expériences étaient cependant effectuées avec des concentrations assez élevées de complexes (0,5 mM) par comparaison avec celles retrouvées dans l'environnement. Le même groupe de recherche (Birka *et al.*, 2016a) a également mis en évidence la dégradation du Gd-BT-DO3A, mais cette fois-ci à des concentrations représentatives du milieu naturel comprises entre 17 et 30 ng L⁻¹ de Gd-BT-DO3A (quand quantifiable), après une étape de chloration. Dans cette étude, la concentration des autres complexes restait constante avant et après cette étape. Ainsi, il apparaît que la dégradation

de ces complexes organo-métalliques par les procédés classiques de traitements des eaux n'est pas systématique et que des études complémentaires nécessitent encore d'être menées.

II. Les terres rares dans les environnements aquatiques

II.1. Influence de différents paramètres sur la spéciation et la distribution des terres rares

Plusieurs études s'intéressent au devenir des terres rares dans les sols ou les plantes (Brioschi *et al.*, 2013 ; El-Ramady, 2010 ; Guénet *et al.*, 2018) et mettent notamment en évidence une plus grande biodisponibilité des LREEs par rapport aux HREEs. Ces dernières sont de manière générale susceptibles de former des complexes plus stables avec les différents ligands inorganiques présents dans l'environnement. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons tout particulièrement aux compartiments aquatiques, tout en gardant à l'esprit que la spéciation des terres rares au niveau continental peut influencer le profil de concentration obtenu au niveau des systèmes aquatiques, en considérant par exemple les processus de lessivage ou d'érosion des sols (Aide et Aide, 2012 ; Andersson *et al.*, 2006).

Les études concernant la spéciation des terres rares se sont multipliées au cours des deux dernières décennies. Tous les compartiments aquatiques ont été étudiés : eaux souterraines (Noack *et al.*, 2014 ; Alakangas *et al.*, 2014), lacs (Amyot *et al.*, 2017 ; Noack *et al.*, 2014), STEU (Rabiet, 2006 ; Verplanck *et al.*, 2010), rivières (Kulaksiz et Bau, 2013), mers (Kulaksiz et Bau, 2007 ; Shaw *et al.*, 2003), océans (Lawrence et Kamber, 2007 ; Abbott *et al.*, 2015), zones profondes océaniques (Patten et Byrne, 2017 ; Akagi, 2013), eaux potables (Tepe *et al.*, 2014 ; Schmidt *et al.*, 2019) et sédiments (Tranchida *et al.*, 2011 ; Chaillou *et al.*, 2006). Les effets d'événements climatiques sur la spéciation des terres rares ont également été grandement étudiés : fontes de glace (Kim *et al.*, 2015 ; Andersson *et al.*, 2006), inondations (Hissler *et al.*, 2016), éruptions volcaniques (Tepe et Bau, 2014 ; Inguaggiato *et al.*, 2016), variabilités saisonnières (Shiller, 2002 ; Möller *et al.*, 2014), érosions ou dissolutions de phases particulières (Su *et al.*, 2017 ; Pearce *et al.*, 2013). Tous ces types d'eaux et de phénomènes entraînent une très grande diversité de comportements des terres rares. Les éléments jugés comme étant les plus importants seront récapitulés dans ce manuscrit.

La spéciation, la distribution et la mobilité des terres rares dans les environnements aquatiques sont fortement impactées par différents facteurs tels que la salinité, le pH, la force ionique, la concentration des espèces anioniques ou encore les quantités de matières organiques dissoutes ou de colloïdes inorganiques (Pourret *et al.*, 2010 ; Censi *et al.*, 2018). La spéciation des terres rares dans l'environnement est souvent modélisée à l'aide de logiciels tels que PHREEQC (Inguaggiato *et al.*, 2016 ; Shiller, 2002 ; Möller *et al.*, 2014 ; Verplanck *et al.*, 2005), WHAM 6 avec Humic Ion-Binding Model VI (Pourret *et al.*, 2010), Minteq (Chen *et al.*, 2015) pour ne citer que trois exemples. Les terres rares sont majoritairement sous forme de carbonates $[\text{REE}(\text{CO}_3)^+ \text{ ou } \text{REE}(\text{CO}_3)_2^-]$ dans les eaux naturelles à pH alcalins (Tang et Johannesson, 2003) en l'absence de matière organique. De plus, la formation des complexes terres rares/carbonates se fait préférentiellement avec les terres rares lourdes (Cantrell et Byrne, 1987). En milieu acide, et dans certaines conditions particulières, d'autres espèces peuvent être présentes notamment les espèces ioniques non complexées ou complexées avec les ions fluorures, sulfates et phosphates (Inguaggiato *et al.*, 2016 ; Pourret *et al.*, 2010 ; Wood, 1990a ; Craddock *et al.*, 2010). Verplanck *et al.* (2005) ont mis en évidence que des complexes terres rares/phosphates peuvent être dominants à des pH proches de la neutralité. Certaines zones d'ombre sur la spéciation des terres rares subsistent néanmoins en fonction des constantes de complexation sélectionnées pour les calculs de spéciation. Par exemple, une étude a mis en évidence la forte présence de complexes $\text{REE}(\text{H}_3\text{SiO}_4)^{2+}$ dans les eaux profondes des océans (Akagi, 2013). Cette étude se basait sur les constantes de stabilité obtenues par Thakur *et al.* en 2007. Cependant, ces constantes de complexation étaient surestimées de par la présence de silice sous forme polymérique et, après le calcul de nouvelles constantes de formation, la part de complexes terres rares/silice a finalement été estimée négligeable par Patten et Byrne en 2017.

Les ligands organiques jouent également un rôle important dans la spéciation des terres rares (Wood, 1993 ; Johannesson *et al.*, 2004). La majorité des publications s'accorde sur le fait que les terres rares forment des complexes assez forts avec la matière organique dissoute et notamment avec les acides humiques et fulviques. Par exemple, une étude récente réalisée par Stepka *et al.* (2018) a mis en évidence une adsorption forte des TCEs sur des échantillons de sols et de sables. Cependant, en ajoutant des nanoparticules et de la matière humique, les auteurs montrent qu'une partie de ces éléments peut être stabilisée en solution. Pour prendre

un second exemple, avec un ligand de synthèse, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) pourrait jouer un rôle sur la spéciation des terres rares. En effet, sa présence pourrait expliquer la baisse d'adsorption, dans le cadre d'une préconcentration dans les eaux d'une STEU, observée pour une résine greffée avec une fonction iminodiacétate (Fujimori *et al.*, 2019). Cependant, Verplanck *et al.* (2005) n'ont pas mis en évidence la formation de complexes entre les terres rares et l'EDTA, en utilisant un logiciel de modélisation, malgré une concentration en EDTA retrouvée, à 500 mètres en aval d'une STEU à Boulder Creek, similaire à celle retrouvée dans les effluents de la STEU de l'étude de Fujimori *et al.* (2019) ($210 \mu\text{g L}^{-1}$ versus $190\text{-}211 \mu\text{g L}^{-1}$). Ainsi, si Fujimori *et al.* (2019) ont bien montré l'impact de l'EDTA sur le recouvrement d'une extraction sur phase solide, une modélisation plus complète, prenant en compte les concentrations des autres éléments chimiques, aurait pu être intéressante afin de valider cette observation car l'EDTA peut aussi fortement complexer le fer, le zinc ou le cuivre.

Des constantes de stabilité, disponibles dans la littérature, montrent une complexation légèrement meilleure ou similaire des terres rares avec les acides humiques par rapport aux acides fulviques (Sonke et Salters, 2006 ; Takahashi *et al.*, 1997, Tang et Johannesson, 2003). Par exemple, Sonke et Salters (2006) ont déterminé des constantes de formation conditionnelles des complexes terres rares/substances humiques de référence de l'ordre de 10^{10-15} selon le pH ou la force ionique imposés (Suwannee river fulvic acid, Leonardite coal humic acid ou Elliot soil humic acid) (Sonke et Salters, 2006). Les plus faibles constantes étaient observées pour la référence d'acide fulvique. Cependant, ces constantes sont dépendantes du pH, de la force ionique, du numéro atomique des terres rares et de la température et peuvent donc varier. Par exemple, les constantes de formation conditionnelles pour les complexes terres rares/acides fulviques déterminées par Gu *et al.* (2001) sont quant à elles de l'ordre de 10^{3-5} . Yamamoto *et al.* (2005) ont trouvé des constantes de stabilité des fulvates plus fortes que pour les humates montrant la complexité de la matière organique. Des expérimentations à l'aide de techniques spectroscopiques ont essayé de mettre en évidence les mécanismes de complexation des terres rares avec la matière organique (Chen *et al.*, 2015). Selon Pourret (2006), plus de 60% des terres rares dissoutes dans les eaux de rivière se trouvent complexées à de la matière organique. Cette complexation peut également être mise en évidence à l'aide de techniques d'ultrafiltration permettant de différencier les terres rares « dissoutes vraies » (sous forme de REE^{3+} ou de complexes inorganiques) et les complexes formés avec les

colloïdes et/ou la matière organique (Pédrot, 2009 ; Sholkovitz, 1993 ; Viers *et al.*, 1997 ; Braun *et al.*, 1998).). Finalement, les complexes terres rares/substances humiques sont généralement présents de manière majoritaire à pH neutre (Takahashi *et al.*, 1997 ; Pourret *et al.*, 2007).

La complexation des terres rares par les substances humiques est influencée par plusieurs paramètres (Sonke et Salters, 2006). Elle augmente indépendamment, le plus souvent, lorsque le pH augmente, que la force ionique diminue et que le rayon ionique de la terre rare diminue. De manière générale, la complexation des terres rares (et notamment les HREEs) par les carbonates rentre en compétition avec les complexes terres rares/matière organique. Ainsi à pH = 7 et sur la base de calculs d'équilibres thermodynamiques en prenant 100% d'acide humique ou 100% d'acide fulvique, $[\text{Lu}(\text{CO}_3)_x]^{3-x}$ représente 31% avec $x = 1$ et 2 (69% pour les complexes acide humique/Lu) et 62% (38% pour les complexes acide fulvique/Lu) de Lu total (Tang et Johannesson, 2010).

Des interactions plus complexes peuvent également se produire car les complexes terres-rares/substances humiques peuvent également s'adsorber sur des colloïdes inorganiques tels que les hydroxydes de fer ou les oxydes de manganèse (Davranche *et al.*, 2005). Cela conduit généralement à une distribution particulière des terres rares, entre la fraction solide et la fraction liquide. Ce phénomène, appelé effet tétrade, est observable par représentation graphique (Figure 4) de la constante de fractionnement (solide/liquide) appD ou K_D (avec $K_D = [\text{REE}]_{\text{solide}}/[\text{REE}]_{\text{solution}}$) en fonction des terres rares (Masuda et Ikeuchi, 1979 ; Bau, 1999).

Sur ce type de représentation graphique, une anomalie négative en cérium peut apparaître dans les eaux après ultrafiltration. Cette anomalie est due à un processus se déroulant en 2 étapes : (i) adsorption de Ce(III) et des autres terres rares sur le dioxyde de manganèse ; et (ii) oxydation partielle de Ce(III) en Ce(IV) à la surface du dioxyde de manganèse. Ce(IV) étant moins soluble que Ce(III), cela conduit à un déplacement des équilibres en défaveur du cérium dissous. Cet effet peut parfois être masqué par le pH car une adsorption cationique des terres rares avec un degré d'oxydation (III) existe à partir d'un certain pH selon la phase inorganique (Ohta et Kawabe, 2001).

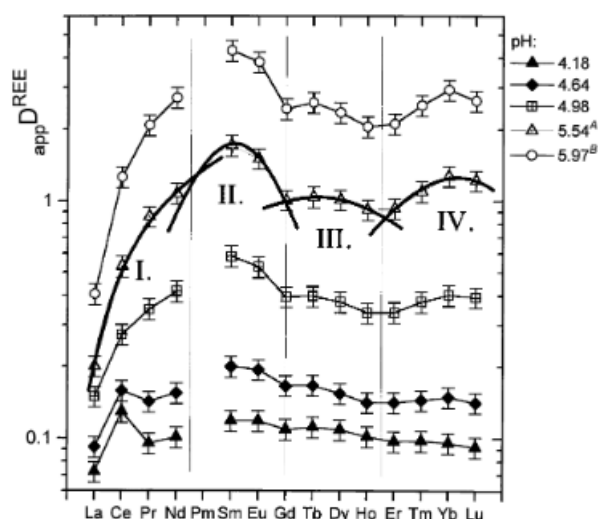


Figure 4 : Exemple de représentation graphique d'effet tétrade.

A et B indiquent que les concentrations ont été divisées par 4 et 16 pour faciliter la représentation graphique. $appD^{REE}$ correspond à la fraction $[REE]_{oxyhydroxyde\ de\ Fe} / [REE]_{solution}$. I – IV représente le fractionnement des terres rares en 4 courbes concaves représentatives d'un effet tétrade de type M. Source : Bau, 1999.

En présence de substances humiques l'effet tétrade n'est pas observé. Le profil est constant car la liaison entre les complexes terres rares/substances humiques et les complexes inorganiques s'effectue via les substances humiques. Enfin, Pourret *et al.* (2008) ont montré que l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV), en présence de carbonates, était masquée par la présence de matières organiques et non pas inhibée contrairement aux hypothèses avancées par Davranche *et al.* (2004 & 2005). En effet, cette étude montre que la présence de carbonates en solution peut permettre l'oxydation de Ce(III) en Ce(IV) puis qu'une ultrafiltration montre une anomalie négative dans la fraction dissoute « réelle » (inférieure à environ 1 nm) alors qu'une anomalie positive est observable dans la fraction humique du fait de la plus grande affinité de Ce(IV) avec cette fraction. Ainsi, l'oxydation de Ce(III) en Ce(IV) a pu se produire malgré la présence de matières organiques.

Enfin, lorsque le fer ou d'autres éléments sont présents en quantité très importante (de l'ordre de la centaine de $\mu g\ L^{-1}$), il peut exister un phénomène de compétition en faveur de l'adsorption sur la matière organique. Selon Marsac *et al.* (2011), les sites de complexation varient en fonction de la nature des terres rares (LREEs ou HREEs) mais également en fonction du pH. Ainsi, les HREEs auront tendance à se complexer avec des sites de complexation forts tandis que les LREEs ne se complexent pratiquement qu'avec des sites de complexation faibles. Le terme « site fort » se réfère à des chélates (groupements multicarboxyliques,

phénoliques avec présence potentielle d'hétéroatomes tels que l'azote ou le soufre) ; le terme « site faible » correspond quant à lui à des sites bidentates non-chélates tels que les carboxylates. L'EDTA et l'acétate servent parfois à modéliser respectivement les sites forts et faibles (Marsac, 2017). L'affinité des HREEs avec les sites comprenant des phénolates de la substance humique augmente lorsque le pH augmente. Toujours selon Marsac *et al.* (2012 et 2013), les cations aluminium et fer(III) peuvent influencer la complexation des terres rares. A pH 3, par exemple, Al^{3+} et Fe^{3+} vont plutôt rentrer en compétition avec les HREEs sur les sites de complexations dits forts (multidentates par exemple). Une différence se fait entre les deux éléments à pH 6 car le complexe AlOH^{2+} va être en compétition uniquement sur les carboxylates alors que FeOH^{2+} est en compétition sur les deux types de sites (forts et faibles). L'influence du pH de la solution sur la complexation des terres rares avec les substances humiques est confirmée par une autre étude (Pourret et Martinez, 2009). Lors des expériences menées avec 10 et 20 mg L^{-1} d'acide humique et un pH inférieur à 8, la densité totale des sites était similaire pour toutes les terres rares, alors que la densité totale des sites variait pour chaque élément pour une concentration de 5 mg L^{-1} d'acide humique et un pH supérieur à 10. Cette différence s'explique par l'expression des deux sites de complexation de l'acide humique (Figure 5) à pH supérieur à 10 [sites carboxylates (faibles) et sites phénolates (forts)] alors que dans les expériences à 10 et 20 mg L^{-1} , le pH était trop faible pour que les phénolates puissent s'exprimer (Figure 5). Dans cette étude, bien que les terres rares se complexent préférentiellement aux sites carboxylates, les terres rares lourdes montrent à nouveau une plus grande affinité que les LREEs pour les sites phénoliques. Le ratio terres rares/matières organiques a également une influence sur la complexation. Plus les terres rares sont en faibles concentrations, plus leur affinité avec les sites forts augmentent. Cependant, Marsac *et al.* (2013) ont mis en évidence la présence d'autres groupes pouvant être caractérisés de sites forts (acides multicarboxyliques avec ou sans azote ou des groupements phosphates) expliquant la possibilité de complexation des terres rares avec les sites forts (en plus des sites phénolates) même à des pH acides.

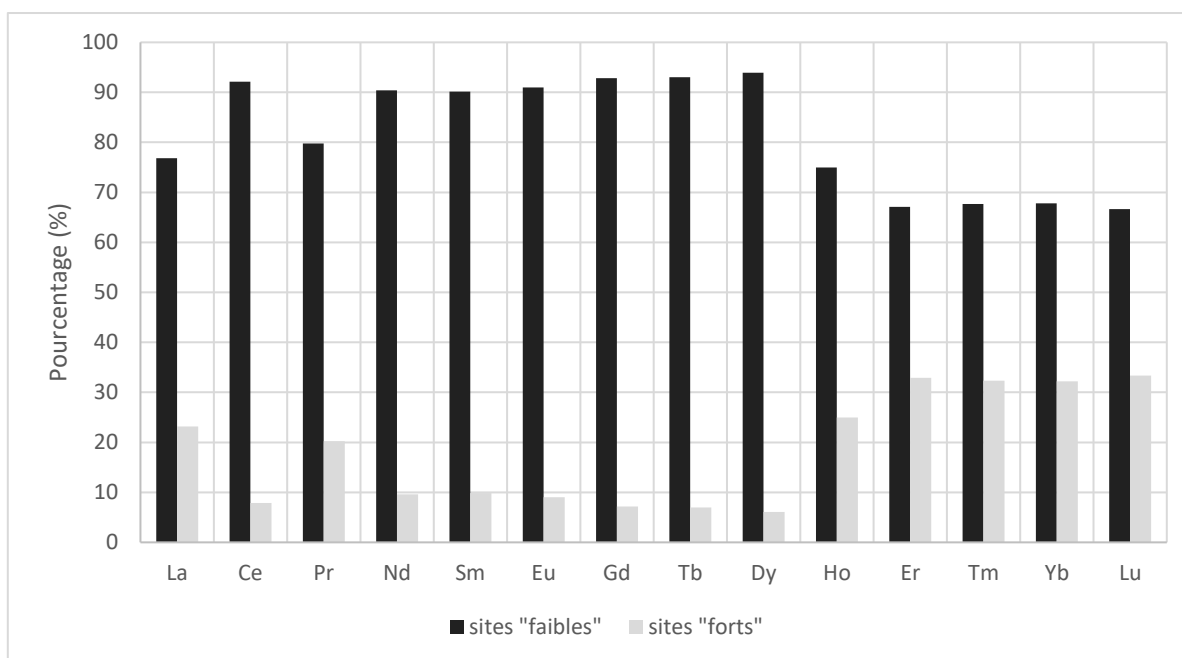


Figure 5 : Répartition des terres rares selon le type des sites de complexation (5 mg L^{-1} d'acide humique).

Source : Pourret et Martinez (2009).

Un autre paramètre pouvant influencer la spéciation des terres rares est la salinité. Généralement les concentrations observées en terres rares dans les rivières, bien que déjà peu importantes en raison de leur faible solubilité, varient de façon significative lors du passage dans une eau estuarienne en raison de la modification de la salinité (Lawrence et Kamber, 2006 ; Wang *et al.*, 2008 ; Nozaki *et al.*, 2000). Toutes les études réalisées jusqu'à présent s'accordent sur le fait que l'accroissement de la salinité du milieu entraîne une diminution non conservative des concentrations en terres rares dissoutes (« removal » car sous la courbe de dilution théorique) selon l'ordre suivant : LREEs > MREEs > HREEs (Sholkovitz, 1995 ; Lawrence et Kamber, 2006 ; Kulaksız et Bau, 2007). Les Figures 6 et 7, utilisant respectivement les données de Lawrence et Kamber (2006) ainsi que celles de Kulaksız et Bau. (2007), illustrent les affirmations précédentes. Des différences sont observables sur les deux figures notamment avec une baisse des concentrations beaucoup plus marquée Figure 6. Cependant, les prélèvements ne sont pas effectués à des salinités identiques. Des différences de composition de substances humiques doivent également entrer en jeu.

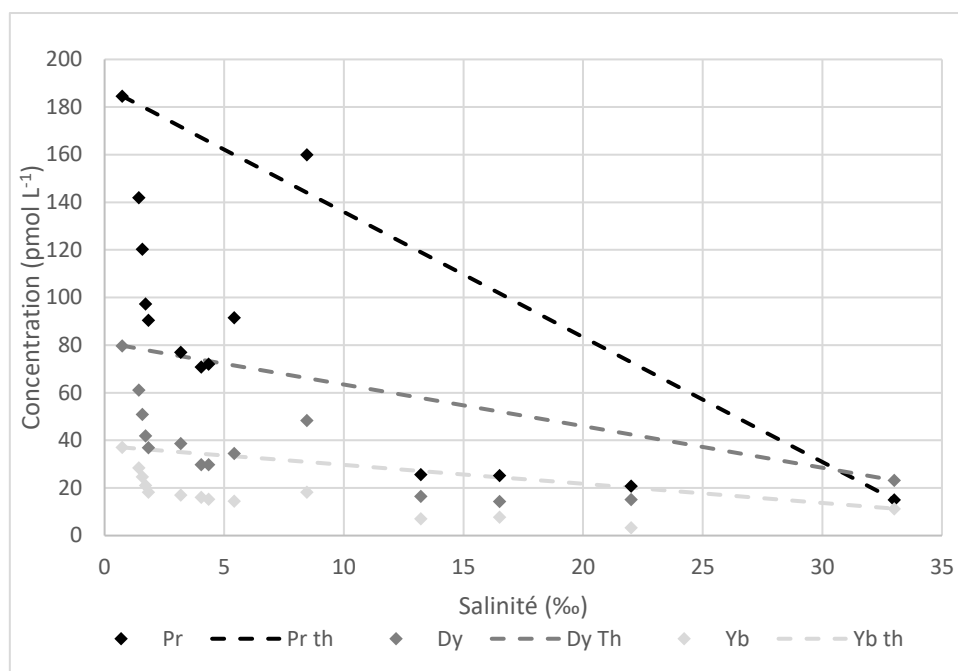


Figure 6 : Evolution de la concentration en terres rares dissoutes en fonction de la salinité dans l'estuaire d'Elimbah Creek (Australie).

Les courbes en pointillés correspondent à la courbe théorique en cas de comportement conservatif des terres rares en prenant les extrémités disponibles. Source : Lawrence et Kamber, 2006

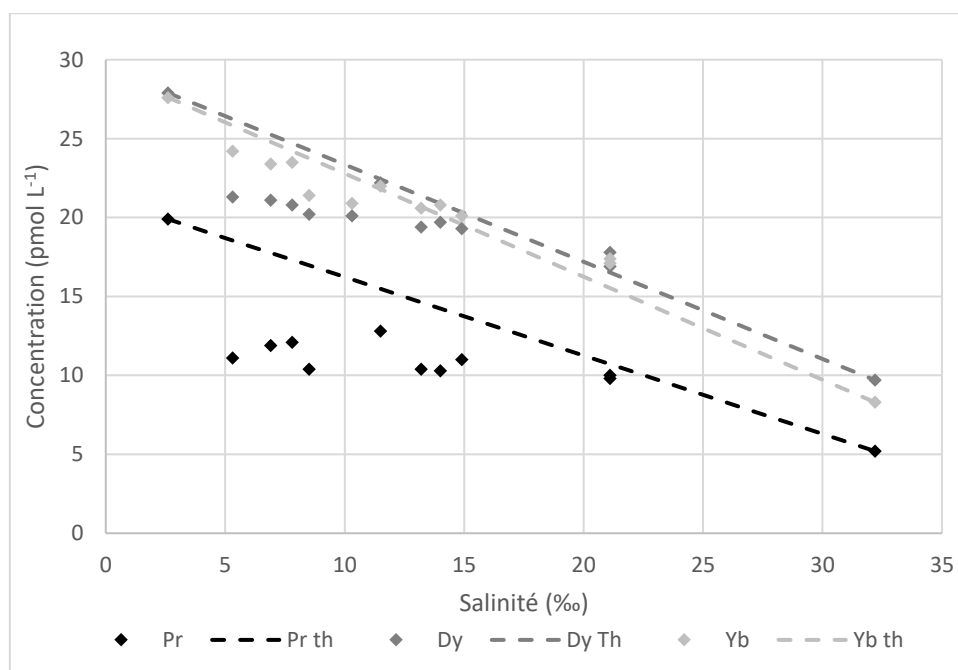


Figure 7 : Evolution de la concentration en terres rares dissoutes en fonction de la salinité dans l'estuaire de la Weser (Allemagne).

Les courbes en pointillés correspondent à la courbe théorique en cas de comportement conservatif des terres rares en prenant les extrémités disponibles. Source : Kulaksız et Bau, 2007

Cela s'explique par la coagulation/floculation de la matière organique lorsque la salinité augmente. Cette coagulation/floculation de la matière organique est plus marquée pour les acides humiques que pour les acides fulviques (Lefebvre et Legube, 1993). Ces études ont également montré qu'une remobilisation des terres rares peut être observée suivant le gradient de salinité. Le passage d'une eau de rivière à une eau faiblement saline entraîne un abaissement important de la concentration en terres rares en raison de l'agrégation de la matière organique. Cependant, l'augmentation de la salinité va, par la suite, entraîner une remobilisation/redissolution des terres rares dans l'eau (avec une concentration parfois plus grande que celle initialement mesurée). Nozaki *et al.* (2000) ont observé le même phénomène lorsque la salinité dépassait 10‰. La zone de salinité où la remobilisation des terres rares se produit est assez variable selon les publications. Les auteurs évoquent comme explication une désorption des terres rares des sédiments ou d'autres sources comme la reminéralisation de la matière organique sédimentaire ou un apport d'eaux souterraines. Une explication plausible à cette augmentation pourrait être reliée à une augmentation de force ionique avec une diminution des constantes de stabilité conditionnelles (Sonke et Salters, 2006). Pour des salinités supérieures à 17‰ : la concentration en LREEs continue de décroître tandis que celle des HREEs augmente ou reste stable. Lawrence et Kamber (2006) n'expliquent pas ce phénomène et mettent en garde sur le fait que les faibles concentrations mesurées en HREEs, en raison de la dilution des échantillons de forte salinité, peuvent induire des erreurs sur les mesures. Aucune explication claire n'est également donnée en ce qui concerne l'abaissement de la concentration en terres rares dans les zones de salinité les plus fortes. Seule une indication sur la turbidité qui est maximale dans cette zone de salinité est énoncée. Cet effet n'est cependant pas observé dans d'autres études.

Ce phénomène de déplétion dans les eaux fortement salées est néanmoins concordant avec les observations faites notamment par Abbott *et al.* (2015) et Aksentov et Sattarova (2016) sur respectivement les eaux interstitielles et les sédiments. Aksentov et Sattarova (2016) observent effectivement que les sédiments de la baie de l'Amour (Japon) possèdent un profil enrichi en LREEs sans doute induit par la précipitation plus importante des LREEs avec des hydroxydes de fer (potentiellement des formes hybrides avec des hydroxydes de fer recouverts de matière organique) par rapport aux HREEs. Ces dernières dans des eaux avec des pH faiblement alcalins (8-8,5) peuvent former, de façon préférentielle, des complexes

avec des ions carbonates, augmentant ainsi leur stabilité (Tishchenko *et al.*, 2011). Cette observation est également confirmée par Pourret *et al.* (2010) selon lesquels l'adsorption des terres rares sur des surfaces minérales suit la distribution suivante lorsque le pH augmente : LREEs > MREEs > HREEs. Abbott *et al.* (2015) ont montré que les enrichissements en LREEs et HREEs étaient différents dans les eaux interstitielles selon la profondeur de prélèvement et selon les sites étudiés. Généralement, l'enfouissement favorise un enrichissement en HREEs dans ces eaux. Les LREEs semblent plutôt adsorbées dans les sédiments de type ferrihydroxyde, ce qui les retient dans les sédiments de surface, tandis que des phénomènes de complexation/libération des HREEs permettent de les retrouver plus en profondeur.

Des effets microbiologiques peuvent également expliquer la différence de spéciation des terres rares dans certains cas et ne sont pas à exclure (Shiller, 2002 ; Takahashi *et al.*, 2005, Guénet *et al.*, 2018). Ainsi l'oxydation du cérium peut être reliée à celle du manganèse qui peut se produire avec certaines activités microbiennes (Moffett, 1990). La concentration en chlorophylle *a* est également étroitement corrélée aux anomalies en cérium. Plus la concentration en chlorophylle augmente, plus l'anomalie en cérium diminue (Censi *et al.*, 2010). Censi *et al.* suggèrent qu'une plus grande concentration en chlorophylle *a* empêché la formation de CeO₂ ou que ce dernier est piégé dans des fractions colloïdales organiques masquant ainsi sa formation par l'utilisation de techniques de filtration classiques (Pourret *et al.*, 2008). Des cycles journaliers peuvent également être observés pour les terres rares dissoutes avec des concentrations plus faibles dans l'après-midi et plus fortes la nuit (Gammons *et al.*, 2005). Ce cycle pourrait être expliqué par l'adsorption des terres rares sur des hydroxydes de fer fraîchement formés (Gammons *et al.*, 2005).

Ainsi, les terres rares sont présentes dans les environnements aquatiques avec un enrichissement lié, dans certains cas, à l'activité humaine. Leurs spéciations demeurent assez complexes au sein des environnements aquatiques. La section suivante aborde les impacts possibles sur les organismes (flore + faune) d'un enrichissement en terres rares dans les systèmes aquatiques.

II.2. Etudes écotoxicologiques menées sur les terres rares, accumulation dans les organismes aquatiques et effets potentiels sur l'Homme

II.2.1. Ecotoxicité des terres rares : généralités et exemples variés

Contrairement à certains métaux pour lesquels des valeurs de NQE sont inscrites dans la DCE (2000/60/CE et 2006/118/CE), il n'existe à ce jour pas de recommandation concernant les concentrations en terres rares dans les environnements aquatiques. Seule une étude néerlandaise (Sneller *et al.*, 2000) donne des indications sur les concentrations maximales admissibles, pour 8 éléments du groupe des terres rares, dans les eaux de rivières, de mers et dans les sédiments associés. Ces valeurs sont comprises entre 1,8 et 22 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour les eaux de rivières, et entre 0,28 et 3,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour les eaux de mer. Les effets toxiques des terres rares sont généralement associés à leur capacité à être en compétition avec Ca^{2+} et Mg^{2+} dans les membranes cellulaires ou à leur précipitation avec les phosphates pouvant entraîner une baisse de la concentration des nutriments dans le milieu (Sneller *et al.*, 2000 ; Herrmann *et al.*, 2016 ; Romero-Freire *et al.*, 2019). Ces polluants, considérés comme émergents, sont de plus en plus étudiés dans le domaine écotoxicologique. Récemment, un logiciel WHAM-T_{TOX} (Tipping *et al.*, 2019), prenant en compte la spéciation des éléments et les données fournies comprenant 2037 « half maximal Effective Concentrations (EC_{50}) » pour 24 métaux, a montré que les lanthanides faisaient partie des éléments les moins toxiques parmi ceux étudiés. Cependant la détermination de la toxicité ne doit pas se limiter aux effets sur une espèce comme *Hyaella azteca* (crustacé amphipode d'eau douce) dans le cadre de cette étude. Ceci révèle donc les lacunes en termes de connaissances sur l'écotoxicité des terres rares en comparaison avec des éléments comme le cuivre ou le cadmium. La faible toxicité des terres rares serait cohérente avec l'étude d'Haley (1979). Cependant, une récente investigation menée sur six espèces différentes a mis en évidence que les terres rares pouvaient parfois s'avérer plus toxiques que certains éléments tels que le cadmium, le plomb ou le zinc notamment si les terres rares sont sous formes ioniques libres (*i.e.* REE^{3+}) (González *et al.*, 2015). A l'heure actuelle, aucun modèle n'a été proposé pour prédire l'écotoxicité des terres rares (González *et al.*, 2014). Blinova *et al.* (2018) indiquent, en se basant sur deux autres études (Borgmann *et al.*, 2005 ; Kurvet *et al.*, 2017), que les différences en termes de toxicité observées relèvent d'une différence de spéciation des terres rares et non pas d'une différence

de toxicité au niveau individuel des lanthanides. Ainsi, les voies d'adsorption, la spéciation de l'élément et les réponses des organismes à un élément sont autant de paramètres à prendre en compte lors de l'évaluation de la toxicité d'un élément (Sneller *et al.*, 2000 ; González *et al.*, 2014).

Ng *et al.* (2011) ont regroupé les résultats de plusieurs tests écotoxicologiques menés sur diverses espèces avec différents paramètres étudiés. On peut observer une grande variabilité de réponses concernant les études écotoxicologiques sur les terres rares. Des effets toxiques ont, par exemple, été mis en évidence dès 10 ng L⁻¹ pour Tm d'après un test de « half maximal Lethal Concentration (LC₅₀) » réalisé sur 7 jours avec une eau faiblement dure sur l'espèce *Hyalella azteca* (Borgmann *et al.*, 2005). Cependant, pour l'espèce *Daphnia magna* (crustacé planctonique), ayant été exposée 48 heures dans une solution (eau dure) contenant des terres rares, la toxicité a été évaluée à 24 mg L⁻¹ (Den-Ouden, 1995). Les valeurs d'EC₅₀, pour la plupart des expériences compilées dans cette étude restent cependant bien supérieures aux concentrations que l'on retrouve habituellement dans les environnements. Certaines valeurs comme les « Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) » sont de bons indicateurs pour évaluer l'écotoxicité d'une substance. Les PNECs déduites pour Ce, Gd et Lu sont respectivement 53,6 ; 56,9 et 5,84 µg L⁻¹ (González *et al.*, 2015). Pour le lanthane, une PNEC de 4 µg L⁻¹ est proposée pour les eaux de rivière tandis que pour les sédiments une valeur de concentration maximale permise de 36,9 mg kg⁻¹ est annoncée (Herrmann *et al.*, 2016). Ces valeurs sont dépendantes des types de tests écotoxicologiques effectués, du temps d'exposition et de l'espèce choisie. D'autres études visant à évaluer la toxicité des sédiments et des REEs disponibles en solution ont été menées (Romero-Freire, 2018). Les valeurs de « maximal one tenth Inhibition Concentration (IC₁₀) » sont généralement de l'ordre du mg kg⁻¹ pour les sédiments et de la dizaine de µg L⁻¹ pour la phase dissoute.

La majorité des études évalue les effets toxiques du lanthane et du cérium. Le gadolinium suscite néanmoins un intérêt croissant en raison de sa forte concentration dans l'environnement (Ng *et al.*, 2011 ; Pagano *et al.*, 2015). Le cérium a été étudié sous sa forme nanoparticulaire et sous ses formes insolubles (Ma *et al.*, 2016 ; Zhang *et al.*, 2016). Les valeurs pour lesquelles des effets toxiques des nanoparticules sont observables restent très élevées (de l'ordre de la centaine de mg L⁻¹) pour 14 espèces de protistes ciliés (cellules eucaryotes). Des effets sur la durée de vie et la viabilité ont cependant été observés dès 200 ng L⁻¹ (Zhang

et al., 2011). L'étude sur *Corbicula fluminea* (palourde d'eau douce) (Koehlé-Divo *et al.*, 2018) montre des effets toxiques des nanoparticules de cérium dès $10 \mu\text{g L}^{-1}$, valeur proche de celles que l'on pourrait retrouver au maximum dans l'environnement variant généralement de 0,1 à $1 \mu\text{g L}^{-1}$ selon O'Brien et Cummins (2011).

Au regard des possibles fortes teneurs en gadolinium dans certains systèmes aquatiques, il est intéressant de comparer les concentrations retrouvées dans l'environnement à certaines valeurs écotoxicologiques disponibles dans la littérature. L'introduction de gadolinium, sous forme ionique, dans une eau de mer artificielle pour des concentrations variant de 15 à $120 \mu\text{g L}^{-1}$ a mis en évidence un effet toxique de ce dernier sur l'espèce *Mytilus galloprovincialis* (moule) puisque certains mécanismes de défense sont activés même pour les plus faibles concentrations testées (Henriques *et al.* 2019). Une étude sur la même espèce, étudiant les effets d'un mélange de terres rares (*i.e.* Ce, Gd, Lu) a mis en évidence des effets de synergie pour certains tests mais des effets d'inhibition concernant d'autres tests écotoxicologiques (Romero-Freire *et al.*, 2019). Pour cette étude, la valeur de PNEC associée au mélange de ces trois éléments est de $1,30 \mu\text{g L}^{-1}$, valeur pouvant être atteinte dans certaines régions contaminées en Ce notamment. Cependant selon les études, les valeurs de PNEC, basées sur une exposition à du gadolinium seul (forme ionique), sont très variables avec des valeurs atteignant $57 \mu\text{g L}^{-1}$ (González *et al.*, 2015), voire $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (Bouissou-Schurtz *et al.*, 2014). Les valeurs de PNEC dépendent des espèces étudiées, des méthodes utilisées et des facteurs de sécurité appliqués, ce qui explique la variabilité des concentrations proposées dans la littérature. De plus, une étude menée uniquement sur le gadolinium sous forme d'agents de contraste (Perrat, 2017) a montré que même avec des valeurs de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, les espèces étudiées [*Dreissena rostriformis bugensis* (mollusque bivalve) et *Corbicula fluminea*] ne sont pratiquement pas impactées sauf à long terme où la mortalité atteint environ 30% (observation d'un effet d'adaptabilité d'une des deux espèces, aucun effet observé sur l'autre). Cependant l'auteur a choisi une PNEC de 2 ng(Gd) L^{-1} pour le Gd-DTPA en raison de l'expression de certains marqueurs biologiques dès des concentrations de 20 ng(Gd) L^{-1} . Cette valeur semble très alarmiste d'autant que d'autres études sur le gadolinium complexé (Gd-DTPA) avaient statué sur une PNEC de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (Neubert *et al.*, 2008). De plus, les complexes de gadolinium sont généralement beaucoup moins toxiques que des espèces comme GdCl_3 ou Gd^{3+} (Perrat, 2017 ; Neubert *et al.*, 2008 ; Sakol *et al.*, 2020).

Finalement, même si les études se multiplient depuis 10 ans, les données écotoxicologiques des terres rares restent encore peu précises, liées en partie à la multiplication des protocoles expérimentaux. De nombreuses zones d'ombre restent à éclaircir sur la toxicité de certaines terres rares ou des nanoparticules à base de terres rares (Blinova *et al.*, 2020).

II.2.2. Accumulation dans les organismes aquatiques et potentiels effets sur l'Homme

Les terres rares peuvent s'accumuler dans différents organismes aquatiques. Certaines publications recensent les facteurs de bioconcentration ou les facteurs de bioaccumulation de plusieurs espèces (Herrmann *et al.*, 2016 ; Ng *et al.*, 2011). Cette bioaccumulation, comme la toxicité, dépend de la spéciation des terres rares dans l'environnement (Herrmann *et al.*, 2016 ; Perrat, 2017). Quelques études s'intéressent aux capacités bioaccumulatrices de certaines espèces sentinelles afin de pouvoir les utiliser comme outils de biosurveillance (Bonnail *et al.*, 2017 ; Favas *et al.*, 2018).

Généralement, les concentrations retrouvées dans les milieux/organismes suivent la répartition suivante (Amyot *et al.*, 2017 ; MacMillan *et al.*, 2017 ; Mayfield et Fairbrother, 2015 ; Squadron *et al.*, 2019) :

$[REEs]_{\text{Sédiment}} > [REEs]_{\text{Benthos}} \approx [REEs]_{\text{Zooplankton}} > [REEs]_{\text{Poisson}} > [REEs]_{\text{eau}}$ (Figure 8).

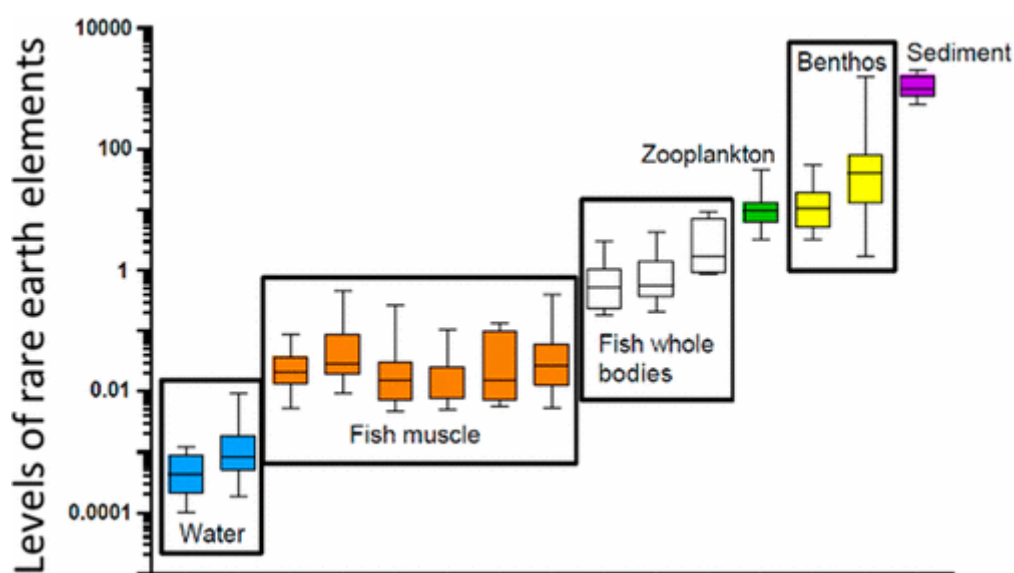


Figure 8 : Concentration en terres rares dans les environnements et les espèces aquatiques. $[REEs]_{\text{eau}}$ en nmol mL⁻¹ et en nmol g⁻¹ masse sèche pour les autres. Source : Amyot *et al.* (2017)

Les concentrations en terres rares accumulées diminuent le long des réseaux trophiques. Les études mettent par ailleurs en avant les faibles concentrations dans les muscles/tissus de vertébrés ou de poissons. L'impact de la consommation de ces animaux sur l'ingestion de terres rares s'avère donc limité pour l'Homme (Yang *et al.*, 2016).

Même si la consommation de poissons n'entraîne pas d'effets indésirables liés à l'ingestion de terres rares, d'autres sources d'exposition aux terres rares existent et peuvent dans ce cas conduire à des risques pour la santé humaine. En effet, outre les agents de contraste utilisés dans l'imagerie médicale, une contamination liée à la proximité d'une population par rapport à une zone minière, agricole ou de dépôts de déchets électroniques peut être envisagée (Wang *et al.*, 2017b ; Henríquez Hernández *et al.*, 2017 ; Tong *et al.*, 2004). Très peu d'études existent sur l'influence des terres rares sur la santé humaine. Les terres rares présentes en quantité plus importante dans l'organisme pourraient augmenter le risque de développer de l'hypertension (Wang *et al.*, 2017b) ou une anémie (Henríquez Hernández *et al.*, 2017) bien que ces études restent préliminaires pour le moment. Les effets toxiques des terres rares sur l'Homme semblent aujourd'hui faibles tout comme sa toxicité sur l'environnement.

II.3. Les terres rares traceurs géochimiques et d'activités humaines

Les terres rares peuvent être utilisées comme traceurs dans de nombreux milieux environnementaux. Par exemple, Van Pelt *et al.* (2018) les utilisent comme traceurs pour étudier la dispersion des aérosols et affiner leur modèle afin de prédire la direction des vents. Cependant, nous nous intéresserons plus particulièrement à leurs utilisations pour le fonctionnement des environnements aquatiques. Les terres rares peuvent être utilisées pour différencier les sources allogènes des sources autogènes dans certaines eaux en se basant sur leur comportement quasi-conservatif (Gill *et al.*, 2018). Les sédiments ou les sols sont même parfois enrichis artificiellement en terres rares afin de comprendre les mécanismes de dispersion ou d'érosion des sols notamment dans le cas de processus de lessivage (Spencer *et al.*, 2011 ; Kimoto *et al.*, 2006 ; Michaelides *et al.*, 2010 ; Wen *et al.*, 2014 ; Deasy et Quinton, 2010). Ces techniques permettent d'obtenir un bon suivi du cheminement des sols ou des sédiments lors d'événements pluvieux même si elles restent limitées par certains facteurs (*e.g.* possibilité de désorption des terres rares sur une longue période, effet de dilution trop important, nécessité d'un sol dont le pH varie peu, etc.). Pour la très grande majorité des

études, pour lesquelles aucun ajout de terres rares n'a été effectué, la concentration totale en terres rares peut être utilisée afin de discriminer la provenance de certains sédiments (Wen *et al.*, 2014 ; Jung *et al.*, 2016). Il existe également des études s'intéressant aux retombées atmosphériques des terres rares dans les eaux ou aux interactions roche-eau (Peng *et al.*, 2019 ; Aubert *et al.*, 2002 ; Göb *et al.*, 2013).

Le paragraphe précédent a mis en évidence l'utilité des terres rares afin de comprendre des processus de migration naturels entre différents compartiments environnementaux. L'ensemble des terres rares (prométhium exclu) ainsi que le scandium et l'yttrium peuvent être utilisés simultanément dans ce genre d'étude. Cependant, pour évaluer l'impact anthropique sur l'environnement, certaines terres rares sont plus appropriées et plus étudiées que d'autres. C'est le cas notamment du gadolinium. Si ce dernier est utilisé dans le domaine pharmaceutique (*cf.* section I.3 de ce chapitre), il est également présent dans certains alliages de chrome ou de fer (pour les rendre plus solides), dans des aimants (associé à de l'yttrium) ou encore dans des tubes cathodiques (couleur verte). Cependant, les agents de contraste utilisés en IRM représentent la majeure partie de l'apport en gadolinium anthropogène dans les eaux (Py *et al.*, 2011 ; Hatje *et al.*, 2016). Par ailleurs, il a été prouvé qu'un enrichissement en gadolinium existe en sortie des STEU. Le devenir des agents de contraste à base de gadolinium diffère cependant de celui du gadolinium présent naturellement dans l'environnement. En effet, la stabilité en solution de ce dernier est beaucoup plus faible, notamment dans les eaux à faible salinité. Le gadolinium anthropique sera donc plus facilement transporté sous forme dissoute jusque dans les eaux de mer. En effet, le gadolinium complexé ne co-précipite pas, n'est pas adsorbé et n'effectue pas d'échange avec des particules présentes sur les boues (Möller *et al.*, 2003). Cela démontre la persistance du gadolinium complexé dans le milieu naturel lorsqu'il est issu d'une source médicale (du fait de son utilisation sous forme de polyaminocarboxylates de gadolinium). Le gadolinium (sous forme de complexes stables utilisés pour l'IRM) voit sa concentration moins atténuée lors du gradient de salinité estuarien que celle du gadolinium naturel (Kulaksız et Bau, 2007). La Figure 9 utilise les concentrations obtenues par Kulaksız et Bau (2007) et montre le caractère conservatif du gadolinium anthropique au cours d'un mélange estuarien. Les concentrations sont normalisées par les valeurs de l'EUS afin de calculer le Gd anthropique (Equation 4). Ainsi le gadolinium peut permettre de suivre des flux de masses d'eau issus de STEU (Lawrence et

Bariel (2010)). Cependant le complexe Gd-DTPA notamment, peut être légèrement décomplexé en présence de Fe (III), de Cu (II) voire d'autres terres rares (Rabiet *et al.*, 2014 ; Möller et Dulski, 2010). Cette analyse confirme également que la floculation des hydroxydes de fer, par exemple, impacte faiblement la concentration en Gd-DTPA dissoute.

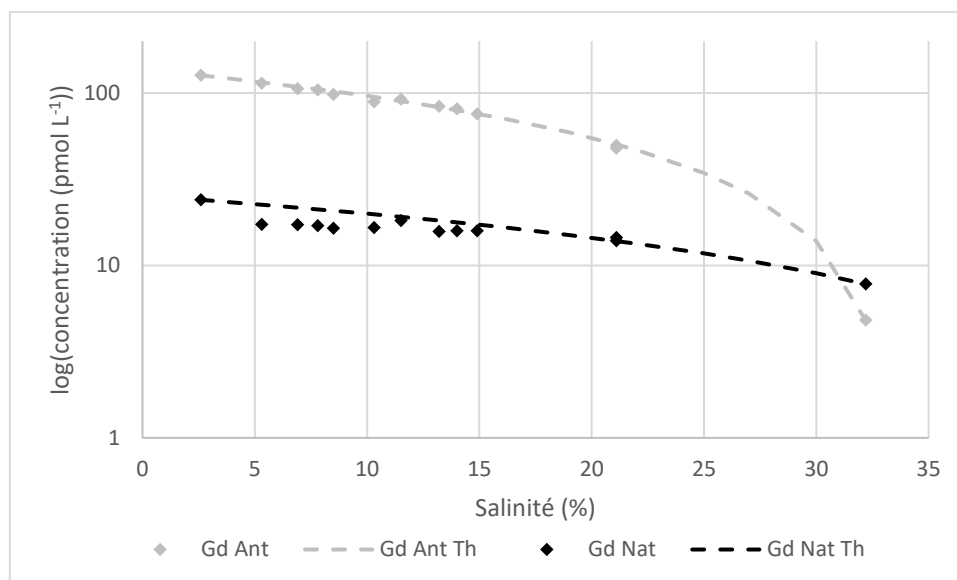


Figure 9 : Différence de comportement du gadolinium anthropique et naturel au cours d'un mélange estuarien dans l'estuaire de la Weser (Allemagne).

Les courbes en pointillés représentent les concentrations attendues si Gd était conservatif. Source : Kulaksız et Bau (2007).

Les autres anomalies positives détectées dans l'environnement concernaient notamment le lanthane ou le samarium (Kulaksız et Bau., 2011 & 2013). Leur forme dans l'environnement était similaire à leur forme naturelle, contrairement au gadolinium. Cette similarité de comportement a été démontrée à l'aide de techniques d'ultrafiltration. L'impact lié aux STEU sur les cours d'eau, a également été mis en évidence par Hissler *et al.* (2015) en utilisant d'autres terres rares que Gd. En effet, l'étude des ratios Sm/Nd et Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁴, souvent utilisés comme traceurs géochimiques (Zhao *et al.*, 2019 ; Huang *et al.*, 2013), couplée à l'étude des isotopes du plomb et du strontium, a permis de déterminer précisément l'impact des différentes sources de pollution dans un bassin fortement contaminé (Hissler *et al.*, 2016). Dans le cadre de cette étude, le bassin est soumis à des STEU (avec des hôpitaux), de l'industrie métallurgique et à un incinérateur de déchets. Enfin, toujours selon Hissler *et al.* (2016), le cérium, de par sa faculté à s'oxyder en Ce(IV), peut également permettre d'obtenir des informations sur l'impact anthropique car son oxydation s'effectue dans des conditions spécifiques et peut donc donner des informations sur le milieu. Cependant, Davranche *et al.*

(2005) mettent en garde sur l'utilisation du cérium comme traceur de conditions d'oxydo-réduction dans des eaux fortement concentrées en matière organique (voir section II-1).

Au travers de ce chapitre les généralités principales relatives aux terres rares ont été exposées. Ces éléments du fait de : (i) leurs faibles concentrations naturelles dans les eaux ; (ii) leur faible toxicité ; (iii) leur utilisation croissante dans l'industrie ; et (iv) leurs propriétés géochimiques particulières, se révèlent être des traceurs particulièrement intéressants dans le cadre d'études environnementales. Le gadolinium est l'élément le plus étudié à cause de son utilisation en tant qu'agent de contraste et de sa forte stabilité. Cependant, l'analyse des terres rares dans leur ensemble fournit également des informations intéressantes en termes de spéciation ou de processus géochimiques ayant pu avoir lieu dans des environnements aquatiques. Dans la même décennie que la découverte de la contamination en gadolinium des cours d'eau, un autre groupe d'éléments a été présenté comme intéressant dans le but de mettre en évidence des pollutions liées à l'Homme : les platinoïdes. Ce groupe de métaux sera abordé dans le chapitre suivant afin de comprendre leur origine, leur chimie et dans quelle mesure ils peuvent servir de traceurs dans les systèmes aquatiques pour certaines activités humaines.

CHAPITRE 2. PLATINOÏDES : GÉNÉRALITÉS ET DEVENIR DANS LES ENVIRONNEMENTS AQUATIQUES

Chapitre 2. Platinoïdes : Généralités et devenir dans les environnements aquatiques

I. Présentation générale

I.1. Propriétés

Les termes « platinoïdes » ou « éléments du groupe du platine » correspondent à un groupe constitué de 6 éléments possédant des propriétés chimiques similaires. Ce groupe comprend le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine. On observe parfois une séparation de ces éléments en deux sous-groupes selon leur densité massique : Ru, Rh et Pd appartiennent au groupe des platinoïdes dit « légers » ayant une densité située aux alentours de 12000 kg m^{-3} , Pt, Ir et Os appartiennent au groupe des platinoïdes dit « lourds » ayant une densité proche de 22000 kg m^{-3} [Cameron et Hattori, 2005 ; Rao et Reddi, 2000].

Les platinoïdes appartiennent à un groupe plus large de métaux que l'on appelle métaux nobles comprenant également l'or et l'argent (Seehra et Bristow, 2018 ; Fletcher, 2006). Ce groupe d'éléments n'est pas délimité de façon rigoureuse mais généralement les platinoïdes y sont toujours inclus, à l'exception de la définition la plus restrictive définissant les métaux nobles par rapport au remplissage complet de leur couche d (Chapus, 2017). D'après cette définition seul l'or, l'argent et le cuivre seraient des métaux nobles. Ce groupe peut également être étendu à d'autres éléments comme le cuivre ou le mercure (American Geological Institut, 1997). Ce groupe est caractérisé par une forte inertie chimique, de bonnes propriétés en tant que catalyseurs, de bonnes conductivités thermique et électrique et une biocompatibilité intéressante dans le domaine médical (Baltzer et Copponnex, 2014). L'inertie chimique vient du fait que ces métaux sont très résistants aux phénomènes d'oxydation et qu'ils ont une bonne capacité à résister aux attaques acides. Si le palladium et le platine peuvent, quand même, être dissous à l'aide d'eau régale, les autres platinoïdes sont pratiquement insolubles dans des solutions acides. En revanche, tous les platinoïdes peuvent être dissous dans des sels de base fondus comme le phosphate de sodium ou les borates de lithium (Totland *et al.*, 1995 ; Rao et Reddi, 2000). Leur extraction peut également se faire à l'aide de cyanures (Rich,

2007). Parmi les platinoïdes, le ruthénium, l'osmium, l'iridium et le rhodium sont considérés comme des éléments réfractaires en prenant en compte la définition la moins contraignante pour laquelle la température de fusion doit être supérieure à 1850 °C (Snead *et al.*, 2019).

1.2. Abondance naturelle des platinoïdes dans la croûte terrestre

Les platinoïdes font partie des éléments les moins abondants dans la croûte terrestre (Figure 10). Leur concentration naturelle est d'environ 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour les éléments les plus rares (Rh, Ir et Os), 5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour le platine et 15 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour le palladium, l'élément le plus abondant de ce groupe.

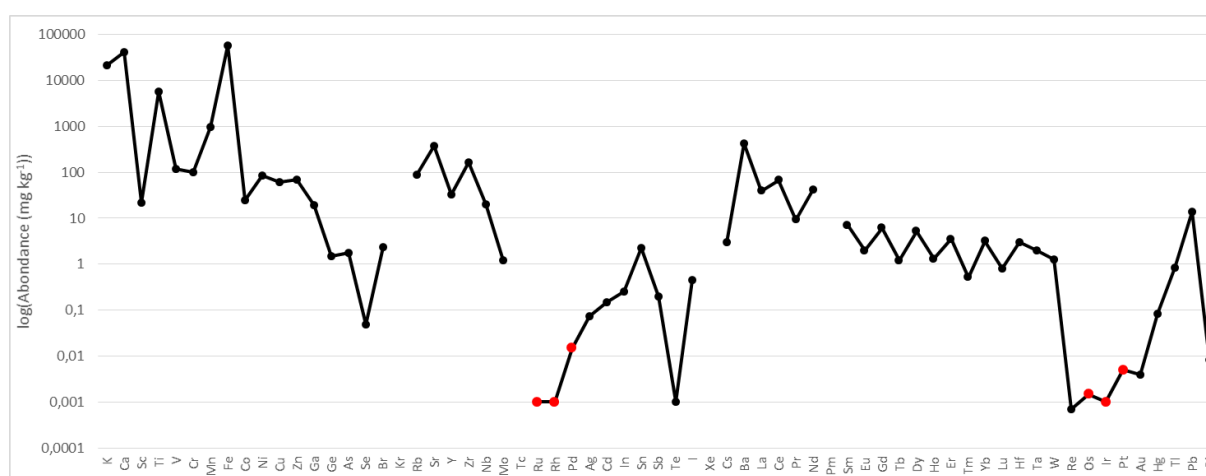


Figure 10 : Abondance des platinoïdes (en rouge) dans la croûte terrestre

1.3. Etat du marché des platinoïdes et utilisations

En termes de production mondiale, les deux éléments les plus utilisés dans le secteur industriel sont le platine et le palladium. Ils sont principalement extraits et détenus par deux pays : l'Afrique du Sud et la Russie selon Cowley (2020). Pour le palladium, la production est bien partagée entre ces deux pays alors que le platine est principalement fourni par l'Afrique du Sud (Figure 11).

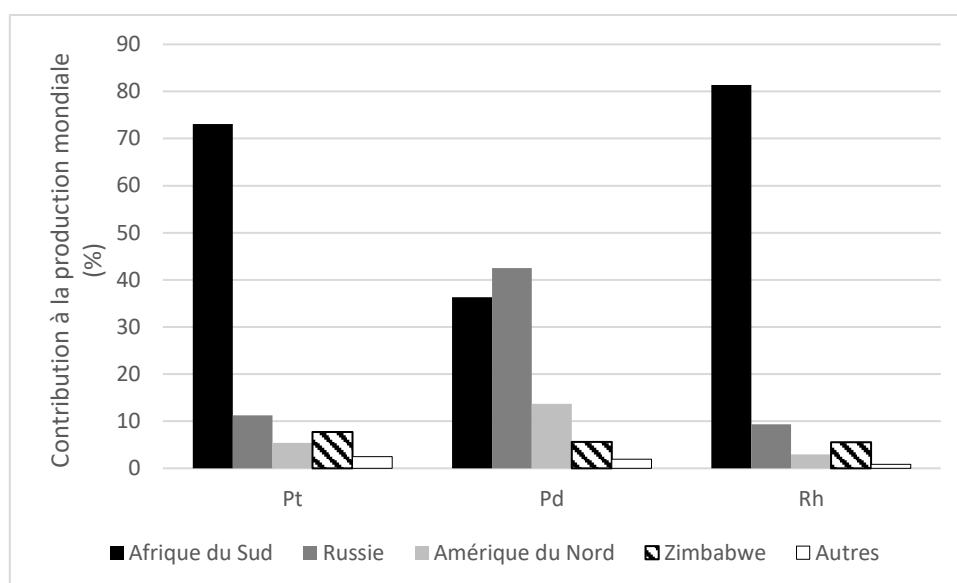


Figure 11 : Origine des platinoïdes en 2019.

Source : Cowley (2020).

Les platinoïdes sont utilisés dans de nombreuses applications, l'industrie automobile étant le secteur le plus important puisque plus de 70% des demandes en Pt, Rh et Pd sont dédiées à la fabrication de convertisseurs catalytiques (Figure 12).

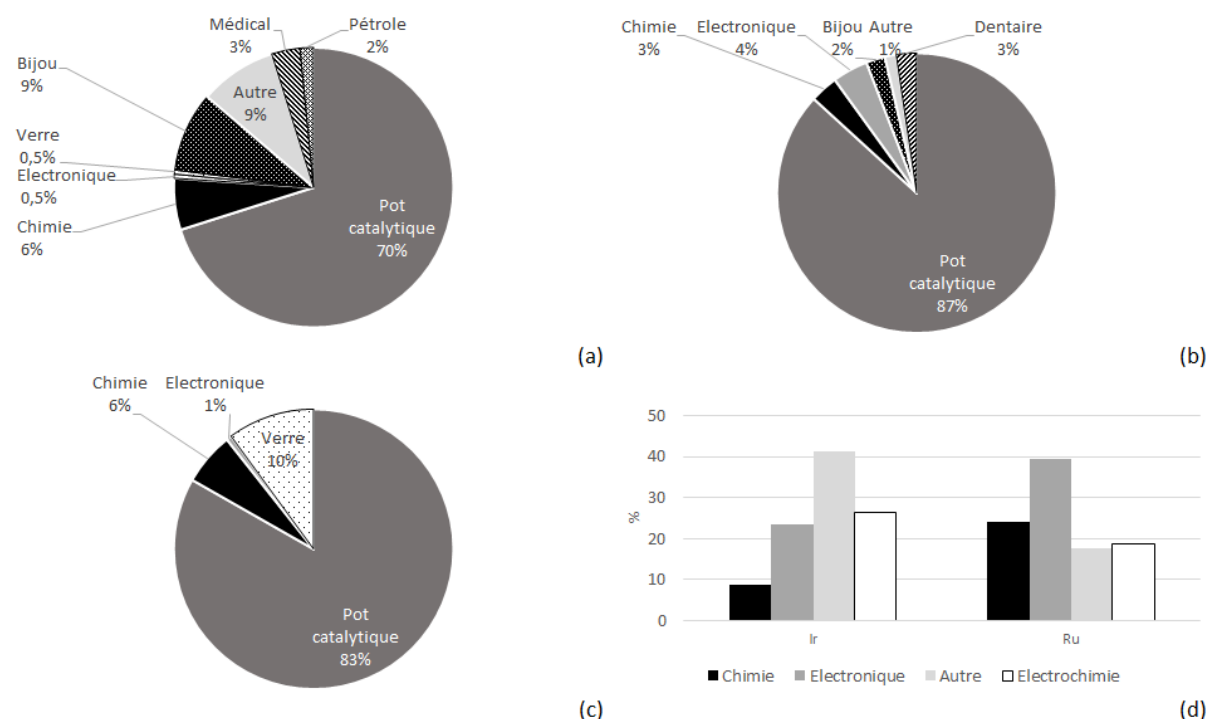
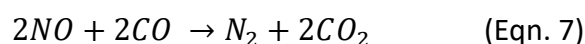
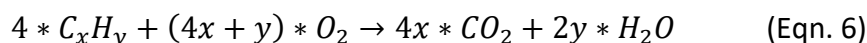
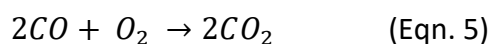


Figure 12 : Utilisation européenne (a) du platine (61 tonnes), (b) palladium (64 tonnes) et utilisation mondiale (c) du rhodium (32 tonnes), (d) de l'iridium et du ruthénium (7 tonnes et 33 tonnes respectivement) en 2019.

Source : Cowley (2020).

Pots catalytiques – Les platinoïdes sont utilisés dans les catalyseurs deux voies (voiture diesel) et trois voies (voiture essence) (Golunski, 2007 ; Labbé et Dupuy, 2014). Ces catalyseurs permettent de diminuer la production de certains gaz au cours de différentes réactions, en les convertissant en produits moins nocifs. Un abaissement des teneurs en hydrocarbures, en monoxyde de carbone et en oxydes d’azote (dont 95% de NO) est ainsi réalisé (Barreau, 2017). Les réactions se déroulant au sein d’un catalyseur 3 voies sont décrites ci-après (Equations 5, 6, 7). Les réactions correspondant aux Equations 5 et 6 se produisent également dans le catalyseur 2 voies. Ce type de catalyseur peut être complété par un filtre à particules et/ou un système « selective catalytic reduction (SCR) » dont l’objectif est de dégrader les NO_x afin de répondre aux normes européennes (Euro 6).



Les convertisseurs catalytiques sont apparus dans les années 1975 aux Etats-Unis, dans les années 1980 en Europe de l’Ouest et sont devenus obligatoires à partir des années 1990 dans l’Union Européenne (Moldovan, 2007 ; Ravindra *et al.*, 2004). Si le platine était d’abord majoritairement utilisé pour la fabrication des premiers catalyseurs, il a été peu à peu remplacé par le palladium pour des raisons économiques (Zereini *et al.*, 2007). Cependant, les écarts de prix entre le platine et le palladium ont tendance à diminuer au cours de ces dernières années et le palladium est même devenu plus cher que le platine au cours de l’année 2018 (Figure 13). De telles fluctuations rendent les prévisions difficiles quant à l’utilisation préférentielle d’un des deux éléments dans les pots catalytiques. Le cours des autres éléments est également indiqué à titre indicatif sur la Figure 13.

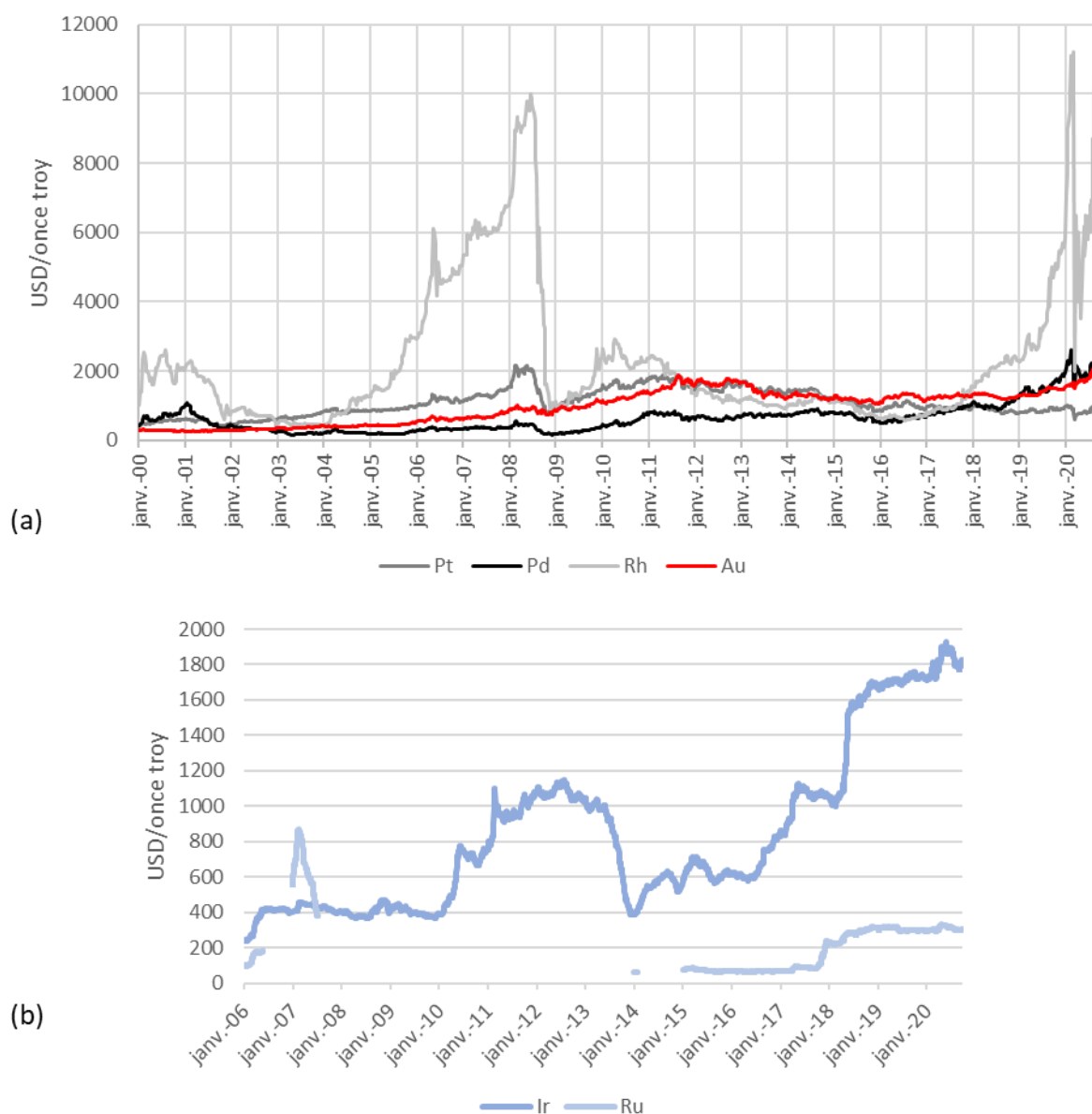


Figure 13 : Evolution du prix du platine, palladium et or entre 2000-2020 en dollar américain par once troy [(a), Kitco]. Evolution du prix de l'iridium et du ruthénium entre 2006-2020 en dollar américain par once troy [(b), Umicore].

On retrouve également du rhodium dans ce type de catalyseur mais en concentration plus faible que celle des deux précédents éléments (généralement un ratio massique 5/1 pour Pt/Rh). La valeur de ces ratios varie cependant avec le prix des différents métaux.

Industrie chimique (Westerhoff *et al.*, 2015 ; Kim et Nam, 2013) – Du fait de leurs propriétés chimiques les classant parmi les métaux nobles, les platinoïdes sont résistants à des conditions de réaction assez fortes et font donc office de catalyseurs dans de nombreux secteurs de

l'industrie chimique. Ils sont notamment employés dans le procédé Ostwald (1902) permettant la synthèse de l'acide nitrique ou pour le raffinage des coupes pétrolières (reformage catalytique). Le platine est également souvent utilisé lors de procédés d'électrodéposition.

Joannerie (Westerhoff *et al.*, 2015 ; Brelle *et al.*, 2009) – De par leur inertie chimique et leur caractère inoxydable, les éléments du groupe du platine, et plus particulièrement le platine et le palladium (or gris), sont souvent utilisés dans la conception de bijoux. Le rhodium est parfois utilisé pour effectuer un traitement de surface (rhodiage).

Applications médicales (Wheate *et al.*, 2010 ; Coverdale *et al.*, 2018 ; Liu *et al.*, 2013 ; Milheiro *et al.*, 2015) – Outre l'utilisation de palladium et de platine dans la confection de couronnes dentaires, on retrouve également le platine comme médicaments anticancéreux sous différentes formes complexées qui seront explicitées par la suite (*cf.* section II.2 de ce chapitre). D'autres complexes anticancéreux à base de ruthénium ou d'iridium par exemple, ont été ou sont étudiés. Cependant, à l'heure actuelle, aucun de ces complexes n'a reçu d'AMM.

En résumé, le platine et le palladium sont les éléments les plus utilisés dans la famille des platinoïdes avec des tonnages de 8 à 10 fois supérieurs aux autres éléments du groupe (Labbé et Dupuy, 2014). La tendance générale de la demande globale sur les 40 dernières années est à la hausse pour le platine et le palladium selon les données fournies par Johnson Matthey (Figure 14), même si l'on peut observer une stagnation au cours des dernières années. Le platine, le rhodium et le palladium sont considérés comme des éléments présentant un risque d'approvisionnement fort et une importance forte pour l'industrie française en 2018 selon le comité pour les métaux stratégiques [Bureau de Recherche Géologiques et Minières (BRGM)] (Figure 15). Cependant, cette criticité a été revue à la baisse au cours des dernières années suite à la mise en place de nouveaux systèmes automobiles électriques ne nécessitant pas l'utilisation de catalyseurs deux ou trois voies pour la réduction des émissions de gaz polluants avec notamment la possible arrivée sur le marché de véhicules possédant des piles à combustible [COMité pour les MEtaux Stratégiques (COMES), 2018]. Des fiches de criticité pour ces métaux, mises en place et établies par le BRGM depuis 2010, sont révisées régulièrement (disponible sur <http://www.mineralinfo.fr/page/comite-metaux-strategiques>).

Chapitre 2. Platinoïdes : Généralités et devenir dans les environnements aquatiques

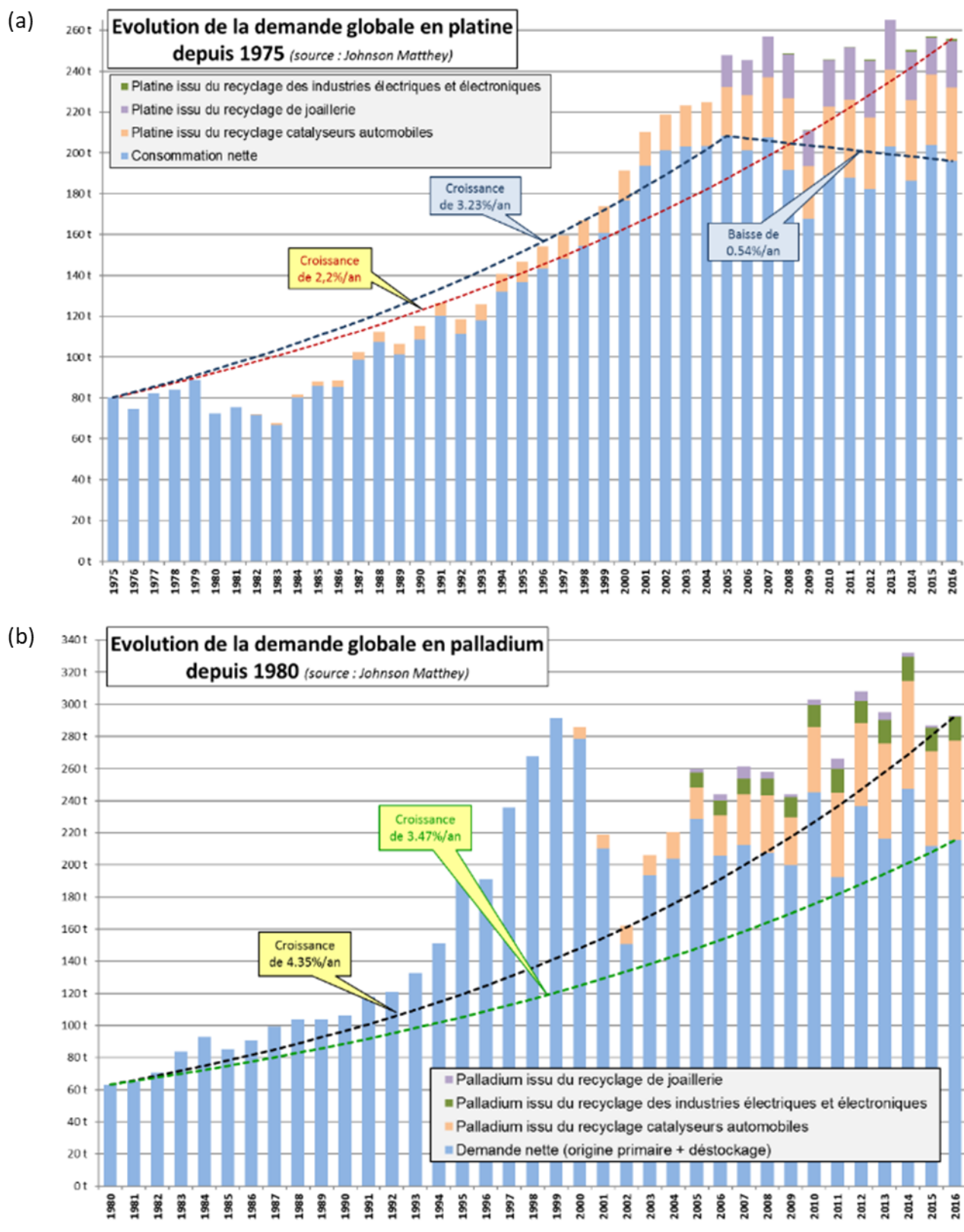


Figure 14 : Evolution de la demande globale en (a) platine et (b) palladium.

Source : BRGM (2017a & 2017b).

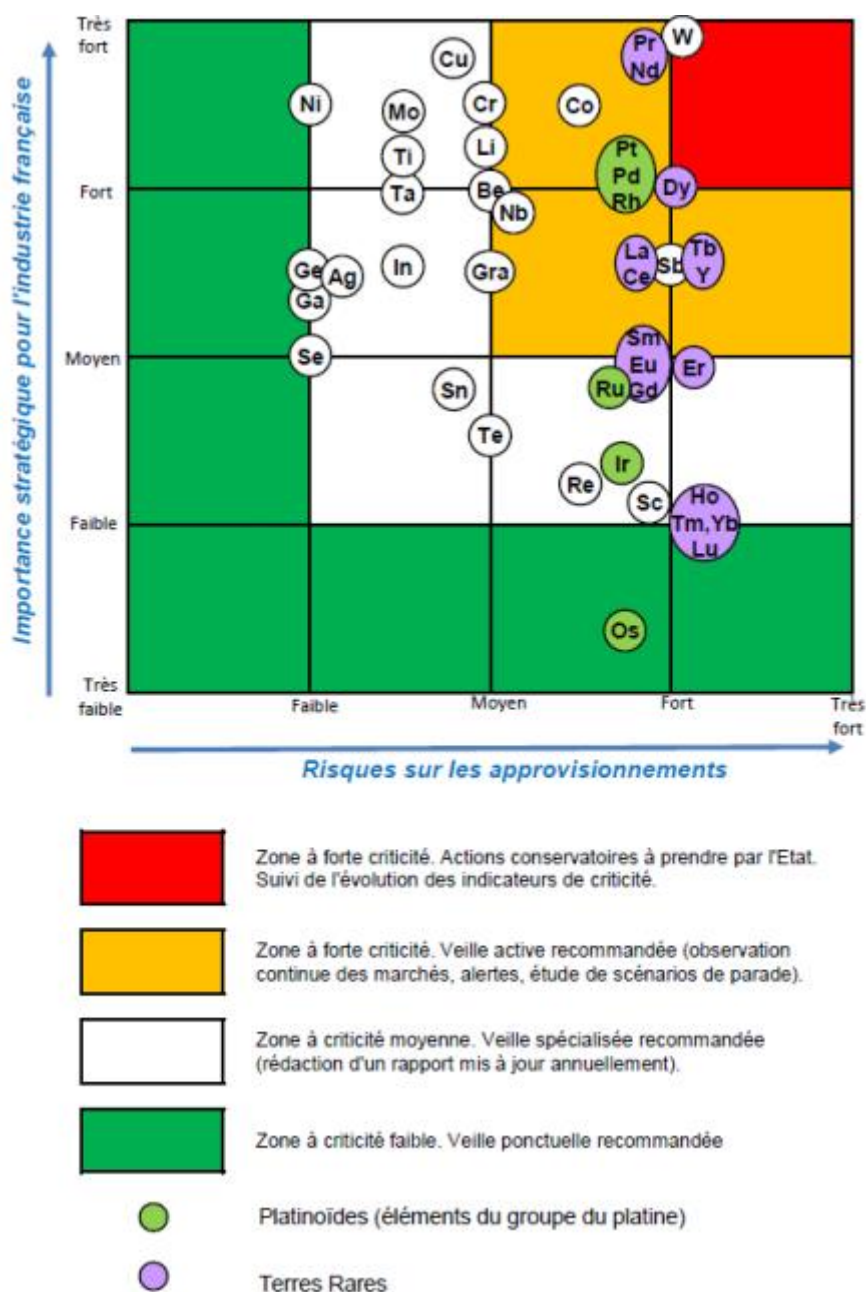


Figure 15 : Criticité des éléments technologiques critiques pour l'industrie française. Gra représente le graphène. Source : COMES (2018).

II. Spéciation des platinoïdes dans l'environnement et plus particulièrement les environnements aquatiques

II.1. Origine et spéciation naturelle

La rareté des éléments du groupe des platinoïdes dans la croûte terrestre implique qu'ils se retrouvent généralement en quantités très faibles dans les environnements de surface. C'est

notamment le cas dans les eaux de surface, principalement en raison de la faible solubilité de leurs hydroxydes (Charlot, 1963). Leurs concentrations oscillent entre le fg L^{-1} et le ng L^{-1} pour les éléments les moins concentrés dans les eaux, tandis que leurs concentrations dans les sédiments sont de l'ordre du $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Tableau 4). Leur présence naturelle dans les eaux est surtout liée à des phénomènes d'érosion des roches ou des processus de remobilisation de certains minerais (Oberthür *et al.*, 2018 ; Campbell *et al.*, 2015a). En effet, les platinoïdes peuvent être solubilisés dans certaines conditions puis reprécipitent afin de former de nouvelles particules ou d'être incorporés dans de nouvelles phases minérales telles que les oxyhydroxydes de fer ou de manganèse qui peuvent coprécipiter avec le platine (Colodner, 1991 ; Banakar *et al.*, 2007). Ces phénomènes peuvent expliquer la différence de fractionnement géochimique parfois observable entre le platine et le palladium, ce dernier possédant une plus forte mobilité. Des expériences menées en laboratoire tentent de comprendre les mécanismes de solubilisation des minerais contenant des platinoïdes (Kotzé *et al.*, 2019). De même, il est possible que certaines transformations biologiques interviennent et participent notamment au cycle du platine. Reith *et al.* (2016) ont par exemple mis en évidence la transformation du platine (sous forme de particules minérales) en espèces plus mobiles (comme des nanoparticules ou des agrégats de nanoparticules) par formation d'un biofilm. Cet aspect du cycle du platine est encore peu étudié mais il a été montré pour l'or que les espèces microbiennes jouent un rôle important sur sa spéciation et peuvent par conséquent induire une différence de mobilité dans l'environnement entre le platine et l'or (Reith *et al.*, 2010 & 2013 ; Brugger *et al.*, 2013 ; Shuster et Southam, 2015). La mobilité des platinoïdes est également liée aux interactions avec d'autres composés inorganiques ou organiques notamment. Le platine peut également modifier son environnement. On citera en exemple l'étude préliminaire de Bowles *et al.* (2018) sur l'impact possible (comme catalyseur) de certaines formes solubles ou solides du platine sur la matière humique, pouvant potentiellement transformer certaines chaînes longues d'alcane en chaînes plus courtes. Les platinoïdes peuvent également être transportés sous forme d'aérosols (Ek *et al.*, 2004 ; Dubiella-Jackowska *et al.*, 2009). Ce phénomène peut notamment être mis en évidence par la présence plus importante de platine, rhodium et iridium dans des neiges en Antarctique (Soyol-Erdene *et al.*, 2011). En réalisant une datation des neiges et en comparant les pics de platinoïdes avec ceux du sulfate et de l'aluminium, ce groupe de recherche a pu relier l'augmentation de la concentration en platinoïdes à certaines périodes durant lesquelles des

épisodes volcaniques se sont produits. Enfin au niveau des sédiments, des enrichissements en certains platinoïdes par rapport aux autres peuvent parfois être observés, permettant une meilleure compréhension de leur origine ou des processus de migration ayant eu lieu (Lee *et al.*, 2003 ; Almécija *et al.*, 2015). Certains sédiments peuvent, par exemple, être enrichis en iridium du fait d'un apport extraterrestre (météorites). Certains éléments peuvent également montrer des comportements différents une fois dans le milieu aquatique. Par exemple, dans l'océan certains sédiments anoxiques peuvent être enrichis en osmium par rapport à l'iridium car l'osmium possède une plus grande affinité pour ce type de sédiments. Ces sédiments sont riches en matières organiques connues pour piéger Os sous formes d'oxyanions (tout comme Re) (Peucker-Ehrenbrink et Hannigan, 2000). De même, la comparaison des concentrations en osmium et en platine dans les sédiments et les eaux interstitielles d'un estuaire au Portugal, a mis en évidence que l'osmium semble posséder une plus grande mobilité que le platine dans les eaux interstitielles et que plusieurs sources distinctes de contamination peuvent expliquer l'enrichissement des sédiments en platinoïdes.

Tableau 4 : Exemples de concentrations en platine dans différents milieux (Ravindra *et al.*, 2004).

Milieu étudié	Concentration en platine
Eau de rivière (Allemagne)	0,22-0,64 ng L ⁻¹
Eau de pluie (Allemagne)	1,4-74,5 ng L ⁻¹
Eau potable (Allemagne)	0,1 ng L ⁻¹
Eau souterraine (Allemagne)	3-38 ng L ⁻¹
Océan Pacifique/ Océan Indien	0,150 ng L ⁻¹ / 0,037 ng L ⁻¹
Océan Indien profond (500 m/2000 m)	0,055-0,074 ng L ⁻¹ / 0,154 ng L ⁻¹
Sédiment de surface port de Boston (Etats-Unis)	3,75-4,62 ng g ⁻¹
Sédiment de la rivière Mölndal (Suède)	53,9 (moyenne) ng g ⁻¹

Concernant la spéciation des platinoïdes dans les environnements aquatiques, celle-ci reste assez complexe bien que quelques études aient été réalisées. Reith *et al.* (2014) reprennent notamment un diagramme E-pH, élaboré par Colombo *et al.* (2008), représentant les composés du platine prédominants selon les conditions. Le diagramme est réalisé avec une concentration en platine de 10⁻⁹ mol L⁻¹ (environ 200 ng L⁻¹) en présence de sulfure (10⁻³ mol L⁻¹), d'ammoniaque (5*10⁻⁴ mol L⁻¹) et de chlorure (0,5 mol L⁻¹). Ils dressent

également un profil E-pH de différentes eaux naturelles et superposent les deux diagrammes E-pH afin d'indiquer les possibles espèces majoritaires de platine présentes en solution (Figure 16). On note cependant que la concentration en platine reste élevée comparativement à celles que l'on pourrait retrouver naturellement dans des environnements aquatiques généralement de l'ordre de la centaine de pg L^{-1} (Cobelo-García *et al.*, 2014). Le même type de diagramme de prédominance E-pH est disponible pour Pd et Rh dans la publication de Colombo *et al.* (2008).

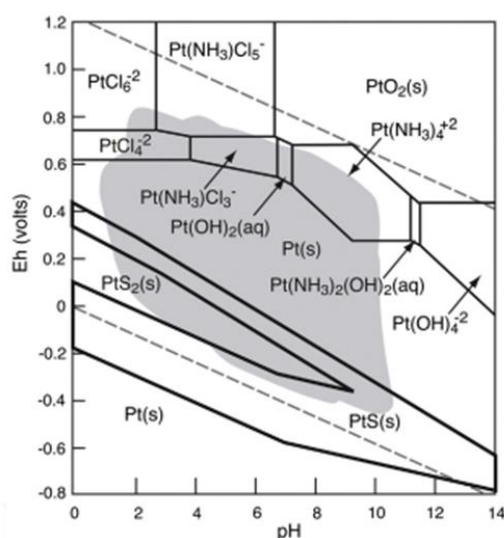


Figure 16 : Diagramme E-pH du platine (zone E-pH des environnements aquatiques).

Source : Reith *et al.* (2014) ; Colombo *et al.* (2008)

Dans les eaux de surface les états d'oxydation majoritaires des 3 principaux platinoïdes sont : (i) +II pour le platine dans les eaux de rivières et +IV dans les eaux fortement salines à pH acide jusqu'à faiblement alcalin (Wood, 1991 ; Azaroual *et al.*, 2001 ; Gammons, 1996 ; Reith *et al.*, 2014) ; (ii) +II pour le palladium (Mountain et Wood, 1988) ; et (iii) +III pour le rhodium (Bertine *et al.*, 1993). Les études concernant la spéciation d'Ir et de Ru dans les milieux aquatiques sont très rares dans la littérature (Hodge *et al.*, 1986 ; Banakar *et al.*, 2007).

Malgré le rôle possible de la matière organique dans la complexation, comme nous le verrons dans les parties suivantes, la plupart des articles abordent la spéciation des formes inorganiques. Les platinoïdes se retrouvent principalement sous forme de complexes hydroxylés, dans les eaux de surface de type rivière (peu salines), comme les espèces $\text{Pt}(\text{OH})_2^0$, $\text{Pd}(\text{OH})_2^0_{\text{aq}}$ et $\text{Rh}(\text{OH})_3^0$, $\text{Rh}(\text{OH})_4^-$ (Wood *et al.*, 1992 ; Colombo *et al.*, 2008 ; Cobelo-García, 2013). Les complexes formés avec NH_3 semblent également jouer un rôle important dans la

mobilité du platine notamment en présence d'une forte concentration en azote ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) (Reith *et al.*, 2014). Li et Byrne (1990) avaient déjà proposé une complexation possible avec des acides aminés pour le platine et le palladium dans l'eau de mer. Enfin, la présence de sulfures peut également impacter la spéciation des platinoïdes, notamment dans des milieux fortement réducteurs et/ou des milieux acides. Dans les eaux de mer, leur spéciation est souvent plus complexe à cause d'une forte concentration en ions chlorures, permettant la formation de complexes chlorés, hydroxylés ou mixtes. Azaroual *et al.* (2001) indiquent qu'entre des pH de 4 à 9, la forme principale du platine serait $\text{Pt}(\text{OH})^+$. A des valeurs de pH inférieures à 4, les espèces dominantes seraient des complexes chlorés tandis qu'à pH supérieur à 10, $\text{Pt}(\text{OH})_{2\text{aq}}$ serait l'espèce majoritaire. Sassani et Shock (1998) retrouvent quant à eux, par calcul et modélisation à partir des constantes thermodynamiques, une dominance de l'espèce $\text{Pt}(\text{OH})_2$ même à des pH proches de la neutralité. Cependant, les constantes de stabilité des complexes chlorés dans l'étude de Sassani et Shock (1998) sont remises en question par Azaroual *et al.* (2001) car supérieures de 2 à 4 log en comparaison à celles trouvées par Wood (1992). Les résultats d'Azaroual *et al.* (2001) ont eux aussi été remis en question et le complexe $\text{Pt}(\text{Cl})_4^{2-}$ pourrait être le complexe dominant dans les eaux de mer (Cosden et Byrne, 2003) tandis qu'un changement de spéciation de $\text{Pt}(\text{OH})_2$ à $\text{Pt}(\text{Cl})_5(\text{OH})^{2-}$ est envisagé par Cobelo-García *et al.* (2013) dans un cas d'étude de mélange estuarien. De même pour le palladium, selon les constantes thermodynamiques utilisées ou la durée de l'étude (jours ou semaine), sa spéciation est dominée par $\text{Pd}(\text{Cl})_4^{2-}$ ou $\text{Pd}(\text{Cl})_3(\text{OH})^{2-}$. Certaines études utilisent les données de Middlesworth et Wood (1999) se basant sur le produit de solubilité de $\text{Pd}(\text{OH})_{2(s)}$. Or, il a été mis en évidence qu'en milieu NaCl à $0,5\text{-}0,6 \text{ mol L}^{-1}$, l'espèce solide formée est en fait $\text{PdCl}_{0,26}(\text{OH})_{1,74(s)}$ dont la solubilité diffère de celle observée pour $\text{Pd}(\text{OH})_{2(s)}$ (Byrne et Yao, 2000 ; Boily et Seward, 2002 ; Boily *et al.*, 2007). Le rhodium peut également se retrouver sous forme de complexes de type $\text{Rh}(\text{Cl})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x^{x-3}$ avec x allant de 0 à 6 (Gerber *et al.*, 2010 ; Benguerel *et al.*, 1996 ; Bertine *et al.*, 1996). Le complexe $\text{Rh}(\text{Cl})_6^{3-}$ ne se retrouve qu'à de très fortes concentrations en chlorures, de l'ordre de la mole L^{-1} , supérieures aux valeurs en chlorure des mers et océans. La cinétique de remplacement d'un ligand chloro par un ligand aqua ou inversement est très variable selon le complexe. Par exemple, $\text{Rh}(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ se transforme en quelques jours en $\text{Rh}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_3^0$ alors que $\text{Rh}(\text{Cl})_6^{3-}$ ne met que quelques minutes pour évoluer en $\text{Rh}(\text{Cl})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

De la même manière, un remplacement des ligands aqua par un ligand hydroxo à des pH environnementaux peut se produire (Cobelo-García, 2013).

Finalement, si la spéciation des platinoïdes dans les eaux de rivières semble être dominée par les complexes hydroxylés, celle dans les eaux de mer n'est pas totalement arrêtée. Les études les plus récentes montreraient plutôt une prédominance des complexes chlorohydroxylés ou chlorés selon les éléments dans des conditions proches de celles des eaux de mer (Reith *et al.*, 2014 ; Cobelo-García *et al.*, 2013).

De nombreux autres facteurs peuvent influencer la spéciation des platinoïdes dans les milieux aquatiques. Les espèces ioniques Pd^{2+} , Pt^{2+} et Pt^{4+} , sont généralement décrites comme des « acides mous » selon le principe de Pearson (1968). Ainsi, elles possèdent une bonne affinité avec des ligands inorganiques nommés « bases molles » comme les cyanures, thiosulfates, halogènes montrant une affinité plus forte avec des fonctions azotées ou soufrées (Reith *et al.*, 2014). Les substances humiques, les particules en suspension et les sédiments peuvent également jouer un rôle très important. Le platine et le palladium possèdent notamment une bonne affinité avec des molécules considérées comme modèles. Elles sont représentatives de certaines portions des acides humiques et fulviques, tels que l'oxalate, l'acétate et les phtalates (Wood *et al.*, 1990b, 1994, 1996 ; Kubrakova *et al.*, 2010 & 2011 ; Cobelo-García *et al.*, 2007 & 2008). Des expériences ont également été réalisées avec des substances humiques naturelles et ont montré que ces éléments ont une capacité à s'adsorber sur ce type de composés. Par exemple, la solubilité du palladium augmente en présence de ces substances. Lyubomirova et Djingova (2013) ont mis en évidence la formation de complexes platine/substances humiques par MALDI-TOF-MS. L'expérience a cependant été réalisée avec de fortes concentrations de platine dans les sols ($20 \mu\text{g g}^{-1}$). Sures et Zimmermann (2007) ont montré que le platine, le palladium et le rhodium réagissaient de manières différentes en présence de substances humiques. En effet, en étudiant la bioaccumulation de ces éléments par l'espèce *Dreissena polymorpha* (mollusque bivalve d'eau douce) et en observant également des différences de précipitation entre les éléments, les auteurs ont émis l'hypothèse que le palladium se complexe plutôt avec des molécules de faibles masses moléculaires (acides fulviques), tandis que le platine s'adsorbe sur des espèces peu solubles mais biodisponibles et que le rhodium se lie à des espèces de masses moléculaires importantes (acides humiques). Les effets de la salinité, la présence de particules

sédimentaires ou encore de différents ligands sur la solubilité et la spéciation des trois principaux platinoïdes ont également été étudiés (Turner *et al.*, 2006). Ils ont montré que le rhodium et le platine sont fortement adsorbés sur les sédiments. Ces deux éléments ont *a priori* une affinité pour les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse présents dans les sédiments car lorsque ces sédiments sont traités par une solution réductrice, l'adsorption de ces éléments baisse. Cette observation semble compatible avec le caractère sidérophile de ces éléments. Turner (2007) a montré qu'une augmentation de la salinité (et *a fortiori* de la concentration en ions chlorure) à pH et avec une concentration en carbone organique dissous fixés entraîne une hausse du coefficient de fractionnement K_d ($[REE]_{\text{sédiment}}/[REE]_{\text{dissous}}$) de Rh et Pd mais une baisse de celui de Pt. De plus Cobelo-García *et al.* (2007) ont également mis en évidence l'augmentation de la solubilité du platine et du palladium en présence de matière organique ainsi que la précipitation du rhodium à des valeurs de pH supérieures à 8 dans une eau artificielle de type eau de mer. Enfin, la formation de complexes colloïdaux n'est pas à exclure (Kubrakova *et al.*, 2010 & 2012)

Toujours dans les eaux, certaines espèces comme le phytoplancton pourraient également jouer un rôle important dans le cycle journalier du platine (Abdou, 2018). Le platine a tendance à s'adsorber au phytoplancton durant la journée puis, lorsque les espèces phytoplanctoniques se dégradent durant la nuit, le platine est relargué sous forme de platine dissous une fois la lyse des cellules terminée.

II.2. Influence des activités humaines sur la spéciation des platinoïdes

Il est très important de prendre en compte les différentes sources anthropiques pouvant entraîner un enrichissement du milieu en éléments du groupe du platine et modifier leur spéciation dans l'environnement puisque leurs cycles sont principalement dominés par les activités anthropiques (Nuss et Blengini, 2018 ; Mitra et Sen, 2017). Ainsi, l'évaluation des apports anthropiques et la spéciation des platinoïdes associée sont deux points clés permettant de comprendre le comportement et le devenir des platinoïdes dans l'environnement. On s'intéressera ici aux deux principales sources d'émission, à savoir les pots catalytiques et les effluents contenant des résidus médicamenteux (notamment hôpitaux et STEU). Les effluents gazeux ou liquides émis par les industries (charbon, fonderies, etc.) peuvent également s'avérer être des sources d'émission non négligeables mais très peu

d'études portent sur ce sujet (Rauch *et al.*, 2005). Une nouvelle fois, les données concernant Ir et Ru en tant que polluants sont rares et ces éléments sont le plus souvent considérés comme des impuretés présentes dans les pots catalytiques (Fritsche et Meisel, 2004).

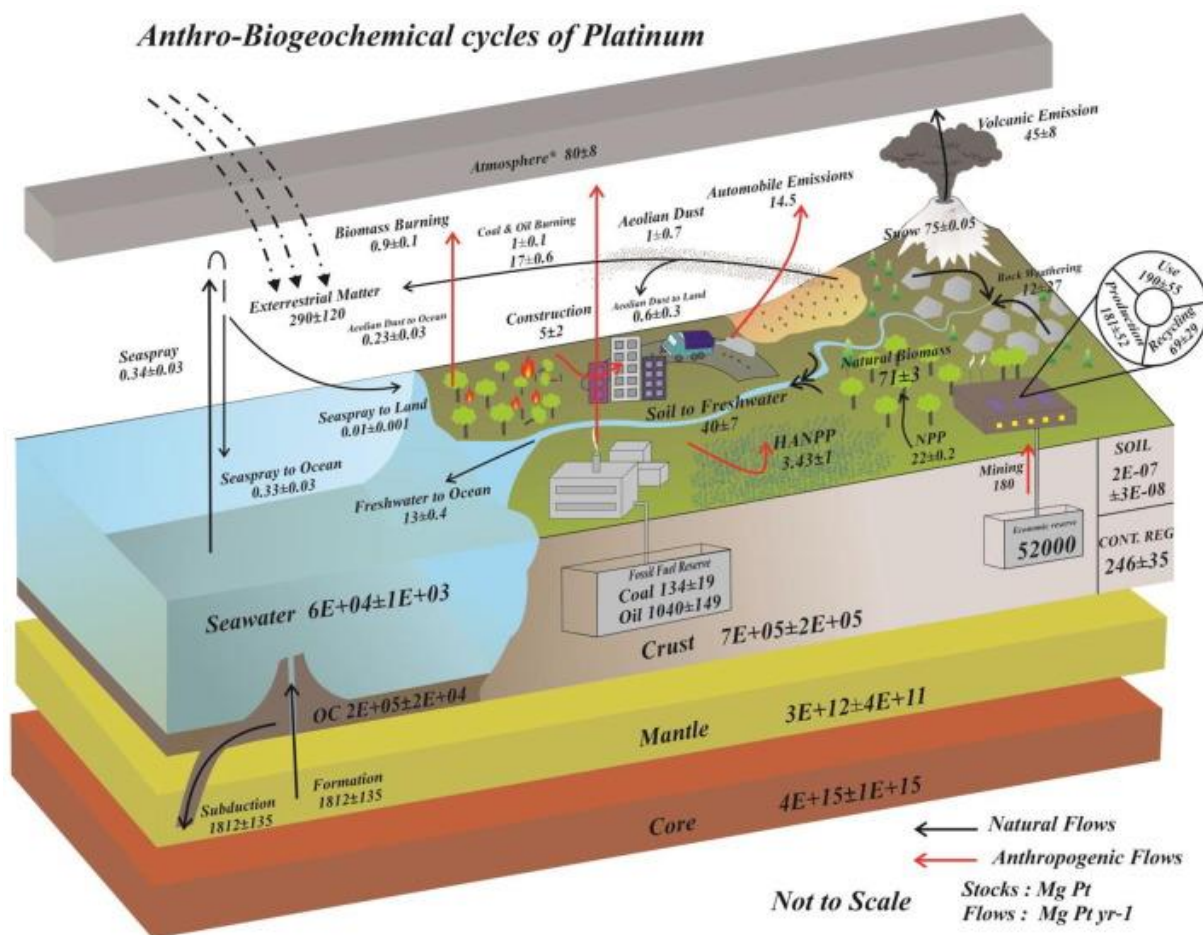


Figure 17 : Schémas simplifiés des réserves et des flux de platine dans l'environnement.

Source : Mitra et Sen (2017).

Pots catalytiques – L'utilisation des pots catalytiques pour l'industrie automobile a entraîné une augmentation de la concentration en platinoïdes dans les différentes matrices naturelles : air (Gómez *et al.*, 2002 ; Rauch *et al.*, 2001 ; Wiseman et Zereini, 2009 ; Morton-Bermea *et al.*, 2014), sol/sédiment (Zereini *et al.*, 1997 ; Cicchella *et al.*, 2003 ; Sutherland, 2003 ; Whiteley et Murray., 2003 ; Moldovan, 2007) et probablement dans les eaux (Ravindra *et al.*, 2004 ; Vyas *et al.*, 2014 ; Mashio *et al.*, 2016). La Figure 17 permet d'avoir une vision simplifiée des différentes réserves de platine existantes et des flux naturels ou anthropiques du platine d'un compartiment environnemental à l'autre. Il est intéressant de noter que certains flux naturels sont plus conséquents que les émissions de pots catalytiques dans l'environnement. C'est notamment le cas des éruptions volcaniques dont la riche concentration en platinoïdes a déjà

été abordée précédemment (Soyol-Erdene *et al.*, 2011). On peut également noter que les sources provenant de matières extraterrestres représentent la plus grande partie des flux. Cependant, il reste intéressant d'étudier les émissions anthropiques car celles-ci vont être plus locales que les sources naturelles. En effet, si l'on s'intéresse aux mines extrayant du platine, on risque de retrouver de très fortes concentrations aux alentours de cette source anthropique. De même, pour les pots catalytiques de voiture la majorité des dépôts se retrouvent à quelques dizaines de mètres des routes puis sont potentiellement lessivés et entraînés dans des cours d'eau ou des bassins de rétention proches des voiries. Les schémas concernant les réserves et les flux anthropiques et naturels pour le rhodium et le palladium sont également représentés dans l'article de Mitra et Sen (2017). Les matières extraterrestres contribuent toujours assez fortement au flux total observé.

Cette augmentation s'explique par la libération de particules contenant des platinoïdes (principalement Rh, Pt et Pd) sous forme métallique ou d'oxydes dans l'environnement (Melber *et al.*, 2002 ; Zereini *et al.*, 2012 ; Omrani, 2019). Les pots catalytiques émettent des particules qui peuvent être ensuite transportées sur plusieurs mètres. Cela a été démontré par Jarvis *et al.* (2001), Tankari Dan Bodjo (2007) et Birke *et al.* (2018) qui retrouvent notamment des concentrations élevées en platine et palladium à 10 mètres des bords de route et observables jusqu'à 50 mètres. Une mobilité, à plus grande échelle, des éléments du groupe du platine a également été relevée par Barbante *et al.* (1999,2001) et Zereini *et al.* (2012). En effet, des concentrations élevées en platinoïdes ont été mesurées dans des neiges et de la glace prélevées sur des terrains exempts d'activités humaines comme au Groenland et dans les Alpes. Les pots catalytiques ne représentent toutefois pas le seul apport en platinoïdes au Groenland. Des émissions de platinoïdes par des fonderies en Russie pourraient également être une autre source d'apport selon Barbante *et al.* (1999). Concernant les aérosols, une influence saisonnière (hiver ou été) semble être mise en évidence par Zereini *et al.* (2012), la concentration mesurée en platinoïdes étant plus importante en hiver.

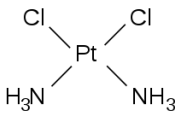
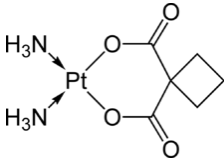
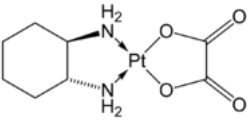
Dans toutes les études, l'augmentation observée des concentrations en platinoïdes se produit à partir du moment où les convertisseurs catalytiques dans l'industrie automobile ont été mis en place. Certaines équipes ont montré que les véhicules, suivant l'âge de leur pot catalytique et/ou le type d'essence utilisée, libéraient plus ou moins de particules dans l'environnement (Suchá *et al.*, 2016 ; Melber *et al.*, 2002 ; Rauch *et al.*, 2001 ; Šebek *et al.*, 2011 ; Omrani, 2019).

En prenant en compte différentes hypothèses, il a été estimé que les pots catalytiques rejettent entre 800 kg et 6 tonnes de platine par an dans le monde (Rauch *et al.*, 2005). Concernant la remobilisation/migration des platinoïdes dans l'environnement, on retrouve quelques études dans la littérature s'intéressant notamment à l'influence du pH ou à la présence de certains ligands (in)organiques. C'est notamment le cas de Zereini *et al.* (2015 & 2017) qui ont étudié l'influence de certains ligands comme l'EDTA, la L-méthionine ou encore des ions inorganiques (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{2-}) sur le noir de palladium et l'oxyde de palladium. Parmi ces 4 anions, celui semblant avoir le plus d'impact sur la mobilité des platinoïdes est l'ion Cl^- . Une étude similaire sur le platine avait été réalisée par Lustig *et al.* (1998). Dans les 2 cas la L-méthionine est le ligand le plus efficace pour mobiliser le platine et le palladium. Suchá *et al.* (2016) a également regardé l'influence d'autres composés tels que les substances humiques sur la solubilisation du noir de palladium afin de connaître sa remobilisation dans la nature. D'autres scientifiques étudient directement l'impact de différents types de sols sur la remobilisation des platinoïdes (Kalbitz *et al.*, 2008). Quelques études diffèrent cependant sur le pourcentage de platinoïdes pouvant être mobiles dans l'environnement : moins de 10% pour Moldovan *et al.* (2002) et moins de 1% pour Melber *et al.* (2002). Cependant, toutes les publications s'accordent sur l'influence du pH. Plus le milieu est acide, plus la fraction disponible des platinoïdes augmente. De même, la littérature s'accorde sur les différences de mobilité entre les platinoïdes. La mobilité des platinoïdes dans l'environnement suit l'ordre suivant : $\text{Pd} > \text{Pt} \geq \text{Rh}$ (Schäfer *et al.*, 1998). Un dernier critère influe sur la fraction disponible : le diamètre des particules éjectées. Artlet *et al.* (1999) ont mis en évidence que plus les particules sont petites plus le platine est mobile. Zereini *et al.* (2016) ont trouvé les mêmes conclusions pour le palladium. Les particules sont, selon Gómez *et al.* (2002) et Melber *et al.* (2002), d'un diamètre inférieur ou égal à 3 μm pour 11-36% des particules et supérieur à 10 μm pour 40-70%. Plus le catalyseur vieillit, plus la fraction de petites particules augmente. Comme les pots catalytiques libèrent les particules sous formes métalliques, d'hydroxydes ou encore associées au cérium, la présence de platinoïdes dissous dans l'eau et leur spéciation sont très dépendantes du milieu (pH, espèces présentes, conditions météorologiques, etc.) et nécessitent des transformations chimiques ou biochimiques dont certaines évoquées précédemment (mobilisation par des ligands organiques ou inorganiques, activités microbiennes, etc.).

Effluents de type urbain (STEU et hôpitaux) – En tant qu'agents anticancéreux, plusieurs espèces à base de platine (II) peuvent se retrouver dans les eaux de rivière (Kümmerer *et al.*, 1997 & 1999). Ces médicaments sont toujours de la forme $\text{cis-Pt(II)(am)}_2(\text{X})_2$ où am désigne une amine et X un ligand anionique (Schmitt, 2010). Les données ont montré que l'apport de platine sous forme de médicaments dans l'environnement représente entre 3 à 12 % de ce qui pourrait provenir des pots catalytiques. Cependant, les agents anticancéreux possèdent une solubilité beaucoup plus importante que les particules issues des pots catalytiques et leur utilisation risque d'augmenter au cours des prochaines décennies en raison de l'augmentation du nombre de cancers selon l'Organisation Mondiale de la Santé. Les résidus médicamenteux se retrouvent à la fois dans les effluents hospitaliers mais sont également et majoritairement excrétés par les patients en dehors des hôpitaux (70-80%) (Pawlak *et al.*, 2014 ; Lenz *et al.*, 2007a). Pour certains médicaments, comme le paracétamol (antalgique) ou la norfloxacine (antibiotique), les valeurs sont assez stables dans les effluents hospitaliers au cours d'une journée (Verlicchi *et al.*, 2010). Les flux de gadolinium et de platine sont en revanche plus fluctuants d'après Goullé *et al.* (2011) qui ont effectivement montré que les concentrations en platine et gadolinium diminuent significativement dans les effluents hospitaliers les week-ends et jours fériés. Cependant, ils n'indiquent pas si cette diminution s'observe également à l'échelle des STEU. Trois médicaments anticancéreux à base de platine sont utilisés au niveau mondial : le cisplatine, le carboplatine et l'oxaliplatine dont les structures chimiques, les dates d'autorisation de mise sur le marché (AMM) et les coefficients de partition octanol/eau sont indiqués dans le Tableau 5 (Wheate *et al.*, 2010 ; Wang et Guo, 2013). Trois autres médicaments (nedaplatine, heptaplatine et lobaplatine) sont approuvés dans certains pays et d'autres médicaments à base de platine sont actuellement en phase de tests cliniques mais ne seront pas abordés dans ce manuscrit. Ces médicaments peuvent être utilisés pendant 2 ou 3 ans. Au-delà de cette période, l'hydrolyse des médicaments est trop forte pour pouvoir être utilisés. Cette hydrolyse mène à des espèces pouvant changer de formes acido-basiques (remplacement d'un ligand aqua par un ligand hydroxo (Fong, 2015 ; Goykhman, 2019)). Les pKa de ces espèces varient de 5,4 à 7,6 (Fong, 2015). Sous leur forme commerciale, la stabilité du carboplatine et oxaliplatine semble assurée grâce à un équilibre entre forme monomérique et dimérique (voire trimérique ou tétramérique à plus forte concentration) tandis que la forme mère du cisplatine est conservée par l'ajout de chlorure permettant de ralentir le remplacement des groupements chlorures par des

molécules d'eau (Di Pasqua *et al.*, 2011 ; Liu *et al.*, 2002 ; Vivekanandan *et al.*, 2006). En présence d'une trop forte quantité de chlorure, l'oxaliplatine et la carboplatine sont instables (Schmitt, 2010 ; Curis *et al.*, 2001). Le carboplatine se dégrade en cisplatine en présence de chlorures. L'oxaliplatine est dégradée en dichloro(1,2-diaminocyclohexane)platine(II) (Bouvet *et al.*, 2006).

Tableau 5 : Principaux agents anticancéreux utilisés au niveau mondial.

Composé	Cisplatine	Carboplatine	Oxaliplatine
Structure chimique			
Log P (octanol/eau)	-2,27[a]/ - 2,53 [b]	-2,3 [b]	-1,39[a]/ -1,69[b]
AMM	1979 [c]	1987 [c]	1996 [c]

Source : [a] Margiotta *et al.* (2012), [b] Screnci *et al.* (2000), [c] ANSM (<https://ansm.sante.fr/>).

Les concentrations en platine, parfois élevées en sortie de STEU, sont sans doute fortement liées à l'utilisation de ce type de médicaments. Ces complexes possèdent un caractère de migration totalement différent des espèces métalliques ou des oxydes, ces derniers étant fortement hydrophiles. L'adsorption de ces substances sur des sédiments au cours d'un mélange estuarien a par exemple été étudié (Turner et Mascorda, 2015 ; Curtis *et al.*, 2010). Des diminutions de 45% de la concentration en cisplatine, 35% en carboplatine et seulement 7% en oxaliplatine sont observables lorsque les médicaments sont mis en présence de sédiments. L'adsorption du cisplatine est plus importante dans les eaux de faible salinité car la présence d'ions chlorures permet de ralentir son hydrolyse en monoaquacisplatine puis en diaquacisplatine. L'évolution du coefficient de partition sédiment/eau (K_D) est très proche que l'on introduise le platine sous forme d'ion Pt(IV) ou sous forme de cisplatine avec une diminution exponentielle du K_D lors de l'ajout d'ions chlorures. Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption, Turner et Mascorda (2015) ont réalisé des expériences sur des sédiments non traités, après dégradation de la matière organique ou après dégradation des oxydes de fer et manganèse. Le comportement du carboplatine ne semble pas être impacté par les différents traitements des sédiments tandis que l'adsorption pour le cisplatine baisse lorsqu'il n'y a pas d'oxydes, montrant sans doute l'importance de cette phase dans le processus d'adsorption. Les expériences sont cependant réalisées avec des concentrations de

l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$, bien au-dessus des concentrations observables dans l'environnement (de l'ordre du ng L^{-1}) (Besse *et al.*, 2012).

De nombreuses techniques permettant d'étudier l'évolution des complexes dans l'environnement ont fait leur apparition au cours des dernières années. La détermination de la spéciation de ces médicaments est en développement et l'on peut retrouver quelques publications, utilisant principalement un couplage chromatographique avec la spectrométrie de masse par torche à plasma (*e.g.* HILIC-ICP-MS) (Falter et Wilken, 1999 ; Hann *et al.*, 2003 & 2005 ; Bell *et al.*, 2006 ; Falta *et al.*, 2009 & 2011 ; Vidmar *et al.*, 2015).

Certaines études s'intéressent plutôt à l'évolution des complexes en conditions de laboratoire comme l'évaluation de la cinétique de la réaction d'hydrolyse du cisplatine en monoaquacisplatine et diaquacisplatine (Vidmar *et al.*, 2015 ; Hann *et al.*, 2003) ou l'adsorption des composés sur différentes matrices (boues activées, sédiments, sols, etc.). En effet Hann *et al.* (2003 & 2005) ont montré qu'en présence de 50 mg L^{-1} d'ions chlorures et après 24 heures d'agitation, le cisplatine était dégradé à 70% contre seulement 8% pour le carboplatine. Lenz *et al.* (2005, 2007b) ont également montré que le cisplatine a plus d'affinité avec les boues activées que le carboplatine, et qu'une fois adsorbé, le platine reste immobilisé sur les boues (moins de 1,1% de relargage observé après 26 jours en condition simulant une digestion anaérobie). De plus, le charbon actif est un bon composé pour retirer les composés médicamenteux des effluents avec des taux d'adsorption supérieurs à 95 % pour le carboplatine et le cisplatine. Falter et Wilken (1999) avaient déjà montré que 46% du cisplatine était adsorbé sur des boues activées contre 15% pour le carboplatine. De même, on observe une adsorption sur les sédiments de 80% et 50% pour le cisplatine et le carboplatine, respectivement. Une récente étude menée sur différents types de sols (sable, sol sans amendement et avec un amendement d'acétate de sodium) a mis en évidence des caractéristiques de migration très distinctes entre le cisplatine, le carboplatine et l'oxaliplatine (Goykhman *et al.*, 2019). Si le carboplatine n'est retenu sur aucun type de sol, le cisplatine est retenu sur les 3 types de sol alors que l'oxaliplatine n'est pas retenu sur le sable mais sur les deux types de sols. La modification des propriétés oxydoréductrices du sol par ajout d'acétate de sodium ne modifie pas l'adsorption des médicaments sur le sol testé. De plus, si le cisplatine n'est pas laissé suffisamment longtemps pour atteindre l'équilibre, il peut changer de spéciation en cours d'expérience avec notamment le remplacement des ligands chloro par des

ligands aqua ou hydroxo (Kelland et Farrell, 2000). Cette modification de spéciation du cisplatine peut expliquer des résultats parfois discordants entre les études (Lenz *et al.*, 2007b ; Turner et Mascorda, 2015 ; Goykhman *et al.*, 2019)

La dernière catégorie d'étude présentée dans cette section s'intéresse à l'évolution des complexes anticancéreux dans le corps humain, aux formes sous lesquelles ils sont excrétés par l'organisme et à leur devenir dans l'environnement. Les trois médicaments possèdent des comportements différents d'excrétion et de dégradabilité dans l'environnement. En effet, après 24h le carboplatine est en général excrété à 70% alors que l'oxaliplatine ou le cisplatine le sont à 50% et 40%, respectivement, selon la base de données de Cependium.ch (Daouk *et al.*, 2016). Des pourcentages similaires sont observables dans d'autres publications, même s'il semble que le cisplatine pourrait être légèrement moins excrété (Graham *et al.*, 2000 ; Johnson *et al.*, 2013 ; Folens *et al.*, 2016). De plus, si le cisplatine et le carboplatine ne subissent pas ou peu de transformations dans l'organisme au cours des traitements, l'oxaliplatine est rejeté sous forme de différents produits de dégradation (Daouk *et al.*, 2016). Des résultats similaires ont été également établis par Falta *et al.* (2009) concernant la dégradation des agents anticancéreux dans le plasma humain : le cisplatine et le carboplatine sont toujours présents sous leur forme mère tandis qu'il ne reste plus qu'un tiers d'oxaliplatine après 1 heure d'incubation à 37°C *ex vivo*. En général, après dégradation dans le corps et après passage dans les STEU, on estime que 75% du cisplatine présent dans les effluents est sous la forme de sa molécule active : le monoaquacisplatine. Les expériences n'ont pas été réalisées pour l'oxaliplatine mais certains groupes ont montré qu'on le retrouve surtout sous forme de multiples produits de dégradation dans l'environnement (Lenz *et al.*, 2007b). D'autres expériences ont également mis en évidence des interactions possibles entre les agents anticancéreux et certaines molécules présentes dans le système biologique comme le glutathion ou les carbonates (Di Pasqua *et al.*, 2012 ; Centerwall *et al.*, 2005 ; Todd *et al.*, 2007 ; Alberto *et al.*, 2008 ; Provost *et al.*, 2009). On notera avec attention la possibilité de remplacement des groupements partants par des carbonates (se retrouvant également en quantité importante dans certains milieux naturels) ou l'inactivation des médicaments anticancéreux avec certaines espèces soufrées confirmant le caractère « d'acide mou » du platine. Certaines molécules contenant des atomes de soufre peuvent aussi se retrouver en

faible quantité dans la matière organique ou dans les sédiments (Falantin, 2017 ; Casagrande *et al.*, 1980 ; Ryu *et al.*, 2006)

En conclusion, les agents anticancéreux pourraient représenter une part non négligeable du platine présent dans les eaux de surface du fait de leur caractère hydrophile. De plus, des interrogations concernant l'écotoxicité des éléments du groupe du platine et des anticancéreux associés dans les milieux aquatiques peuvent se poser.

II.3. Biodisponibilité et écotoxicité des platinoïdes

Quelques études ayant trait à la bioaccumulation et l'écotoxicologie des platinoïdes ont été menées sur des espèces aquatiques. Les premières concernent surtout la capacité des organismes aquatiques à adsorber/absorber et à accumuler les éléments du groupe du platine. Les études sont surtout centrées sur les trois principaux éléments émis par les pots catalytiques (Rh, Pd, Pt), introduits sous formes ioniques dans les solutions utilisées pour les tests (Zimmermann *et al.*, 2002 ; Zimmermann *et al.*, 2005 ; Sures et Zimmermann, 2007 ; Turner *et al.*, 2007 ; Mulholland et Turner, 2011 ; Shams *et al.*, 2014). Les résultats ont mis en avant de fortes capacités d'absorption par des organismes variés pouvant se retrouver dans le compartiment aquatique [*Dreissana polymorpha* (moule), *Anguilla anguilla* (poisson), *Paratenuisentis ambiguus* (parasite), *Ulva Lactuca* (macroalgue), *Chlorella stigmatophora* (microalgue), *Littorina littorea* (bigorneau)]. L'élément le plus accumulé peut varier selon les organismes étudiés. Généralement, le palladium est le plus accumulé par les espèces sauf pour les algues *Ulva lactuca* et *Chlorella stigmatophora* pour lesquelles le rhodium est le plus accumulé (Turner *et al.*, 2007 ; Shams *et al.*, 2014). Si pour *Chlorella stigmatophora* le rhodium est à la fois plus adsorbé et absorbé que les autres éléments, pour *Ulva lactuca* le rhodium est l'élément le plus adsorbé mais c'est le palladium qui est le plus absorbé. La différence entre la part adsorbée et absorbée est obtenue en minéralisant les algues avec ou sans lavage à l'EDTA. La fraction récupérée après lavage à l'EDTA constitue la part adsorbée. L'absorption des platinoïdes par les espèces est également dépendante de la présence d'acides humiques (Sures et Zimmermann, 2007). L'absorption peut se faire directement par une eau contaminée ou par l'ingestion d'espèces contaminées (Mulholland et Turner, 2011). Toutes ces études montrent que certaines espèces sentinelles peuvent être utilisées afin d'estimer la

concentration en platinoïdes dans les eaux (Abdou *et al.*, 2018 ; Mulholland et Turner, 2011 ; Zimmermann *et al.*, 2005).

D'autres études écotoxicologiques sur des organismes aquatiques ont été menées afin de déterminer des valeurs d'EC₅₀ et de LC₅₀ (Sures *et al.*, 2014 ; Okamoto *et al.*, 2015 ; Zimmermann *et al.*, 2017). Une grande variabilité des résultats en raison de multiples paramètres (dureté de l'eau, température, espèce introduite en solution) est observable. Zimmermann *et al.* (2017) retrouvent une valeur similaire d'EC₅₀ à celles d'Okamoto *et al.* (2015) pour le platine après 48h pour la même espèce *Daphnia magna* (110 µg L⁻¹ et 140 µg L⁻¹). Des valeurs totalement différentes pour Pd et Rh ont cependant été trouvées. Par exemple, l'EC₅₀ déterminée pour le rhodium variant de 290 µg L⁻¹ à 12300 µg L⁻¹ selon les auteurs. Okamoto *et al.* (2015) montrent également que les valeurs d'EC₅₀ du platine diffèrent pour d'autres organismes étudiés [*Tubifex tubifex* (ver d'eau douce), *Cypris sublogosa* (microcrustacé)] mais restent du même ordre de grandeur que celles proposées par Khangarot (1991) et Khangarot et Das (2009). De plus, les différentes études se consacrent généralement à des temps d'exposition courts, en comparaison à des temps environnementaux, et les études mono-élémentaires ne représentent pas des conditions réalistes par rapport aux conditions environnementales. En effet, il est parfois possible d'observer des effets de synergie (« effet cocktail ») ou d'antagonisme entre plusieurs éléments et composés chimiques. Une synergie existe notamment entre le palladium et le platine puisque l'EC₅₀ passe de 110 µg L⁻¹ pour le platine et 13 µg L⁻¹ pour le palladium seul à moins de 1 µg L⁻¹ pour une combinaison des deux espèces (Zimmermann *et al.*, 2017). On peut cependant noter que les concentrations restent encore relativement élevées en comparaison à celles pouvant se retrouver dans l'environnement. Les études écotoxicologiques ne se limitent pas seulement à déterminer des valeurs d'EC₅₀ ou de LC₅₀ mais elles s'intéressent également à l'expression de certains marqueurs biologiques dans les organismes lorsqu'une accumulation importante de platinoïdes est observée. Ainsi, la concentration en métallothionéine, protéine servant à la détoxification, augmente en présence de palladium ou platine (Frank *et al.*, 2008 ; Brand *et al.*, 2019). Cette augmentation indique donc que ces espèces sont considérées comme nocives pour les organismes étudiés.

Enfin, quelques études sur les médicaments anticancéreux comme le cisplatine ont été menées. Easton *et al.* (2011) montrent qu'il n'existe pas d'effet toxique du cisplatine pour une

concentration allant jusqu'à environ $5 \mu\text{g L}^{-1}$ sur l'algue *Ulva lactuca*, et que la salinité de l'eau peut jouer un rôle sur l'adsorption du cisplatine. Cette différence peut s'expliquer par la présence de l'espèce active monoaquacisplatine à faible salinité. Zounková (2007) avait déterminé une LOEC (Lowest Observable Effect Concentration) de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ pour l'espèce *Daphnia magna* (crustacé planctonique) sur une courte exposition. Selon Parrella *et al.* (2014a), des effets peuvent être observés dès $3 \mu\text{g L}^{-1}$ après une exposition de 21 jours. Les valeurs de LOEC sont estimées respectivement à $3 \mu\text{g L}^{-1}$ et $14,7 \mu\text{g L}^{-1}$ pour les espèces *Daphnia magna* et *Ceriodaphnia dubia* (crustacé planctonique) pour le cisplatine. Les platinoïdes, à leur concentration actuelle et selon leurs formes testées, ne semblent donc pas toxiques ou nocifs pour les organismes aquatiques d'après la littérature existante. Cependant, même des concentrations très faibles, ces derniers peuvent avoir un impact sur l'activité oestrogénique (Parrella, 2014b) puisque des effets sont observables dès le ng L^{-1} pour la cellule MCF-7 (cellule mammaire). Ainsi, même si les complexes anticancéreux à base de platine ne semblent provoquer pas directement des effets toxiques sur les organismes, les modifications que ces derniers peuvent entraîner à faible concentration sont susceptibles d'impacter la faune et flore aquatique.

Ce chapitre a mis en évidence les principales caractéristiques des éléments du groupe du platine. Leurs très faibles concentrations naturelles en font des traceurs très sensibles en cas de pollutions liées au trafic routier et aux effluents urbains issus des hôpitaux ou des STEU. Bien que ces pollutions aient été mises en évidence, les concentrations actuelles dans les milieux aquatiques semblent à ce jour ne pas avoir d'effets trop toxiques sur l'environnement. Cependant, un suivi de l'évolution des concentrations par rapport à une concentration de référence pourrait s'avérer intéressant afin de comprendre l'évolution de la pollution humaine. Après avoir décrit les deux groupes d'éléments étudiés durant cette thèse, les sites d'étude ainsi que les protocoles et les outils analytiques employés vont être détaillés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 3. SITES D'ÉTUDE, MATÉRIELS & MÉTHODES

Chapitre 3. Sites d'étude, matériels & méthodes

I. Présentation des sites d'étude et élaboration des campagnes de prélèvements

Les sites d'étude ont été principalement choisis pour leur potentiel à contenir des terres rares ou des éléments du groupe du platine à des concentrations quantifiables par prélèvement ponctuel et/ou par emploi d'échantillonneurs passifs. En effet, l'un des objectifs principaux de ces campagnes de terrain sont la validation de la robustesse de la méthode d'analyse directe des terres rares et des platinoïdes par ICP-MS (Chapitre 4) ainsi que la validation des échantillonneurs DGT (Diffusive Gradients in Thin films) pour le groupe des platinoïdes (Chapitre 5). Ainsi les sites fortement impactés par les activités humaines (*i.e.* à proximité de voies de circulation ou de STEU) ont été privilégiés. Par ailleurs, la proximité des sites d'étude avec le LASIRE a également été prise en compte de sorte qu'ils sont tous situés sur le territoire de la MEL (Métropole Européenne de Lille). Trois grandes campagnes ont été effectuées au cours de cette thèse. Un premier déploiement d'échantillonneurs DGT a été réalisé entre le 18 avril et le 2 mai 2019 dans un déversoir d'orage du lac Saint Jean, à la sortie du lac de Canteleu et dans la Marque Rivière en aval de la STEU de Villeneuve-d'Ascq. Les deux premiers sites seront présentés brièvement (localisation, apports anthropiques) dans cette partie car peu d'informations étaient disponibles. La section II du chapitre 5 permettra de mieux comprendre leurs caractéristiques. Un deuxième déploiement DGT a été effectué entre le 25 juin et le 9 juillet 2019 dans les STEU de Villeneuve-d'Ascq et de Marquette-lez-Lille, deux grandes stations de la MEL. Leur mode de fonctionnement sera détaillé succinctement. Enfin, la dernière étude a été menée les 16 et 17 juillet 2019 le long des 32 km de la Marque Rivière dont les principales caractéristiques seront présentées. Quelques prélèvements sédimentaires ont également été effectués le 9 octobre 2018 au niveau du lac Saint Jean et du chenal d'entrée du lac du Héron.

I.1. La chaîne des lacs de Villeneuve-d'Ascq

La chaîne des lacs est constituée de six lacs en série (Figure 18). Leur construction date des années 1970 suite à la fusion des communes d'Annappes, d'Ascq et de Flers-lez-Lille. Ces lacs

artificiels constituent un système de bassins de rétention d'eaux pluviales avec des apports parasites d'eaux usées. Ils ont pour but de limiter l'impact de l'urbanisation sur le ruissellement des eaux pluviales pour accompagner le développement de la ville de Villeneuve-d'Ascq. Ces lacs ont aussi été créés pour préserver des espaces verts au sein de la ville et permettre à l'eau de « s'épurer naturellement », en reprenant le schéma de principe du lagunage. Dans le cadre de cette étude, deux lacs ont été étudiés, plus précisément un chenal apportant des eaux pluviales vers le lac Saint Jean et le chenal d'entrée du lac du Héron.

Le lac Saint Jean est le troisième lac cette chaîne. Sa superficie est de 4 hectares. Assez peu de données publiques sont disponibles à son sujet et sont détenues par la MEL.

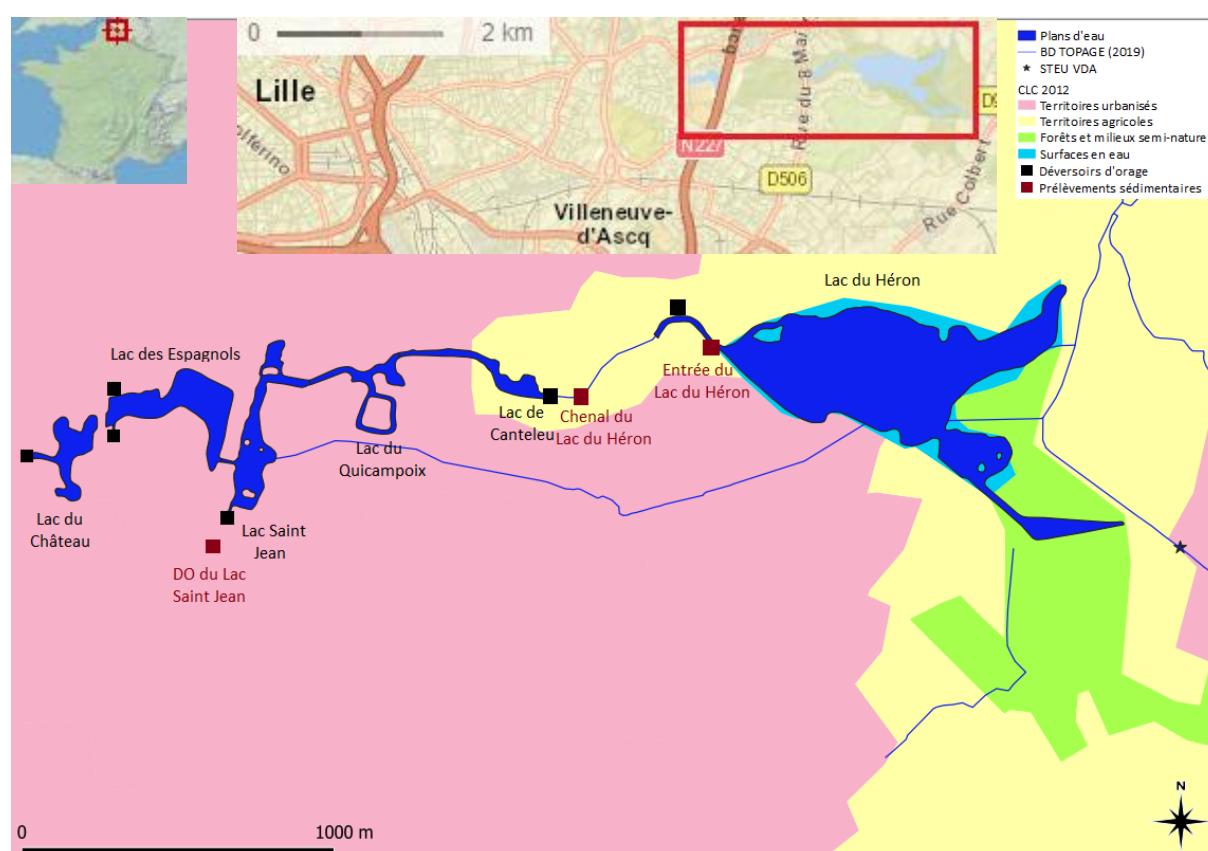


Figure 18 : Représentation de la chaîne des lacs de Villeneuve-d'Ascq, emplacements des principaux déversoirs d'orage et des prélèvements sédimentaires.

Le lac le plus en aval (le plus grand des 6 lacs) est nommé le lac du Héron. Un système de pompage permet de contrôler le niveau d'eau du lac en rejetant l'excédent dans la Marque Rivière sur sa pointe nord-est. Ce lac est géré par le Service d'Ecologie Urbaine de la MEL. Quelques-unes de ses caractéristiques peuvent être rappelées : son débit moyen annuel est de $0,088 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, son volume est de 634000 m^3 et sa profondeur moyenne est de 1,5 m. Le temps de séjour de l'eau dans le lac du Héron est estimé à 2-3 mois (rapport de la MEL, 2006).

Par ailleurs, il est riche en nutriments et tout particulièrement en phosphore ce qui le classe en tant que plan d'eau hypereutrophe (Ivanovsky, 2016). Enfin, le lac du Héron est intégré dans une réserve naturelle régionale et est classé comme Zone Naturelle d'Intérêt Ecologique, Faunistique et Floristique (ZNIEFF) de types I et II.

La chaîne des lacs ne fait pas partie des plans d'eau suivis dans le cadre de la DCE (2000/60/CE et 2006/118/CE). Cependant, le lac du Héron a fait l'objet de diverses études scientifiques notamment dans le cadre du projet OPUR (2013-2016) durant lequel a été rapporté l'efficacité d'abattement du lac pour certaines substances et son influence sur la Marque (Ivanovsky, 2016). L'épuration de certains éléments traces métalliques dissous (ETM) et autres composés organiques telles que la carbamazépine ou la caféine dans les eaux, entre l'entrée et la sortie du lac du Héron a été démontrée. Cette épuration se retrouve également en termes de concentrations des ETM dans les sédiments. Le site contient également une concentration faible mais non négligeable d'hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP et de nitro-HAP dans les eaux interstitielles (quelques ng L^{-1} pour le fluorène, fluoranthène et pyrène) (Belles *et al.*, 2016). Concernant l'impact du lac sur la Marque, celui-ci est ponctuel puisque le lac du Héron ne rejette dans la Marque (au niveau de sa pointe Nord-Est) que lors du fonctionnement des pompes par temps de pluie, et conduit plutôt à une légère amélioration de la qualité du cours d'eau en ce qui concerne les paramètres étudiés (physicochimiques et les nutriments).

Le site de la chaîne des lacs est intéressant dans le cadre de l'étude des platinoïdes et des terres rares. En effet, ce dernier reçoit des eaux usées non traitées (à cause d'une séparation imparfaite des réseaux), et peut donc également contenir des concentrations non négligeables de résidus médicamenteux tels que des anticancéreux pour le platine et des agents de contraste pour le gadolinium. De plus, différents déversoirs d'orage ou arrivées de bassins d'eaux pluviales sont disposés le long de la chaîne de lacs (Figure 18). Ceux-ci peuvent s'avérer être une source non négligeable de platinoïdes liés au trafic routier (Ruchter et Sures, 2015).

Une cartographie des routes proches des déversoirs d'orage ou arrivées d'eaux pluviales, et donc potentiellement sources de platinoïdes, est présentée Figure 19. Le chenal du lac Saint Jean est probablement alimenté par des eaux pluviales lessivant deux routes départementales et une route nationale/européenne (N227 et ses contre-allées D626 et D628, 2*3 ou 2*2 voies). Selon un rapport en 2011 du Centre d'études sur les réseaux, les transports,

l'urbanisme et les constructions publiques/Centres d'études techniques de l'État (devenu le Centre d'études et d'expertise sur les risques, l'environnement, la mobilité et l'aménagement), le trafic moyen journalier annuel sur cette route entre 2005 et 2008 était aux alentours de 100000 véhicules (Bernagaud *et al.*, 2011). Outre l'apport des lacs situés en amont, le chenal du lac du Héron est quant à lui alimenté par des eaux pluviales provenant d'une route départementale (D506, 2*1 voies). Au cours de la thèse des prélèvements sédimentaires ont également été effectués. Ces prélèvements ont permis de faire des tests sur la quantification des terres rares et des platinoïdes. Certains résultats obtenus n'ont pas été présentés dans cette thèse tandis que d'autres ont pu mettre en évidence la difficulté de l'analyse des platinoïdes à cause de fortes interférences (*cf.* Chapitre 4). Les terres rares ont de fortes concentrations dans les sédiments (mg kg^{-1}) tandis que le lessivage des routes peut entraîner une augmentation de la concentration en platinoïdes dans les sédiments. Ces points de prélèvement sélectionnés sont indiqués Figure 18.

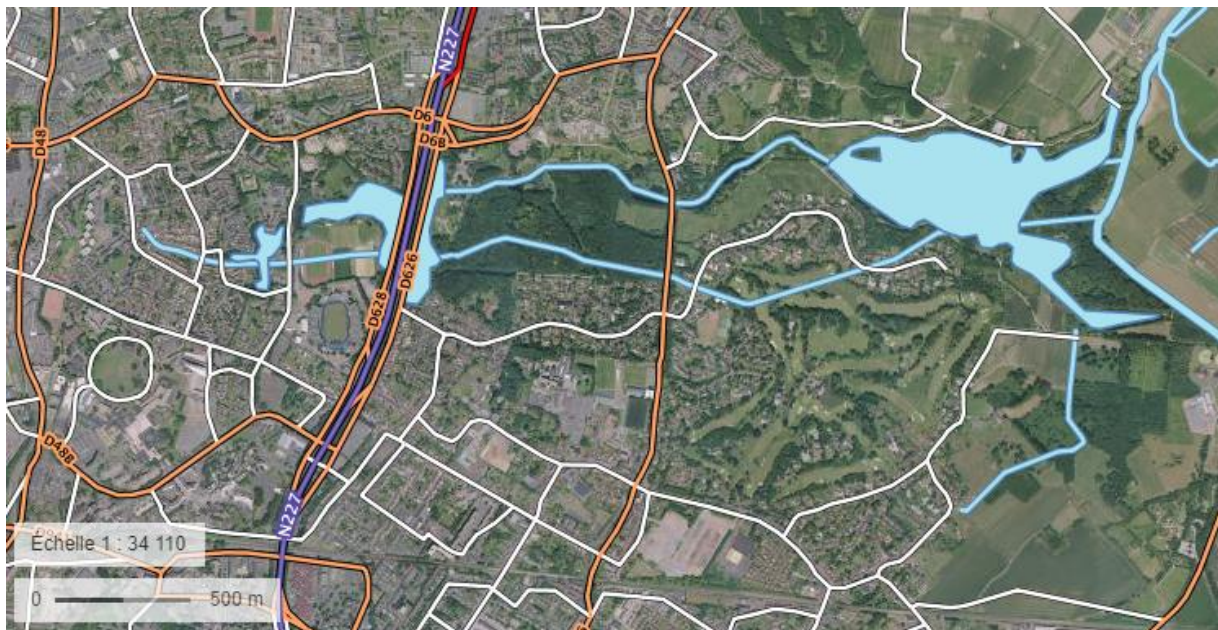


Figure 19 : Focus sur les zones d'étude : représentation des routes à proximité de la chaîne des lacs. Les routes nationales (violet), départementales (orange) et les rues (blanc) sont représentées.

1.2. La Marque Rivière

La Marque est une rivière se trouvant dans la région des Hauts de France et appartient au bassin hydrographique Artois-Picardie. L'évolution de son débit annuel sur la période 1999-2018 est représentée Figure 20 (source : <http://www.hydro.eaufrance.fr/>). Il est compris entre $12000\text{--}25000 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ et $30000\text{--}90000 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ respectivement à Pont-à-Marcq et à Bouvines.

Le débit le plus important enregistré en 2016 à Bouvines est lié à un épisode de crues dû à des fortes pluies en juin 2016 (Figure 20). La Marque présente une forte différence de débit entre la période de basses eaux (généralement de juillet à octobre) et de hautes eaux (de décembre à mars). Les débits sont 4,5 et 3 fois plus importants durant les hautes eaux que lors des basses eaux respectivement à Pont-à-Marcq et Bouvines sur les 10 dernières années. Cette rivière, alimentée en grande partie par lessivage des sols, est donc fortement impactée par les conditions météorologiques. Les débits pendant les campagnes d'avril/mai 2019 et de juillet 2019 étaient respectivement entre 16300-20000 m³ j⁻¹ et de 8300 m³ j⁻¹.

La Marque est associée à un Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE). Ce SDAGE relatif au bassin Artois Picardie couvre une surface de 20000 km² pour une population de 4,8 millions d'habitants. Il comporte 66 cours d'eau, 5 plans d'eau et 9 masses d'eau côtières et de transition. Les SDAGE correspondent à une échelle régionale et sont découpés en Schémas d'Aménagement et de Gestion des Eaux plus locaux (SAGE).

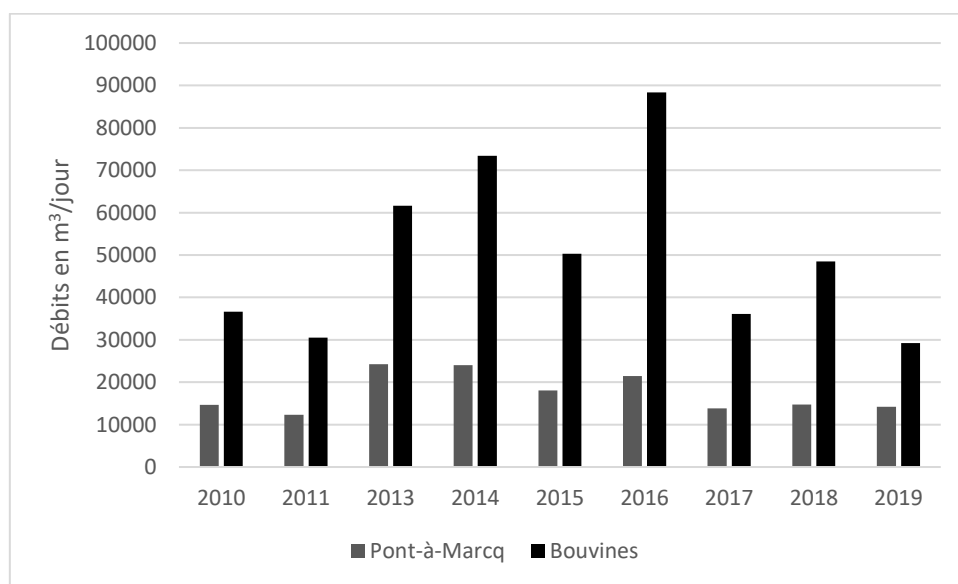


Figure 20 : Evolution du débit annuel de la Marque de 2010 à 2019.
Les données pour l'année 2012 sont manquantes.

SAGE et SDAGE découlent de la DCE (2000/60/CE et 2006/118/CE) adoptée le 20 octobre 2000 par la Commission européenne qui consiste à évaluer l'état des cours d'eau, masses d'eau et eaux souterraines et à améliorer leur gestion et leur protection.

Le SAGE concernant la Marque Rivière est le SAGE Marque-Deûle. Il comprend 12 cours d'eau parmi lesquels la Marque Rivière (<http://sagemarquedeule.fr/>). La superficie de ce SAGE est

de 1120 km² pour environ 1,5 millions d'habitants et s'étend sur les départements du Nord et du Pas-de-Calais (Figure 21).

Pour la Marque Rivière, reclassée dans le SDAGE comme masse d'eau artificielle et fortement modifiée, l'objectif situé à l'horizon 2027 est l'atteinte d'un « bon état global moins strict ». Cette classification a été introduite car certaines masses d'eau sont initialement trop fortement modifiées et ne peuvent donc pas être remises en bon état écologique et chimique avant la fin de la période fixée par la DCE. Actuellement, la Marque est en non atteinte du bon état chimique avec ou sans les substances ubiquistes (substances persistantes dans l'environnement au nombre de 8 selon la directive européenne du 12 août 2013). Elle est également en mauvais état écologique. Les paramètres déclassants sont notamment : (i) les HAP pour l'état chimique, (ii) les nutriments (PO_4^{3-} , P_{total} , NH_4^+ et NO_2^-) pour l'état écologique selon l'agence de l'eau Artois-Picardie (<https://www.eau-artois-picardie.fr/>).

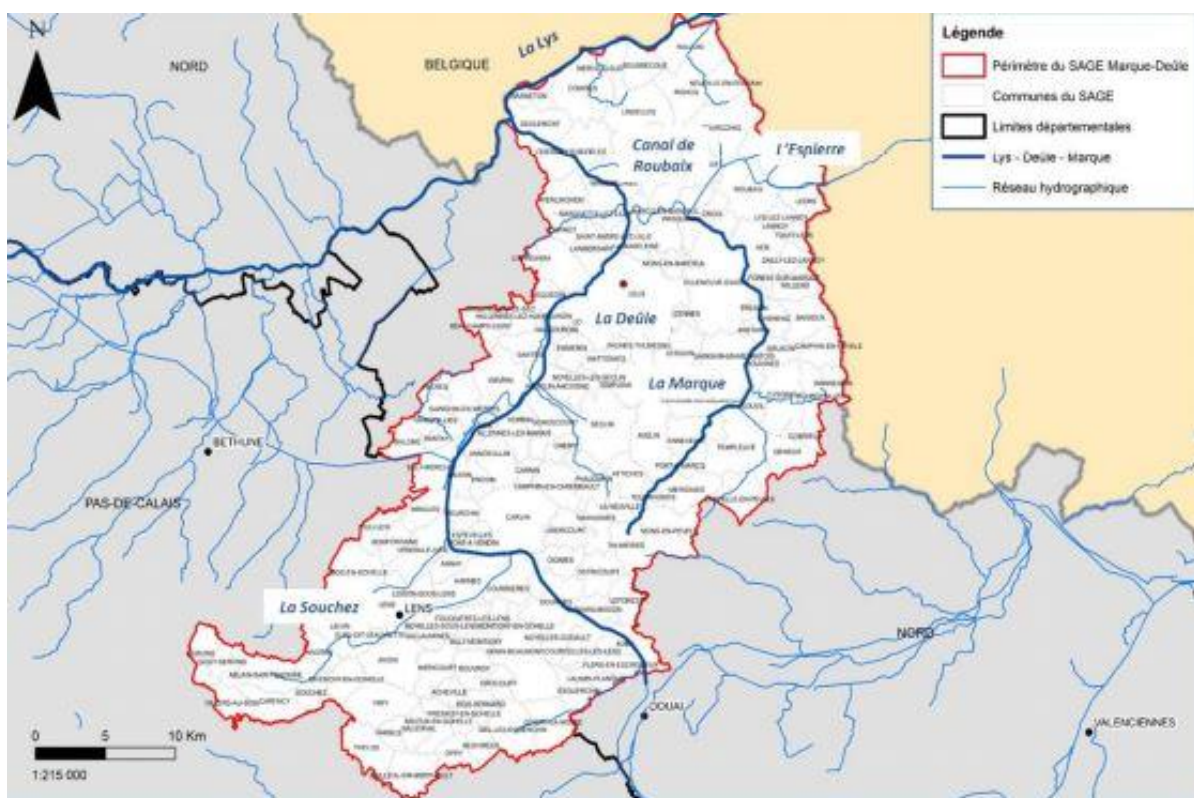


Figure 21 : Carte représentant le périmètre d'action du SAGE Deûle-Marque.
Source : GEOFLA, Evaluation environnementale du SAGE Marque-Deûle (2020).

La Marque est également fortement impactée par des rejets issus de STEU. En effet, sur les 32 kilomètres de rivière et les 7,5 kilomètres de Marque canalisée, on dénombre 8 STEU ce qui renforce le fait que la Marque représente un site d'étude intéressant pour les complexes

de gadolinium et de platine. Les caractéristiques des différentes stations sont répertoriées Tableau 6 et la carte des emplacements des STEU est présentée Figure 22.

Tableau 6 : STEU rejetant leur effluent dans la Marque Rivière ou canalisée classées d'amont en aval.

Commune	Débit moyen entrant (m ³ /j)	Charge maximale entrée (Equivalent Habitant)
Thumeries	1420	4850
Attiches	460	2200
Pont-à-Marcq	1160	4910
Templeuve	1320	6190
Cobrieux	580	2290
Cysoing	1830	4800
Villeneuve-d'Ascq	21600	102000
Marquette-lez-Lille	137000	517000

Données 2018 issues de <https://www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr>.

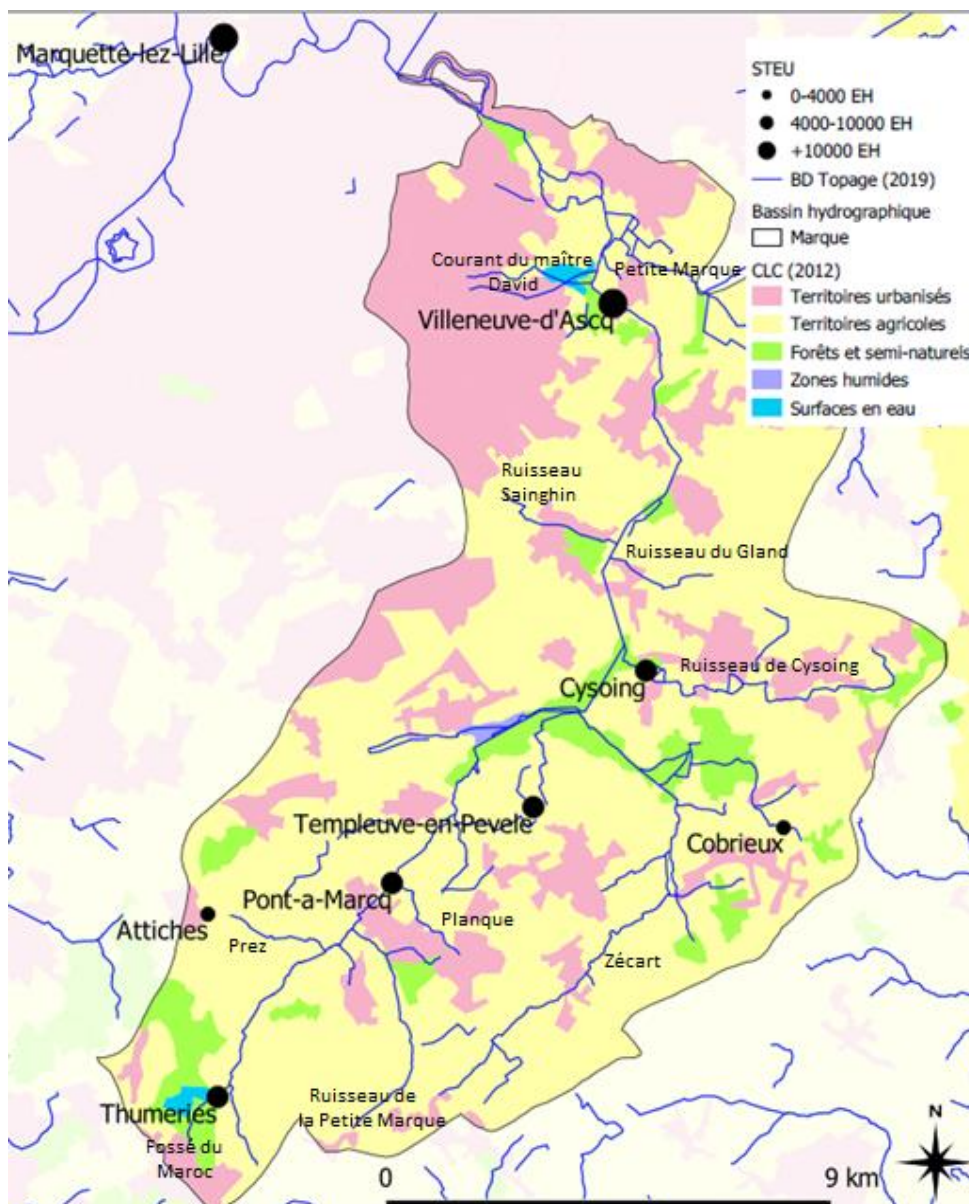


Figure 22 : Emplacement des différentes STEU le long de la Marque.

En moyenne, en 2018, les STEU représentaient 21% du débit annuel de la Marque sur la station de Pont à Marcq (STEU de Thumeries, Attiches et Pont à Marcq) et 14% du débit annuel de la Marque à la station de Bouvines (STEU de Thumeries à Cysoing).

1.3. STEU de Villeneuve-d'Ascq et de Marquette-lez-Lille

Les débits moyens entrants et les charges maximales de ces deux STEU sont indiqués Tableau 6. Quelques caractéristiques sont rajoutées dans les paragraphes suivants. Ces stations ont été choisies du fait de leur proximité avec le laboratoire, de leur grande taille, de leur accès aisé par la MEL mais également en raison des valeurs de platine intéressantes (3 à 15 ng L⁻¹) trouvées à la suite de prélèvements préliminaires.

1.3.1. STEU de Villeneuve-d'Ascq

La station se situe sur la commune de Villeneuve-d'Ascq, à la limite de Forest-sur-Marque. Elle a été remise en service en 2004 suite à une reconstruction totale et est exploitée par Véolia depuis 2014. Elle traite les effluents de 23 communes. Concernant le traitement de la filière eau, il se déroule de la façon suivante : (i) prétraitement par dégrillage grossier (50 mm) et fin (10 mm), dégraissage/déshuilage et dessablage suivis (ii) d'un traitement chimique (déphosphatation par ajout de FeCl₃) et biologique (zone de contact, d'anoxie puis de minéralisation par aération). Enfin, après dégazage, les eaux sont transportées vers des clarificateurs avant d'être rejetées dans le milieu naturel. D'autres filières de traitements (boues) sont effectuées au sein de la station mais ne seront pas abordées ici. Les débits lors des prélèvements en juin/juillet étaient compris entre 11000 et 14500 m³ j⁻¹.

1.3.2. STEU de Marquette-lez-Lille (Ovilléo)

Cette STEU remise en service en 2015 (après reconstruction totale) est l'une des plus récentes de la MEL, la plus grande du Nord de la France mais également l'une des plus modernes. La station peut traiter un débit maximum de 8,1 m³ s⁻¹ (2,8 m³ s⁻¹ pour les eaux usées et 5,3 m³ s⁻¹ pour les eaux pluviales). Elle traite les effluents de 34 communes. Le traitement des eaux pluviales et usées se fait séparément afin de diminuer la perte d'efficacité souvent observée lors d'épisodes pluvieux ou d'empêcher le rejet direct d'effluents non traités dans le milieu récepteur. Le procédé de traitement des eaux usées est constitué d'un prétraitement,

d'un traitement physicochimique primaire, suivi d'un traitement biologique sur disques plastiques en suspension puis d'un traitement tertiaire par filtration afin d'éliminer les particules avec un seuil de coupure de quelques dizaines de μm . La filière eau pluviale comprend des traitements moins poussés, principalement : un dégrillage/dessablage et une décantation physico-chimique. Comme la station de Villeneuve-d'Ascq, Oviléo comprend d'autres filières de traitement (boues, air...) qui ne seront pas abordées ici. La production de biogaz est par exemple effectuée sur le site à partir des boues. Les débits lors des prélèvements en juin/juillet étaient compris entre 83500 et 100000 $\text{m}^3 \text{j}^{-1}$.

II. Prélèvement et traitement des échantillons

II.1. Eaux de surface et eaux de STEU

Les prélèvements ont été effectués de la berge à l'aide d'une perche télescopique et de flacons de 500 mL en polyéthylène haute densité (HDPE), préalablement rincés avec du détergent alcalin (TFD4, 5%), suivi d'un mélange HCl 2% (v/v) + thiourée ($\geq 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) et d'un rinçage à l'eau ultrapure. L'un des flacons est réservé à la mesure des paramètres physicochimiques, tandis que le second est dédié à l'analyse des éléments traces et ultra-traces. A chaque station, les flacons sont rincés 3 fois avec l'eau à prélever.

Les mesures de pH, conductimétrie et température sont réalisés *in situ* à l'aide d'un multimètre.

Les échantillons sont récupérés non filtrés ou filtrés à l'aide de filtres en acétate de cellulose (seuil de coupure de 0,45 μm , Sartorius®) dans des flacons en HDPE puis immédiatement acidifiés à environ 2% (v/v) à l'aide d'HCl ultrapur et de thiourée (6,5-13 mmol L^{-1}) pour les platinoïdes, ou d' HNO_3 ultrapur (majeurs, terres rares et ETM). Le mélange HCl/thiourée est utilisé pour stabiliser les platinoïdes tandis que HNO_3 est utilisé pour l'étude des autres éléments d'intérêt. Les échantillons sont conservés à 4°C avant analyse au laboratoire (le délai d'analyse ne dépassant pas 2 jours pour les terres rares et les platinoïdes avec une conservation au réfrigérateur). D'un point de vue opérationnel lors des prélèvements pour la conservation du palladium dans les échantillons naturels, Cobelo-García *et al.* (2007) préconisent de ne pas acidifier les échantillons puisqu'une baisse du pH entraîne une diminution du recouvrement du palladium. Une alternative dans le cas où la solution est

acidifiée peut consister à ajouter de la thiourée. La thiourée forme des complexes forts notamment avec le platine et le palladium. Une telle complexation peut être liée au caractère chalcophile de ces éléments. Rodushkin *et al.* (2018) rajoutent d'ailleurs 10 mg L⁻¹ de thiourée dans leurs échantillons avant de les analyser. Des tests de stabilité, avec des solutions contenant 20 ng L⁻¹ de platinoïdes, sur une période variant de 1 jour à 5 mois ont été effectués sur 3 matrices différentes HCl 2% (v/v), HCl 2% (v/v) et thiourée (6,5-13 mmol L⁻¹) et HNO₃ 2% (v/v). Les échantillons étaient conservés à 4°C durant toute l'expérimentation. Les platinoïdes (Ru, Rh, Ir et Pt) sont relativement stables sur 5 mois quelle que soit la matrice utilisée. Le seul élément problématique est le palladium. Dans tous les cas, sa stabilité est augmentée en présence de thiourée avec une perte de 15-20 % par rapport au premier jour même après 5 mois de conservation. Concernant la stabilité de Pd en fonction de l'acide utilisé, sans thiourée, l'acide le plus adéquat diffère selon le temps de stockage. HNO₃ semble avoir une efficacité comparable à la matrice HCl/thiourée avec 15-20% de perte après 5 jours alors qu'une perte de 35-40% est déjà observée avec une matrice HCl. Entre 1 semaine et 1 mois de conservation la perte en Pd dans HCl est stable (35-40%) tandis que la perte en Pd augmente en matrice HNO₃ atteignant les mêmes niveaux que dans HCl (35-40%). Enfin au-delà d'un mois, la concentration en Pd dans HNO₃ décroît encore jusqu'à être en deçà de la limite de détection après 5 mois (<1,5 ng L⁻¹). Pour HCl, une légère diminution est observable au-delà d'un mois. Après 5 mois, 60% de la concentration en Pd initiale ont été perdus.

Pour les échantillons de carbone organique dissous, les prélèvements ont été effectués dans des flacons en verre préalablement calcinés. Les eaux ont été filtrées sur des filtres en fibres de verre de porosité 0,7 µm. Concernant l'analyse des anions, les eaux ont été filtrées avec des filtres en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm et les flacons utilisés étaient en HDPE (20 mL). Dans les deux cas, les échantillons ont été conservés à 4°C et analysés dans la semaine suivant le prélèvement.

II.2. Sédiments

Les échantillons de sédiment ont été récoltés à l'aide d'une benne à sédiment (type Ekman). Ils ont ensuite été transvasés dans des sachets en polyéthylène basse densité (LDPE) puis conservés dans une glacière. De retour au laboratoire, les échantillons ont été disposés dans des boîtes de Petri en LDPE, séchés sous hotte à flux laminaire à température ambiante puis

broyés dans un mortier en agate et tamisés à 63 μm (fraction fine). Cette fraction fine est conservée dans des flacons en HDPE à température ambiante avant minéralisation. Avant chaque utilisation, les tubes de digestion (50 mL) en polytetrafluoroéthylène (PTFE) sont nettoyés suivant le protocole suivant : (i) bain avec détergent alcalin (5% TFD4, Franklab) durant au moins 24 heures puis rinçage à l'eau distillée ; (ii) bain acide (20% (v/v) HNO_3 ultrapur) durant au moins 1 h puis rinçage à l'eau ultrapure (mQ) ; et (iii) reflux à l'eau régale pendant 3 heures à 120°C (2 mL d' HCl ultrapur distillé et 1 mL d' HNO_3 ultrapur distillé). Les tubes sont finalement rincés 3 fois à l'eau ultrapure puis séchés sous hotte à flux laminaire.

Les réactifs utilisés pour les digestions se composent d'acide fluorhydrique (HF , 22 mol L^{-1} Suprapur, Merck Millipore), HNO_3 (14 mol L^{-1} TraceMetal Grade, Fisher Chemical), HCl (12 mol L^{-1} Optima ou TraceMetal Grade, Fisher Chemical), eau ultrapure (Système de production Millipore).

Les digestions totales des sédiments ont été effectuées en utilisant un bloc chauffant HotBlock® selon le protocole synthétisé Figure 23 et inspiré de Gorny (2015).

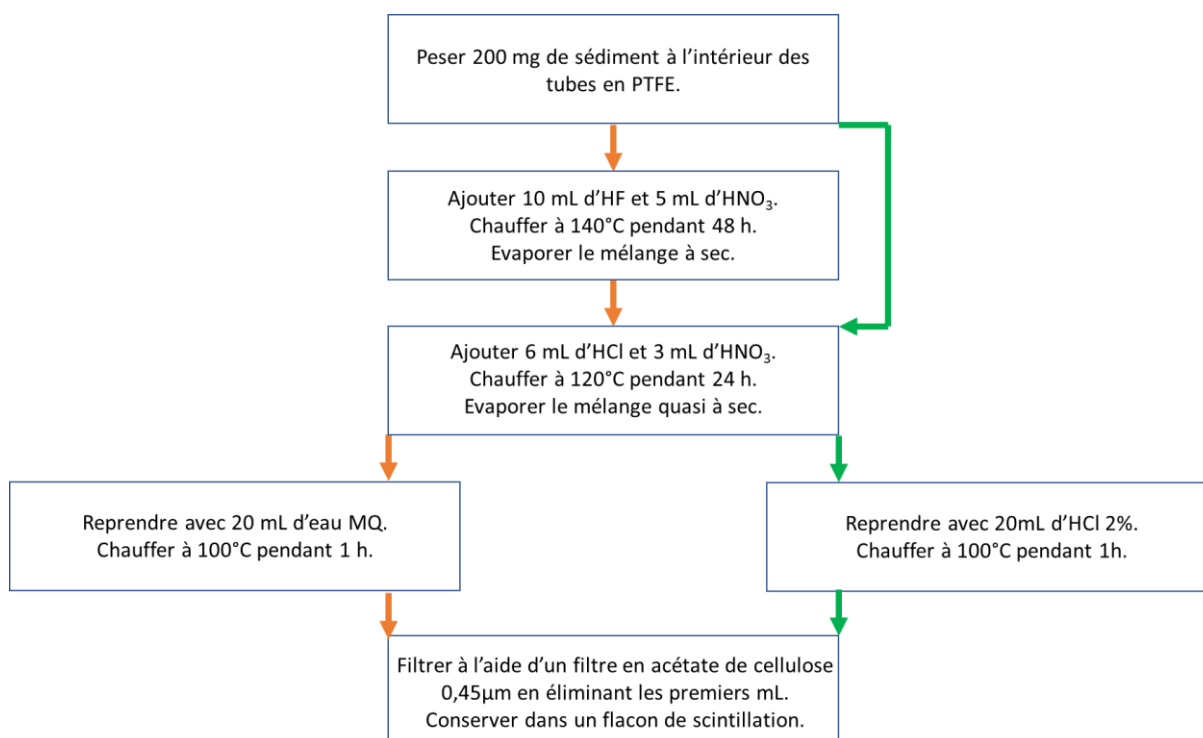


Figure 23 : Protocoles de minéralisation pour les terres rares et les platinoïdes.

L'attaque des sédiments par l'eau régale reprend le même schéma que celui illustré Figure 23 en supprimant l'étape avec l'acide fluorhydrique. Le mélange « eau régale » est réalisé

extemporanément avec 2 volumes d'HCl pour 1 volume d'HNO₃. Les échantillons repris à l'eau MQ restent acides car l'évaporation de l'eau régale n'est pas totale.

III. Echantillonneurs passifs de type DGT

III.1. Confection des échantillonneurs DGT

Pour réaliser les différents gels diffusifs et résines, les produits chimiques suivants ont été utilisés : agarose de faible électro-endosmose pour électrophorèse (Merck Millipore), persulfate d'ammonium (Merck Millipore, 98%), *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine (TEMED, Merck Millipore, 99%), Chelex 100® forme Na⁺ (Sigma Aldrich), Purolite S-920® (Strem Chemicals), AG MP-1® (Biorad®), cross linker breveté à base d'agarose fourni par DGT Lancaster, acrylamide [solution à 40% sans bis-acrylamide (Alfa Aesar)]. Ces produits permettent de réaliser les gels retrouvés couramment dans la littérature. Le choix des résines est détaillé Chapitre 5. Le protocole de fabrication des gels diffusifs et résines est issu des travaux de Davison et Zhang (1994). Les protocoles sont synthétisés Figures 24 et 25 respectivement pour les platinoïdes et les terres rares.

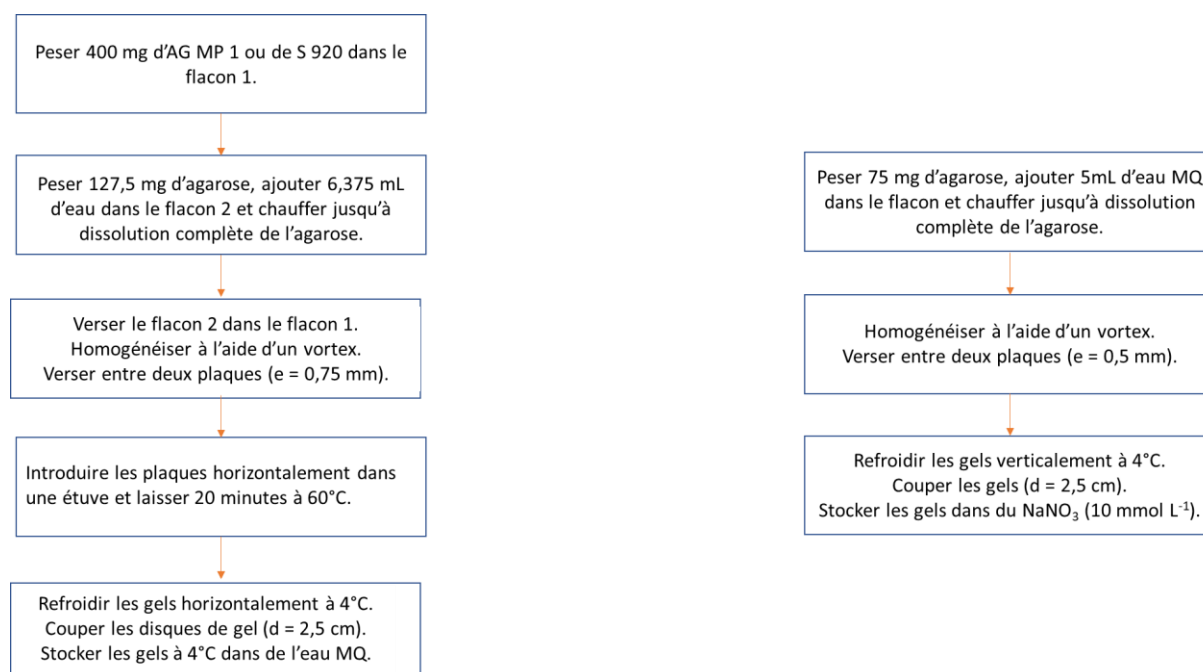


Figure 24 : Protocoles de confection des gels résines (gauche) et diffusifs (droite) pour les platinoïdes.

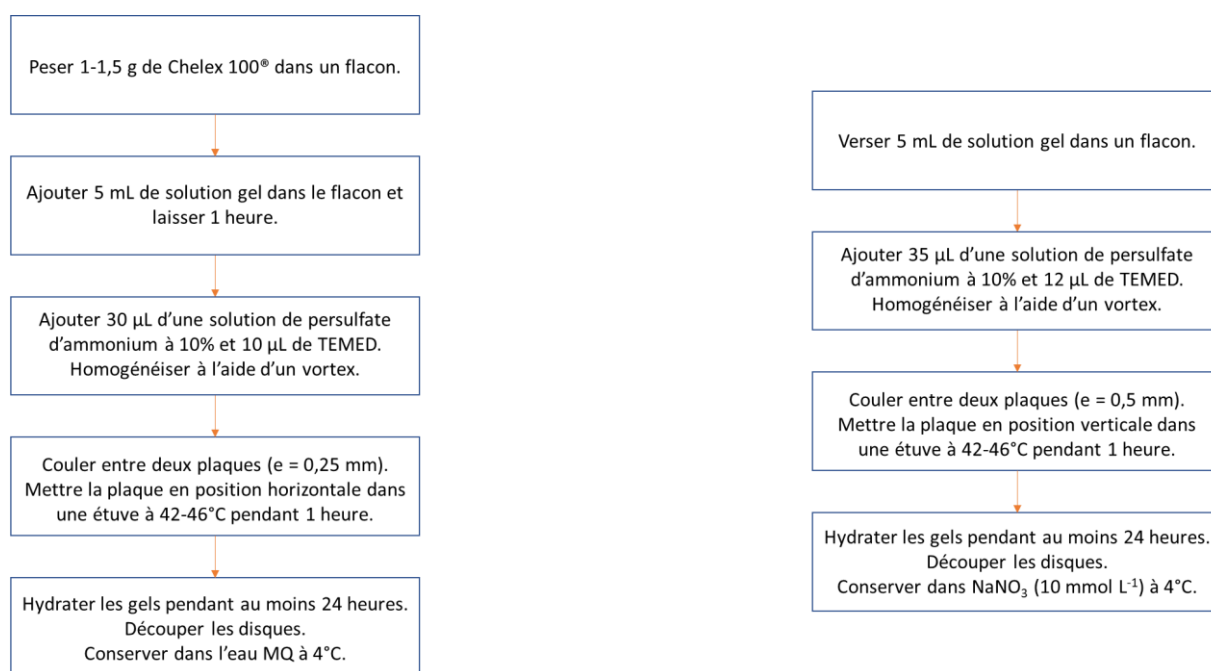


Figure 25 : Protocoles de confection des gels résines (gauche) et diffusifs (droite) pour les terres rares.

L'épaisseur indiquée sur les Figures 24 et 25 représente l'écartement des plaques. Si pour les gels en agarose cette épaisseur représente aussi l'épaisseur finale des gels, pour les gels en polyacrylamide celle-ci est différente. Suite à l'hydratation de ces gels, les épaisseurs des gels diffusif et résine sont respectivement 0,8 mm et 0,4 mm.

III.2. Déploiement des échantillonneurs DGT

Durant cette thèse deux campagnes de déploiement de DGT pour la quantification des platinoïdes ont été effectuées. Les échantillonneurs étaient préparés la veille et conservés humides (sac en LDPE avec quelques mL d'eau ultrapure) à 4°C pour éviter l'assèchement des gels. Les échantillonneurs DGT ont été exposés deux semaines sur les sites d'étude afin d'obtenir une accumulation suffisante pour la quantification. Afin d'empêcher toute détérioration par des éléments extérieurs (branches...), les échantillonneurs ont été placés dans des boîtes trouées en HDPE confectionnés par nos soins (Figure 26). Tous les 2-3 jours, une vérification régulière de l'état des DGT, accompagnée d'une maintenance éventuelle a été réalisée (présence de biofilm, dépôt de végétation sur les boîtes...). Le suivi de la température (période de mesure : 10 minutes) a été effectué simultanément à l'aide de capteurs submersibles (Tinytag® Aquatic 2) afin d'effectuer les ajustements sur les coefficients de diffusion à utiliser pour les calculs de flux en se basant sur l'équation de Stockes Einstein.



Figure 26 : Dispositif DGT utilisé sur le terrain (STEU Villeneuve-D'Ascq).

III.3. Retrait et traitement des DGT

Après deux semaines d'exposition, les DGT sont ramenés au laboratoire. Le schéma du traitement des DGT est représenté Figure 27. Le volume des gels diffusifs est déterminé par la différence de masse des tubes pleins et vides.

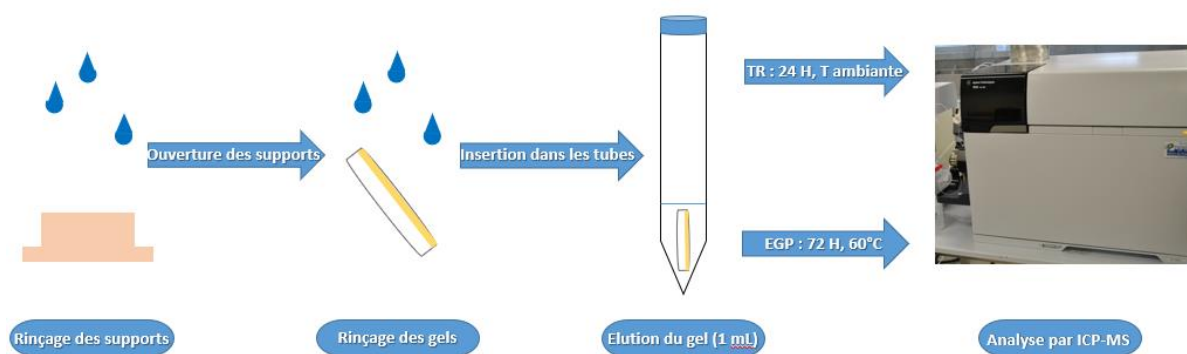


Figure 27 : Traitement et analyse des échantillonneurs DGT lors du retour au laboratoire.
Abréviations : TR : terres rares ; EGP : éléments du groupe du platine.

IV. Expériences pour le développement des DGTs pour le groupe des platinoïdes et des terres rares

IV.1. Expériences en batch de petit volume pour les platinoïdes

Les séries d'essai ont été réalisées dans des flacons à scintillation en HDPE de la façon suivante. On procède d'abord à un ajout de 19,9 mL de Saint Amand (eau minérale de composition typique de la région Hauts de France) ou de NaNO_3 (10 mmol L^{-1}) / NaHCO_3 (5 mmol L^{-1}). L'eau est ensuite dopée par 0,1 mL d'une solution de platinoïdes (concentrations finales variables selon les expériences mais généralement 50 ou 100 ng L^{-1}). De façon générale, la concentration des solutions mères est variable plutôt que le volume à ajouter dans les essais afin de maintenir un pH constant (environ 6,8) d'une expérience à l'autre (les solutions mères sont acidifiées avec 2% (v/v) d'HCl pour assurer la stabilité des platinoïdes). Par ailleurs, la résine est ajoutée dans les flacons avant (sous forme de poudre) ou après (sous forme immobilisée dans un gel) l'insertion des solutions. Les échantillons sont généralement laissés 24 heures sur une table d'agitation. A la suite, 5 mL de solution sont récupérés dans des tubes contenant 0,1 mL d'HCl (12 mol L^{-1} Optima ou TraceMetal Grade, Fisher Chemical).

Le prélèvement des 5 mL de solution se fait par récupération du surnageant puis filtration lorsque la résine est sous forme de poudre. Dans le cas des gels, une seconde procédure a été testée : elle consiste en l'enlèvement des gels, suivi d'ajout direct dans le flacon d'HCl et de thiourée pour obtenir une solution contenant 2% (v/v) d'HCl et environ 6,5-13 mmol L^{-1} de thiourée. Cet ajout est effectué afin d'obtenir les concentrations réellement présentes dans le flacon et donc des espèces potentiellement adsorbées sur les parois.

Finalement les échantillons sont analysés par ICP-MS le jour même ou le lendemain étant donné que la stabilité des solutions est faible, notamment pour le palladium.

IV.2. Détermination des coefficients de diffusion en batch à plus grande échelle

Ces tests ont été réalisés dans des bidons de 10 litres en HDPE. Avant utilisation, chaque bidon a été nettoyé avec une solution à 2% (v/v) d'HCl et au minimum 5 mmol L⁻¹ de thiourée (0,4 g L⁻¹) afin d'éviter au maximum les effets mémoires d'une expérience à l'autre. Les expériences ont été réalisées dans la plupart des cas avec 4-5 L d'eau dans une matrice NaNO₃ (10 mmol L⁻¹) / NaHCO₃ (5 mmol L⁻¹). 15 supports DGT étaient généralement introduits dans chacun des bidons et la concentration en EGP était le plus souvent de l'ordre de 50 ng L⁻¹. Les expériences, étalées sur des périodes allant de 24 à 96 heures, comprenaient cinq temps différents de retrait des échantillonneurs avec des triplicats pour chaque temps. Le Tableau 7 récapitule les conditions exactes de chacune des expériences réalisées. Des prélèvements de 4,9 mL ont été effectués pour chaque temps afin de vérifier la concentration en EGP de la solution. Ces prélèvements ont été acidifiés à 2% (v/v) d'HCl et de la thiourée (6,5-13 mmol L⁻¹) a été ajoutée pour conserver les échantillons avant analyse. La Figure 28 illustre le montage expérimental mis en place.

En ce qui concerne les terres rares, des échantillonneurs passifs ont déjà été développés avec la résine Chelex (Garmo *et al.*, 2006 ; Alakangas *et al.*, 2014). Un travail axé sur l'influence des tampons utilisés pour la détermination des coefficients de diffusion a été réalisé et est décrit Annexe 1. Les tests ont été réalisés dans les bidons de 10 litres en HDPE préalablement lavés avec 5% (v/v) d'HNO₃. Les expériences ont été réalisées avec 4 ou 5 litres d'eau contenant du NaNO₃ (10 mmol L⁻¹) et 1 µg L⁻¹ de terres rares. De plus, la présence de différents tampons a été étudiée. Les conditions testées sont récapitulées Tableau A1.1. 15 supports DGT étaient généralement introduits dans chacun des bidons. Les expériences étaient étalées sur 24 heures avec 3 échantillonneurs DGT pour 5 temps (2, 4, 6, 8 et 24 heures). Des prélèvements ont été effectués lors de chaque retrait des échantillonneurs pour mesurer la concentration en terres rares à chaque temps. Les aliquotes prélevés ont été acidifiés à 2% (v/v) par ajout d'HNO₃ ultrapur.

Tableau 7 : Récapitulatif des différentes conditions de réaction dans le Chapitre 5.

Section Platinoïdes Chapitre 5	pH	Forme résine (mg)	Matrice	[EGP] (ng L ⁻¹)
I.3.1.1	6,0	Pas de résine	Saint Amand®	100
I.3.1.2 (sélection des résines)	7,0	Forme poudre (100)	Saint Amand®	50
I.3.1.2 (influence du pH)	5,8- 8,2	Agarose (20)	10 mmol L ⁻¹ NaNO ₃ / 5 mmol L ⁻¹ NaHCO ₃	50
I.3.1.2 (isothermes)	7,8	Forme poudre (20)	10 mmol L ⁻¹ NaNO ₃ / 5 mmol L ⁻¹ NaHCO ₃	50
I.3.1.2 (élution)	6,6	Agarose (20)	Saint Amand®	50
I.3.1.3	7,8	Pas de résine	10 mmol L ⁻¹ NaNO ₃ / 5 mmol L ⁻¹ NaHCO ₃	50/500
I.3.2.1	8,3- 8,6	DGT (20)	10 mmol L ⁻¹ NaNO ₃ / 5 mmol L ⁻¹ NaHCO ₃	50
I.3.2.2	7,6- 7,8	DGT (20)	10 mmol L ⁻¹ NaNO ₃ / 5 mmol L ⁻¹ NaHCO ₃	50
I.3.2.3	8,4- 8,6	DGT (20)	8 mmol L ⁻¹ NaNO ₃ / 2 mmol L ⁻¹ NaCl / 5 mmol L ⁻¹ NaHCO ₃	100
II.4.1	8,3- 8,6	DGT (20)	10 mmol L ⁻¹ NaNO ₃ / 5 mmol L ⁻¹ NaHCO ₃	1000
II.4.2	8,3- 8,6	DGT (20)	10 mmol L ⁻¹ NaNO ₃ / 5 mmol L ⁻¹ NaHCO ₃	50
II.4.3	7,8- 8,5	DGT (20)	Eaux naturelles	50



Figure 28 : Dispositif expérimental pour la détermination des coefficients de diffusion.

Des prélèvements supplémentaires ont été effectués entre le temps $t = 0$ h et $t = 2$ h en raison d'une forte diminution de la concentration en terres rares dans les solutions. Ces prélèvements rapprochés (15 minutes) permettent d'évaluer la concentration effectivement présente dans le milieu.

V. Analyses et instrumentation

V.1. Analyses des ETM, des terres rares et des platinoïdes par ICP-ORS-Q-MS

L'appareil présent au laboratoire pour l'analyse des éléments à l'état de traces et d'ultra-traces est une torche à plasma couplée à un spectromètre de masse, acquis en 2016 sur fonds CPER Climibio (7900, Agilent). Il s'agit d'un modèle quadripolaire de dernière génération équipé d'une cellule de collision/réaction octopolaire [Octopole Reaction System (ORS)] (Figure 29).

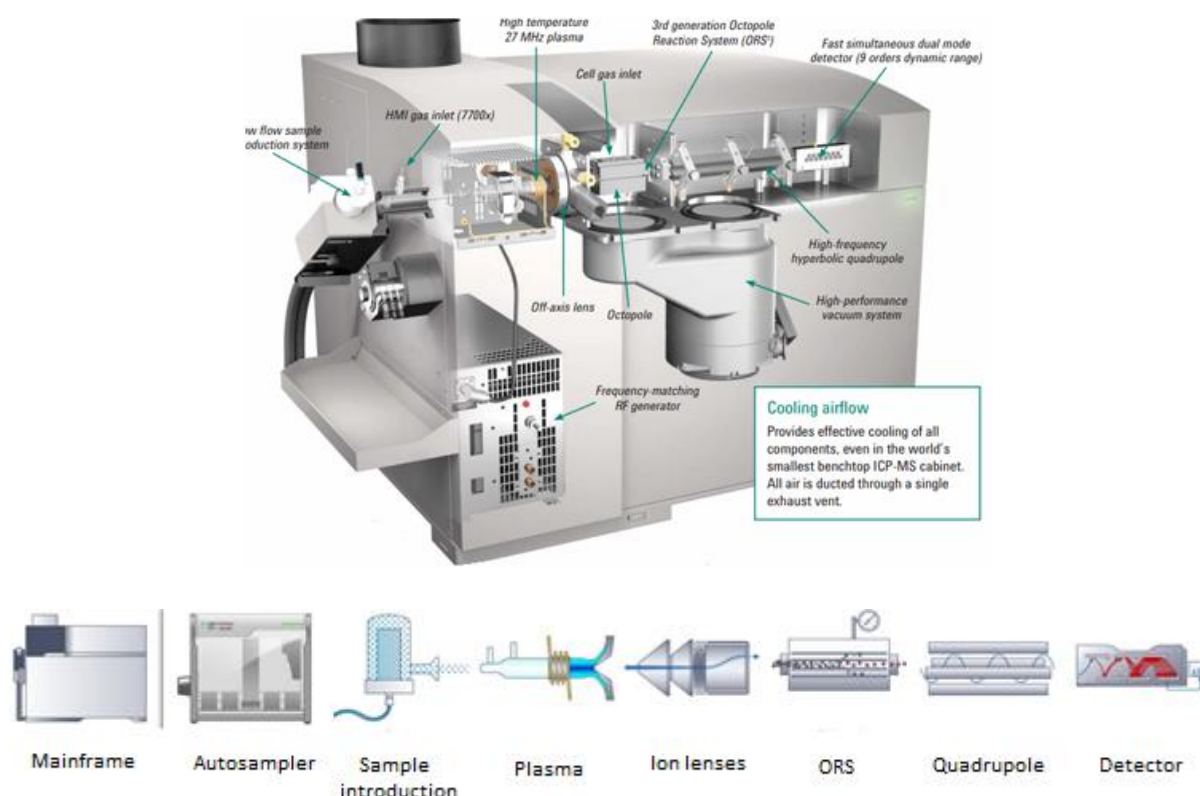


Figure 29 : Schéma d'un ICP-MS 7900 Agilent.

Source : Agilent Technologies. (<https://agilent.com/>).

Le fonctionnement général d'un ICP-MS est explicité dans cette partie en décrivant en premier lieu le parcours de l'échantillon au sein du système d'introduction puis des différentes parties de l'appareil (Gross, 2004 ; De Hoffmann et Stroobant, 2005 ; Becker, 2007 ; Harris, 2007). Une seconde partie abordera les différents types d'interférences que l'on peut rencontrer avec ce genre d'appareillage.

V.1.1. Le système d'introduction et la source d'ionisation

Le système d'introduction est composé d'une pompe péristaltique permettant d'amener l'échantillon (ici à un débit de $400 \mu\text{L min}^{-1}$) jusqu'à un micro-nébuliseur concentrique (Micromist®, Agilent) et une chambre de nébulisation de type Scott (refroidie à 2°C) permettant de ne laisser passer que la plus fine fraction de l'aérosol ($<10 \mu\text{m}$).

La source d'ionisation par plasma à couplage inductif (ICP) est particulièrement adaptée à l'analyse élémentaire par comparaison aux autres sources existantes plus adaptées aux analyses moléculaires (impact électronique (EI), ionisation chimique (CI), désorption/ionisation assistée par laser (MALDI), electrospray (ESI), etc.). Cette différence

s'explique par la forte énergie apportée par le plasma d'argon (énergie d'ionisation de 15,76 eV) permettant l'atomisation et l'ionisation de pratiquement tous les éléments. Certains éléments possédant un haut potentiel d'ionisation restent difficilement ou non analysables (comme le fluor par exemple).

Le plasma est produit par couplage inductif d'un flux de gaz rare (ici de l'argon). La température du plasma est comprise entre 6000 et 10000 K selon la puissance appliquée. Trois flux de gaz distincts sont nécessaires afin d'assurer le bon fonctionnement de la source plasma :

- Le gaz de nébulisation permet d'introduire l'échantillon dans la torche de l'ICP-MS sous forme de fines gouttelettes ($<10\text{ }\mu\text{m}$). Le flux d'Ar est de l'ordre du litre par minute ;
- Le gaz refroidisseur ou plasmagène consiste à faire passer un flux d'environ 10 L min^{-1} d'Ar afin de refroidir la torche et d'éviter sa fonte. Ce flux permet également d'alimenter le plasma en argon. La torche est généralement en quartz ;
- Le gaz auxiliaire, de l'ordre de $2\text{-}3\text{ L min}^{-1}$, sert à accélérer le gaz permettant la formation du plasma et son renouvellement, évitant ainsi la formation de dépôts de sels. Il permet également une meilleure focalisation du plasma.

D'autres flux de gaz comme le gaz « make-up » ou HMI (système « high matrix introduction ») permettant une dilution de l'aérosol peuvent être utilisés.

L'échantillon continue son trajet jusqu'à une interface constituée de deux cônes de diamètres d'orifice différents nommés cônes échantillonneur (ou sampler) et écreteur (ou skimmer). Ces deux cônes focalisent le faisceau d'ions et facilitent également la transition entre la pression atmosphérique et le vide du spectromètre de masse, ainsi que le passage d'une température de plusieurs milliers de degrés à une température ambiante. Une optique ionique constituée de lentilles permet ensuite d'homogénéiser les énergies cinétiques des différents ions. Les photons et les espèces neutres sont éliminés grâce à la géométrie hors axe des lentilles ioniques.

V.1.2. La cellule de collision/réaction et le filtre de masse quadripolaire

Les ions générés parviennent ensuite dans la cellule de collision/réaction. L'ICP-MS 7900 Agilent utilise un octopôle. Ce dernier présente une taille de cellule plus faible par comparaison avec un hexapôle et un quadripôle, et permet des interactions plus efficaces avec les gaz de collision/réaction. De plus, un octopôle, lorsqu'il est utilisé uniquement en mode radiofréquence (*i.e.* seulement sa composante alternative), possède un faible pouvoir de focalisation mais une plus grande gamme de masse transmise. L'octopôle permet donc d'obtenir une élimination efficace des interférences par collision/réaction tout en conduisant une large gamme de masse.

La cellule de collision/réaction peut s'utiliser suivant 2 modes différents :

- Le mode de collision consiste à introduire un gaz inerte dans la cellule (généralement de l'hélium). L'élimination des interférences se base alors sur la diminution de l'énergie cinétique des différents ions. En présence de gaz, les ions polyatomiques sont freinés de façon plus importante que les ions monoatomiques car leur surface de contact théorique avec les atomes d'He est plus importante. Ainsi les ions polyatomiques n'auront pas forcément une énergie cinétique suffisante pour accéder au quadripôle. C'est le principe de discrimination en énergie cinétique plus connue sous le sigle de KED pour « Kinetic Energy Discrimination ». En ajustant de façon judicieuse la différence de potentiel entre l'ORS et le quadripôle, il devient possible de minimiser les interférences polyatomiques tout en limitant la perte de sensibilité.

- Le mode de réaction consiste à introduire un gaz réactif (NH_3 , CH_4 , O_2 , etc.) dans la cellule. Deux modes d'action sont possibles. Soit l'élément d'intérêt n'est pas ou peu réactif avec ce gaz mais son interférent l'est fortement ; cela permet de suivre l'élément sur sa masse m/z . Soit l'interférent n'est pas ou peu réactif avec le gaz introduit mais l'élément d'intérêt l'est fortement. On regardera dans ce cas la masse $(m+m_{\text{adduit}})/z$. Sur un simple quadripôle, l'une des principales limites de suivre l'élément sur sa nouvelle masse est la possibilité d'être confronté à une nouvelle interférence isobarique avec un élément qui ne serait pas ou peu réactif avec le gaz de réaction. C'est pourquoi dans ce cas, l'utilisation d'un ICP-MS/MS se justifie car un filtre quadripolaire supplémentaire est placé avant la cellule de collision/réaction. Ce premier quadripôle permet notamment de faire une première sélection en masse en ciblant les ions de m/z définie à étudier. Le dernier quadripôle sert à nouveau de

sélection en masse ciblant l'ion de masse $(m+m_{\text{adduit}})/z$ formé en sortie de la chambre de collision/réaction.

De nombreux types d'analyseurs existent pour réaliser la sélection en masse : piège à ions, champs sectoriel, quadripôle, temps de vol, etc. Le quadripôle est, comme son nom l'indique, composé de 4 électrodes, de forme cylindrique ou hyperbolique, auxquelles on applique un potentiel constant nommé U et un potentiel alternatif nommé $V \cdot \cos(\omega \cdot t)$ (Figure 30).

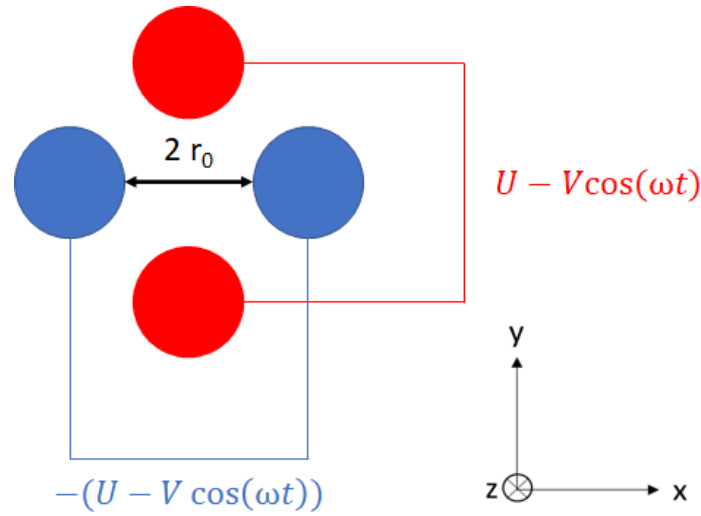


Figure 30 : Schéma en coupe d'un analyseur quadripolaire.

L'axe Z correspond au trajet des ions. La vitesse des ions est constante selon cet axe mais ils sont soumis aux forces électrostatiques suivant x et y . L'équation de Mathieu (Equation 8) permet de décrire la stabilité des ions suivant ces axes.

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2 * q_u * \cos(2\xi)) * u = 0 \quad (\text{Eqn. 8})$$

$$\text{Avec } \xi = \frac{\omega t}{2}, a_u = \frac{8 * z * e * U}{m * r_0^2 * \omega^2} \text{ et } q_u = \frac{4 * z * e * V}{m * r_0^2 * \omega^2}$$

Avec z la charge de l'atome, u correspond à l'axe x ou y , U la tension continue (V), l'amplitude de la tension de radiofréquence (V), r_0 le rayon interne du quadripôle (m), m la masse de l'ion (kg), e la charge électronique (C), ω la fréquence angulaire de la radiofréquence (s^{-1}) et t , le temps (s).

En traçant U en fonction de V on obtient les zones de stabilité pour x et y , et en recoupant les 2, on peut alors obtenir nos solutions qui incluent 4 zones de stabilité (Figure 31). Les ICP-MS

utilisent généralement une seule zone nommée zone A (Figure 31), qui correspond à la zone la plus pratique avec de faibles valeurs de tensions positives (ou négatives).

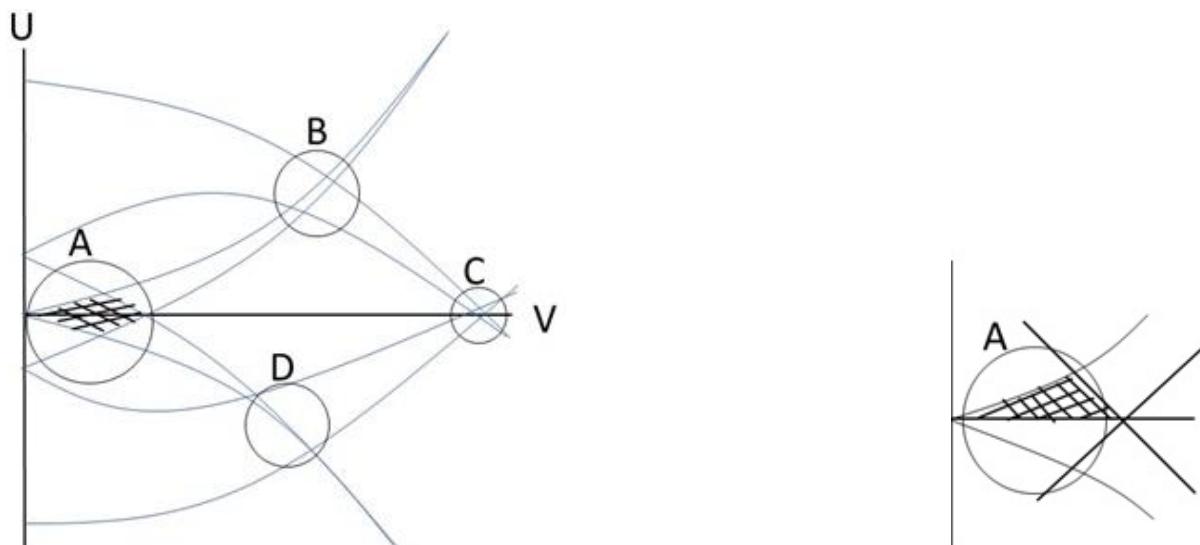


Figure 31 : Zones de stabilité obtenues suivant les axes x et y d'après l'équation de Mathieu (droite) et la zone de stabilité employée dans le cadre des spectromètres de masse.

Source : <https://masse-spec.fr/analyseurs-quadriplaires>.

En faisant varier U et V tout en gardant un rapport U/V constant, on peut définir une droite de pente -a permettant d'avoir un domaine de stabilité pour toutes les masses (Figure 32). Plus la pente sera forte, plus la résolution sera grande. Le pouvoir de résolution d'un ICP-MS quadripolaire varie de 2 à 800 selon la masse analysée. Les appareils dits HR-ICP-MS ont une résolution pouvant atteindre les 10000. On peut définir le pouvoir de résolution d'un point de vue mathématique par le ratio de M sur ΔM . M représente la masse atomique unifiée de l'élément étudié et ΔM la différence entre la masse atomique unifiée de l'élément et celle de son interférent.

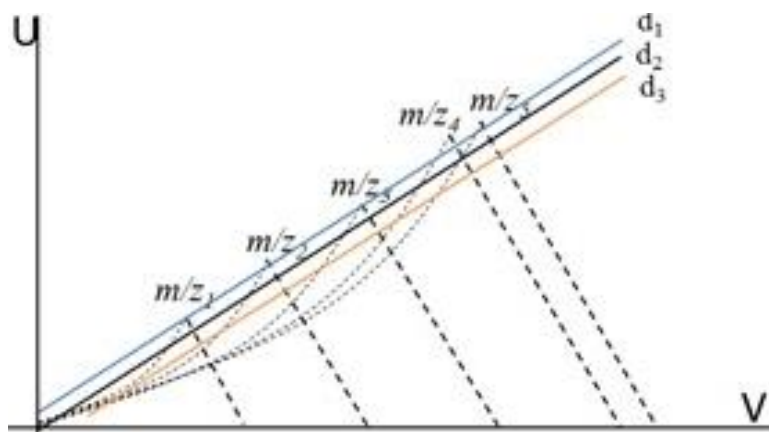


Figure 32 : Droites représentant différentes résolutions.

La droite d_1 correspond à la meilleure résolution. <https://masse-spec.fr/analyseurs-quadrupolaires>

V.1.3. Le détecteur

Enfin, les ions rencontrent le détecteur qui peut être une cage de Faraday ou des multiplicateurs d'électrons de type channeltron ou à dynodes discrètes.

L'Agilent 7900 utilise un multiplicateur d'électrons hors axe à dynodes discrètes, permettant d'éliminer les espèces neutres résiduelles, et dont le principe est le suivant :

- la cathode de conversion change les courants des ions positifs en courant d'électrons secondaires ;
- Les électrons éjectés sont alors focalisés et accélérés afin de frapper une première dynode. Le processus est répété de 10 à 14 fois afin d'obtenir un signal suffisant pour être traité par l'ICP-MS. Ce dernier relie un nombre de coups par seconde à une concentration suite à la réalisation d'une droite de calibration. A noter que le gain d'un tel détecteur est de l'ordre de 10^7 ce qui le rend particulièrement sensible.

V.1.4. Les interférences en ICP-MS

La technique ICP-MS, bien que très sensible, est souvent soumise à de nombreuses interférences notamment lors de l'analyse d'ultra-traces dans des matrices complexes comme les sédiments. Ces interférences sont généralement classées en deux catégories : les interférences non spectrales et les interférences spectrales.

Les interférences non-spectrales – Ces interférences sont principalement dues aux éléments majeurs présents dans les solutions provoquant d'éventuels effets de matrice (exemples : eau de mer ou sédiment). Pour ce genre d'interférences, la technique la plus appropriée pour s'assurer de la validité des résultats consiste à reproduire de façon la plus précise possible la matrice de l'échantillon auquel on s'intéresse. Il est également possible de suivre l'évolution de standards internes, des éléments ayant des potentiels d'ionisation et des masses atomiques proches des éléments analysés, afin de corriger d'éventuelles dérives des signaux liées à la matrice. Cependant ce type de correction peut s'avérer long et fastidieux. Ces interférences peuvent également être liées à la viscosité de la matrice ou à des effets charge-

espace entre les ions légers et lourds dans le plasma, les ions légers étant plus défocalisés que les ions lourds.

Les interférences spectrales – Ce type d'interférences est celui le plus souvent rencontré lors d'analyses par ICP-MS. On peut distinguer trois catégories :

- les interférences isobariques pures sont des interférences liées à des atomes possédant un isotope de même masse et donc un rapport m/z similaire. Même si certains appareils permettent d'éliminer ce type d'interférences en augmentant la résolution de l'appareil, ceci se fait au détriment de sa sensibilité. Il est généralement préférable de choisir un isotope libre de ce type d'interférence. On peut citer l'exemple de ^{198}Pt et de ^{198}Hg ou de ^{154}Sm et de ^{154}Gd ;
- les interférences polyatomiques, résultant de la combinaison de deux ou plusieurs ions, peuvent également être très importantes si la concentration d'un élément interférent est très élevée en comparaison de la concentration de l'élément étudié. Dans le cas d'analyse d'ultra-traces, comme c'est le cas pour les platinoïdes et les terres rares, ce type d'interférences est assez difficile à corriger. Plusieurs techniques existent comme l'utilisation de corrections mathématiques après avoir déterminé la concentration de l'élément interférent, des méthodes de préconcentration afin d'éliminer la matrice de l'échantillon et de ne conserver que les éléments d'intérêt ou l'utilisation d'une cellule de collision/réaction dont le fonctionnement a été décrit auparavant. Un exemple d'interférence polyatomique que l'on peut retrouver pour les platinoïdes est l'interférence de $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ sur $^{105}\text{Pd}^+$ dans des matrices sédimentaires. L'yttrium a une concentration de l'ordre de la dizaine de mg kg^{-1} au sein des sédiments, c'est-à-dire 10000 fois plus élevée par rapport à la concentration en palladium que l'on pourrait retrouver dans des sédiments non contaminés ;
- les interférences dites de « double charge ». Comme expliqué précédemment, le spectromètre de masse réalise sa sélection en masse par rapport à des ratios m/z . Ainsi des ions doublement chargés dont la masse d'un isotope est doublement supérieure à celle de l'isotope d'intérêt peuvent venir l'interférer. On peut citer l'exemple de $^{206}\text{Pb}^{2+}$ sur $^{103}\text{Rh}^+$. Ces interférences s'éliminent difficilement avec un ICP-MS de résolution unitaire en utilisant un mode de collision dans les cellules CRC.

Aujourd'hui la plupart des appareils ICP-MS disposent d'une chambre de collision/réaction ou d'une interface de collision/réaction (*i.e.* Varian-Bruker ou Analytik Jena) utilisant des flux de gaz plus importants que dans une chambre de collision/réaction (80-100 mL min⁻¹ versus 3-10 mL min⁻¹). Finalement, l'avantage de ces appareils réside dans le fait que cette technique est aujourd'hui l'une des plus sensibles dans le domaine de la chimie analytique avec des limites de quantification pouvant atteindre le sub ng L⁻¹. La résolution ou la diminution des interférences sont les principaux axes de recherche pour l'analyse des éléments présents à l'état d'ultra-traces dans les échantillons environnementaux. Des choix judicieux du gaz utilisé et de son flux dans la cellule ORS permettent néanmoins de s'affranchir d'une grande partie de ces interférences.

V.2. Analyse des éléments majeurs par ICP-OES

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) est un appareil, complémentaire à l'ICP-MS, permettant d'accéder à la concentration d'éléments en solution dans une gamme de concentration plus élevée (Figure 33). Le principe de l'émission atomique repose sur l'émission de photons de l'analyte présent sous sa forme atomique ou ionique (Harris, 2007 ; Rouessac *et al.*, 2019). Cette atomisation a lieu grâce à un plasma d'argon d'une température de 6000 à 10000 K dans lequel, les électrons des couches périphériques sont excités. Lors de leurs désexcitations, des rayonnements de longueurs d'onde caractéristiques sont émis. Pour rappel, la longueur d'onde correspondant à une transition énergétique donnée se base sur la relation de Planck rappelée Equation 9 :

$$\lambda = \frac{c \cdot h}{\Delta E} \quad (\text{Eqn. 9})$$

Avec h la constante de Planck (J s), λ la longueur d'onde (m), ΔE la différence d'énergie (J) et c la célérité de la lumière dans le vide (m s⁻¹).

Lors du développement de la méthode, les raies caractéristiques sont choisies en fonction de leur sensibilité et de l'absence d'interférences avec d'autres éléments présents dans l'échantillon. En général, le domaine de travail est compris entre 160 nm et 670 nm. L'échantillon parcourt le chemin représenté Figure 33 : il est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un nébuliseur pneumatique permettant d'obtenir un aérosol (Figure 33). Ces fines particules sont ensuite triées dans une chambre de nébulisation où seules les plus

fines ($< 10\ \mu\text{m}$) seront entraînées vers le plasma. Le courant d'argon sert à alimenter le plasma, à entraîner l'aérosol vers le plasma et aussi à refroidir la torche dans laquelle le plasma est confiné (voir le fonctionnement de l'ICP-MS pour plus de détails).

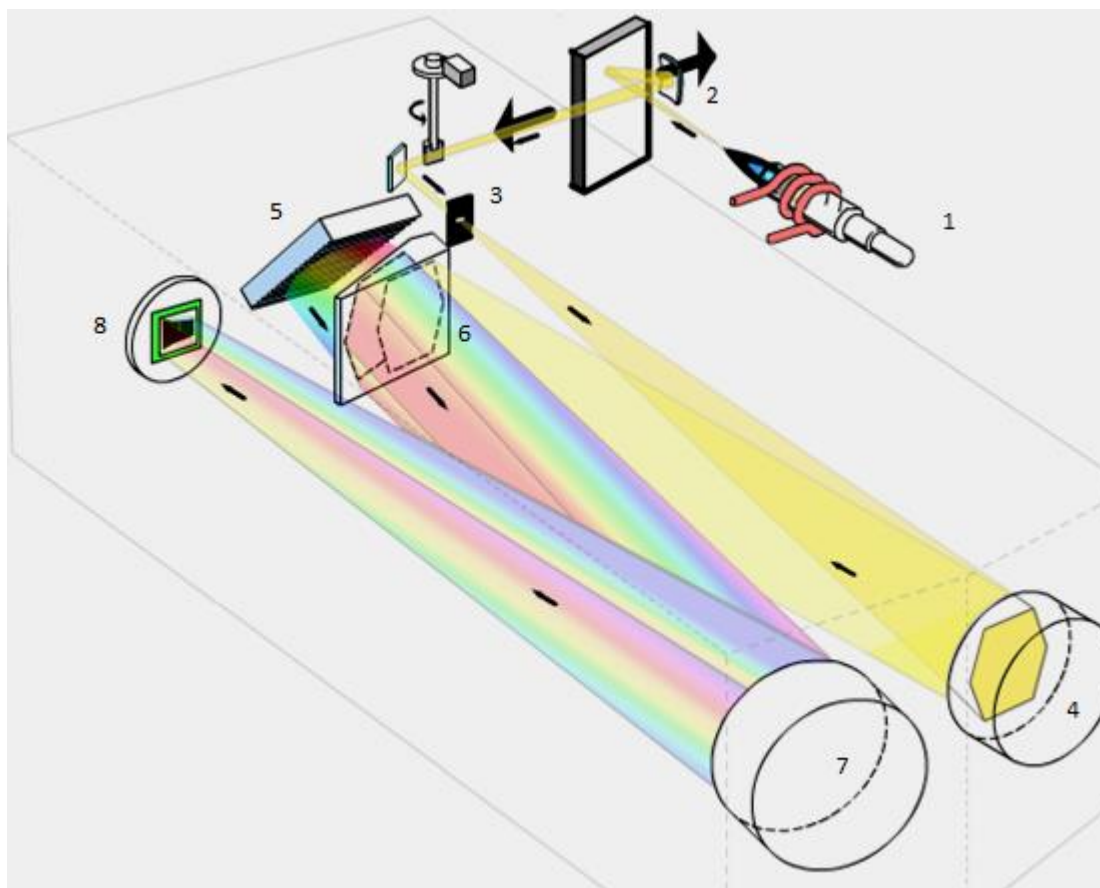


Figure 33 : Schéma de fonctionnement d'un ICP-OES simultané à visée axiale.

(1) source, (2) miroir source, (3) iris d'entrée, (4) miroir collimateur, (5) réseau échelles, (6) prisme, (7) miroir plan et (8) plan focal. Source : Agilent Technologies.

Le spectromètre en aval du plasma permet une focalisation du rayonnement, un tri en longueur d'onde et enfin la détection en transformant l'intensité lumineuse en signal électrique (détecteur CCD : Coupled Charge Device ou photomultiplicateur pour les anciens modèles d'ICP-OES). Au laboratoire, l'appareillage utilisé est un modèle Agilent 5110 VDV permettant une analyse en double visée (axiale et radiale) selon la concentration de l'élément d'intérêt.

En ICP-OES, il existe deux types d'interférences principales que sont les interférences non-spectrales similaires à celles retrouvées en spectrométrie de masse (voir partie IV.1.4) et les interférences spectrales qui concernent notamment les recouvrements de raies. Lorsque qu'une telle interférence est détectée ou soupçonnée, l'utilisateur a généralement recours à

une autre longueur d'onde caractéristique non interférée. Le modèle utilisé au laboratoire offre également la possibilité d'utiliser des algorithmes de correction de fonds (polynomiale et déconvolution spectrale automatisée).

V.3. Analyse des anions par chromatographie ionique

Les ions phosphates, nitrates, nitrites, chlorures, fluorures et sulfates ont été quantifiés à l'aide d'un système de chromatographie ionique Dionex ICS-5000+ EG (Thermo Fisher) équipé d'une colonne AS18 (4*250 mm) associée à une colonne de garde AG18 (4*50 mm). L'échantillon est injecté sur la colonne puis est élué à l'aide de KOH (30 mmol L⁻¹). La différenciation des anions dépend de leur affinité avec la colonne utilisée et se fait *via* échange d'ions. Moins l'affinité de l'anion avec la colonne est forte, plus le temps de rétention de cet anion sera court. La détection des anions se fait à l'aide d'un conductimètre thermostaté. Un suppresseur permet d'éliminer la conductivité liée à l'éluant. Les nitrites n'ont pas pu être étudiés durant les différentes campagnes en raison d'une interférence liée à la grande concentration d'ions (hydrogène)carbonates présents dans les eaux analysées.

V.4. pH, conductivité et oxygène dissous

Au laboratoire, les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre Five Easy Plus (Mettler Toledo) ou d'un PHM 210 (Labmeter) étalonnés régulièrement à l'aide de solutions tampons. Sur le terrain, les mesures ont été effectuées avec des sondes multimétriques Multiline P3 et Multi 3320 (WTW) préalablement calibrées.

V.5. Carbone organique dissous

Les valeurs de carbone organique dissous ont été déterminées à l'aide d'un TOC-V_{CSH} (Shimadzu). La valeur mesurée dans les eaux naturelles est effectuée avec la méthode « Non-Purgeable Organic Carbon » (NPOC). Le carbone organique volatil peut être perdu mais cette fraction est généralement négligeable pour des échantillons à 5 mg C_{org} L⁻¹ en moyenne. Les mesures sont effectuées dans des flacons en verre préalablement calcinés. L'injecteur prélève 5 mL de solution à laquelle de l'acide chlorhydrique (2 mol L⁻¹) est ajouté. Un dégazage préalable (bullage) est effectué par l'appareil afin d'obtenir seulement les valeurs pour le carbone organique dissous (élimination des formes inorganiques). Le carbone restant présent

dans l'échantillon est alors oxydé en CO_2 à l'aide d'une combustion à 680°C sur un catalyseur à base de platine. Le CO_2 formé est ensuite déterminé à l'aide d'un détecteur NDIR (Non-Dispersive InfraRed). Le signal perçu est comparé à une gamme d'étalonnage allant jusqu'à 25 mg L^{-1} . Les mesures sont répliquées au moins 3 fois pour un échantillon. Si l'écart relatif de l'échantillon est supérieur à 5% la mesure est répétée une quatrième voire une cinquième fois.

Les différents sites d'étude, les techniques expérimentales mises en place au cours de cette étude et les appareils analytiques utilisés pour quantifier les paramètres d'intérêts ont été décrits au cours de ce Chapitre III. Si les avantages de l'ICP-MS ont été énumérés, ses inconvénients ont également été abordés notamment sur le plan de la résolution des interférences spectrales. Dans le cadre de cette étude, la plupart des éléments auront des concentrations de l'ordre du ng L^{-1} ou en deçà nécessitant une connaissance approfondie des interférences possibles et de leurs effets sur la quantification des terres rares et des platinoïdes. Le Chapitre IV est donc consacré au développement analytique concernant la technique ICP-MS afin d'optimiser les différents paramètres de l'appareillage dans le but d'obtenir des valeurs justes, robustes et sensibles.

CHAPITRE 4. ÉTUDE DES INTERFÉRENCES ET EXERCICES D'INTERCALIBRATION

Chapitre 4. Étude des interférences et exercices d'intercalibration

I. Généralités introductives

Avant de rentrer plus en détail sur le développement analytique de ce chapitre, il est nécessaire de définir quelques notions/définitions liés à la technique ICP-MS. Ces définitions seront également valables pour les Chapitres 5 et 6. Au cours des expériences réalisées au LASIRE, les limites de détection (LOD) obtenues sont celles calculées automatiquement par le logiciel MassHunter de l'ICP-MS (Agilent) en se basant sur les courbes de calibration et les niveaux des blancs. Ces valeurs varient selon les jours en raison de la modification des paramètres journaliers de l'appareil (liés au réglage quotidien) et de l'encrassement des cônes. Les LOD obtenues pour chaque méthode peuvent se retrouver en Annexe 2 ou 3. La limite de quantification (LOQ) correspond à la LOD multipliée par 3. De plus, afin de s'assurer de la justesse des mesures, des contrôles qualité (QC) ont été mis en place. Lorsque l'élément cible était certifié dans un matériau de référence, celui-ci était analysé afin de vérifier qu'aucun problème d'étalonnage ou de dérive des mesures après le passage d'un grand nombre d'échantillons ne s'était produit. Lorsqu'aucun matériau n'était disponible un point de notre gamme d'étalonnage, judicieusement choisi (proche des valeurs de nos échantillons), était remesuré afin de vérifier qu'aucune dérive n'avait eu lieu. Pour éviter les dérives liées à la matrice ou à l'encrassement progressif des cônes, des standards internes (ISTD) ont également été ajoutés directement en ligne (grâce à un embout en T) afin de vérifier la constance des signaux observés.

Les méthodes développées au cours de cette thèse avaient deux objectifs distincts. Pour les platinoïdes, l'analyse directe par ICP-MS des eaux est pratiquement impossible à cause d'interférences très fortes et assez peu d'études proposent des méthodes robustes. Le but était donc de réduire au maximum ces interférences afin de faciliter la détermination des platinoïdes à l'aide d'échantillonneurs passifs (Chapitre 5). Concernant les terres rares, il existe un plus grand nombre de publications utilisant des cellules de collision/réaction pour éliminer les interférences spectrales. Cependant, ces études possèdent parfois quelques limites

comme la date de publication (appareillages plus performants de nos jours), l'utilisation de corrections mathématiques ou de systèmes de préconcentration, l'analyse d'une partie des terres rares et non de leur ensemble, etc. L'ICP-MS est l'une des techniques analytiques les plus utilisées pour les analyses élémentaires d'échantillons environnementaux en raison de ses faibles limites de quantification, de l'ordre du ng L^{-1} , de sa capacité à effectuer des analyses multi-élémentaires et de sa rapidité. Cependant, pour les éléments présents à l'état d'ultra-traces, les interférences spectrales sont souvent la cause de concentrations surestimées. Cette contrainte analytique a été étudiée au cours des deux dernières décennies pour les terres rares et les platinoïdes (voir par exemple Dubiella-Jackowska *et al.*, 2007 ; Aries *et al.*, 2000).

Afin d'éliminer ou de réduire ces interférences, plusieurs méthodes autres que les stratégies de préparation des échantillons (préconcentration, extraction, etc.) peuvent être utilisées. On peut distinguer quatre grands types de correction ou de gestion des interférences :

Les corrections mathématiques - Cette méthode nécessite de connaître le taux de formations des oxydes de l'élément interférent ainsi que sa concentration dans l'échantillon (Lawrence *et al.*, 2006 ; Dulski, 2001 ; Aries, 2000 ; Rauch, 2000 ; Sutherland, 2007).

L'utilisation d'un système d'introduction plus performant - Les oxydes et les hydroxydes sont généralement les interférences les plus problématiques pour les terres rares et les platinoïdes. A la fin des années 1990, plusieurs nouveaux types de nébuleur ont été mis au point et ont permis de diminuer la formation d'oxydes d'un facteur compris entre 5 et 10 par comparaison avec l'utilisation d'un nébuleur pneumatique concentrique classique. Parmi ces différents nébuleurs on peut citer le nébuleur ultrasonique (Ely *et al.*, 1999), microconcentrique (Barbante *et al.*, 1999), à écoulement transversal (Lustig *et al.*, 1997) ou thermospray (Parent *et al.*, 1996). Plus récemment, de nouveaux systèmes d'introduction avec membrane de désolvatation ont été introduits (*e.g.* Apex-Q® chez Elemental Scientific) (Biddau *et al.*, 2009 ; Kruger *et al.*, 2010). Les performances de la membrane de désolvatation ont été comparées avec celles d'un système d'introduction par nébuleur microconcentrique (Chung *et al.*, 2009). Les résultats montrent que, même si la limite de détection de l'appareil n'est pas diminuée à cause du bruit de fond, le système permet de réduire les interférences d'oxydes en diminuant la quantité d'eau introduite dans le plasma. Enfin il existe également un mode de dilution, propre à certains ICP-MS, nommé système d'introduction pour matrice complexe (high matrix introduction system [HMI]). Ce type de système permet d'effectuer des dilutions

gazeuses en ligne *via* l'ICP-MS. Cela permet à la fois d'éviter une dilution manuelle à l'aide de pipettes pouvant parfois conduire à des erreurs analytiques, mais également de réduire la quantité d'eau introduite dans l'appareil, et par conséquent de réduire les interférences d'oxydes. Cette technique permet aussi d'analyser certains échantillons de forte salinité sans risque d'encrassement des cônes (Celo *et al.*, 2011 ; Li *et al.*, 2016). Cependant, comme toute dilution, cette stratégie s'accompagne d'une baisse évidente de sensibilité.

L'utilisation de différents types d'ICP-MS - Dans le Chapitre 3 section IV.1.2., certains types d'appareil ont été cités. Tous les types d'appareillage possèdent leurs avantages et leurs inconvénients. Cela amène parfois à utiliser un appareillage plutôt qu'un autre pour certaines analyses. Par exemple, un ICP-SF-MS peut être utilisé avec différents modes de résolution : le mode basse résolution ($m/\Delta m \approx 350$), moyenne résolution ($m/\Delta m \approx 5400$) ou haute résolution ($m/\Delta m \approx 12000$) (Rodushkin *et al.*, 2018). Ainsi certaines interférences comme $^{206}\text{Pb}^{2+}$ sur ^{103}Rh [$m/\Delta m \approx 1250$ (Rauch *et al.*, 2000)] ou encore $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ sur ^{153}Eu [$m/\Delta m \approx 7460$ (Biddau *et al.*, 2009 ; Thompson *et al.*, 2016)] peuvent être résolues. Toutefois, une augmentation de la résolution entraîne généralement une perte de sensibilité de l'appareil qui peut s'avérer critique dans le cadre d'analyse d'ultra-traces. Quelques études ont été menées pour comparer différents types d'ICP-MS. C'est notamment le cas d'une publication de Dick *et al.* (2008). En plus de l'ICP-SF-MS et de l'ICP-Q-MS, qui sont les plus souvent utilisés pour la détermination de concentrations élémentaires environnementales, les performances d'un ICP-TOF-MS ont également été testées. Même si l'ICP-SF-MS reste l'instrument de mesure le plus puissant dans cette étude, l'ICP-TOF-MS montre une bonne linéarité entre 5 et 500 ng L⁻¹. Ses performances pourraient être augmentées en fournissant une puissance de plasma plus grande (1050 W contre 1250 W pour le SF dans cette étude). De plus, l'un des grands avantages du TOF est qu'il permet une analyse rapide d'un grand nombre d'isotopes.

- Les cellules de collision/réaction - Certains spectromètres de masse sont également équipés de cellule de collision/réaction que l'on retrouve souvent sous le terme de « dynamic ou collision reaction cell (DRC ou CRC) ». Ce type de cellule est décrit dans le Chapitre 3 section IV.1.2. Certaines publications étudient l'utilisation de cette cellule pour éliminer les interférences des terres rares et des platinoïdes. Les gaz les plus souvent utilisés dans les publications sont NH₃, He et dans une moindre mesure, O₂ et H₂. Rousis et Thomaidis (2017) utilisent par exemple préférentiellement le dihydrogène comme gaz de réaction pour la

détermination des terres rares en raison d'une plus grande sensibilité et des valeurs de BEC (Blank Equivalent Concentration) plus faibles qu'avec l'hélium. En effet, comme le mode HMI ou l'utilisation de certains appareils précédemment décrits, l'utilisation de la cellule de collision/réaction peut conduire à une diminution drastique de la sensibilité de l'appareil. L'utilisation d' H_2 semble donc permettre d'obtenir de meilleures sensibilités par rapport à l'hélium. L'hélium a néanmoins été utilisé avec succès comme gaz de collision dans d'autres travaux (Leikin *et al.*, 2015 ; Rousis et Thomaidis, 2017). On peut également retrouver l'utilisation de dioxygène dans le cas des terres rares. Toutefois, avec un simple quadripôle, cette technique ne peut pas être utilisée pour tous les éléments. En effet, en présence d' O_2 , le gadolinium forme GdO^+ de façon quantitative alors que l'ytterbium ne forme pas ou peu d'oxydes et sera donc superposé au signal m/z_{GdO^+} (Helmeczi *et al.*, 2016). Pour les platinoïdes, Suoranta *et al.* (2016) ont étudié l'influence de l'ammoniac, du dioxygène et de l'hélium à l'aide d'un couplage MS/MS résolvant ainsi le problème rencontré par Helmeczi *et al.* (2016). En travaillant sur le BCR-723 (poussière de route certifiée), il estime que l'ammoniac est le gaz le plus approprié pour éliminer les interférences sur les platinoïdes. Ce gaz a été utilisé comme gaz de réaction dans de nombreuses publications concernant la quantification des platinoïdes (Spada *et al.*, 2012 ; Kan et Tanner, 2004 ; Suoranta *et al.*, 2016 ; Desprez *et al.*, 2016 ; Omrani *et al.*, 2020).

Ces techniques peuvent être utilisées en combinaison. C'est notamment le cas pour le système HMI et la cellule de collision comme le montre Wilbur et Jones (2010). Ces derniers n'étudient ni les terres rares, ni les platinoïdes (étude principalement axée sur les éléments majeurs et traces métalliques) mais ils démontrent qu'en couplant les deux méthodes il est possible d'obtenir des valeurs proches de celles des matériaux de référence certifiés.

L'appareil utilisé au LASIRE a été décrit Chapitre 3. Pour rappel, cet appareil est de type ICP-ORS-Q-MS. Son système d'introduction comprend un nébuliseur microconcentrique et une chambre de nébulisation de type Scott. Trois gaz sont disponibles pour la cellule de collision/réaction : H_2 , O_2 et He. La méthode a d'abord été élaborée pour les platinoïdes puis pour les terres rares. Dans chaque cas, le plan d'élaboration de la méthode était similaire : (i) choix du gaz le plus approprié au niveau de la cellule de collision ; (ii) choix du flux de gaz le plus performant puis ; (iii) vérification des performances de l'analyse sur des matériaux de référence si disponibles. Généralement, les méthodes analytiques créées se limitent à deux

flux de gaz différents afin d'éviter d'augmenter les temps d'analyse pour chaque échantillon. En effet, un temps de stabilisation est nécessaire entre le passage d'un flux de gaz à un autre (15-20 s). Ainsi, pour résumer, le but de ce chapitre a été ici de mettre au point avec le matériel disponible, des méthodes permettant d'obtenir des résultats justes, sans aucune étape de préconcentration ni aucune correction mathématique afin de quantifier les terres rares et les platinoïdes dans les eaux et les sédiments.

II. Réduction des interférences pour les platinoïdes

Le Tableau 8 référence les différents interférents possibles pour les isotopes sélectionnés des platinoïdes (après expériences préliminaires non décrites ici) en prenant en compte les interférences les plus classiques rencontrées en ICP-MS comme les espèces doublement chargées et les interférences polyatomiques (argides, chlorures, oxydes et hydroxydes). Dans ce tableau, de nombreuses interférences ne semblent pas pouvoir être résolues même en utilisant un ICP-HR-MS du fait de la forte proximité des masses de l'élément d'intérêt et de son interférent ($M/\Delta M > 10000$). De plus, certaines de ces interférences comme celle du strontium sur le rhodium ($^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ sur ^{103}Rh) peuvent s'avérer très fortes en raison de la grande concentration de strontium présente dans les eaux de surface continentales. Ainsi, l'ICP-HR-MS ne semble pas être l'instrument le plus adapté pour corriger ce type de biais. Les interférents testés pour les platinoïdes sont ceux cités dans le Tableau 8, *i.e.* Zn, Cu, Sr Pb, Y, Rb, Gd, Eu, Hf. Les éléments Dy et Ni n'ont pas été testés en raison de la faible abondance des interférences qu'ils pourraient générer. Ge n'a pas non plus été testé car ce dernier était déjà présent parmi les standards internes utilisés (concentration de l'ordre de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ dans les échantillons). Le biais produit par la présence de Ge sera donc pris en compte dans l'étalonnage, sa concentration dans l'eau étant de l'ordre du ng L^{-1} (Froelich *et al.*, 1985) ou du mg kg^{-1} dans les sédiments *i.e.* $10 \mu\text{g L}^{-1}$ dans les digestats (Garbán et Martínez, 2006). Enfin, aucun test n'a été effectué pour le ruthénium. Cet élément n'a pas été considéré aussi pertinent que Pd, Pt, Rh (contamination par l'abrasion des pots catalytiques) et Ir (apport de poussières extraterrestres). Son suivi ayant toutefois été réalisé au cours de la thèse, les conditions choisies pour cet élément correspondront donc au mode optimisé le plus discriminant afin de limiter au maximum les interférences.

Tableau 8 : Interférents des platinoïdes pour les isotopes sélectionnés et la résolution nécessaire pour leur correction.

Isotope et élément choisi	Abondance naturelle (%)	Espèce interférente	Pouvoir de résolution nécessaire (M/ Δ M)
(^{101}Ru)	17,0	$^{100}\text{MoH}^+$	10384
		$^{40}\text{Ar}^{61}\text{Ni}^+$	8313
		$^{64}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$, $^{64}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$	8904, 9579
		$^{66}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$	7396
		$^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$	88982
^{103}Rh	100	$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$	7610
		$^{206}\text{Pb}^{2+}$	1248
		$^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$	61035
		$^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$	73294
		$^{86}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$	15807
		$^{66}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$	7586
		$^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$	8721
^{105}Pd	22,3	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$	7040
		$^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$	7322
		$^{70}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$, $^{70}\text{Ge}^{35}\text{Cl}^+$	7576, 7030
		$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$	27400
		$^{88}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$	31886
^{193}Ir	62,7	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	7780
		$^{176}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$	10274
		$^{176}\text{Yb}^{16}\text{OH}^+$, $^{176}\text{Lu}^{16}\text{OH}^+$	10947, 11021
		$^{156}\text{Gd}^{37}\text{Cl}^+$, $^{156}\text{Dy}^{37}\text{Cl}^+$	2576, 2652
		$^{158}\text{Gd}^{35}\text{Cl}^+$, $^{158}\text{Dy}^{35}\text{Cl}^+$	2646, 2657
		$^{40}\text{Ar}^{153}\text{Eu}^+$	2430
^{195}Pt	33,8	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	8100
		$^{178}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$	10633
		$^{158}\text{Gd}^{37}\text{Cl}^+$, $^{158}\text{Dy}^{37}\text{Cl}^+$	2607, 2818
		$^{160}\text{Gd}^{35}\text{Cl}^+$, $^{160}\text{Dy}^{35}\text{Cl}^+$	2715, 2646
		$^{155}\text{Gd}^{40}\text{Ar}^+$	1085

(Finnigan (1995) ; May et Wiedmeyer (1998) ; Djingova *et al.* (2003) ; Rodushkin *et al.* (2018) ; Bolea-Fernandez *et al.* (2017). Les interférences en italique ont une abondance < 2%. (Ru) non optimisé.

Plusieurs niveaux de concentrations en interférents ont été sélectionnés en fonction des concentrations susceptibles d'être rencontrées dans les échantillons pour chaque élément (Tableau 9). Ces niveaux ont été choisis de façon moins précise que dans la section II. de ce chapitre car ils ne sont pas issus de la base de données forum of european geological surveys (FOREGS). Ces données permettent d'accéder à la concentration des éléments dans des sols, des eaux de surface ou des sédiments.

Tableau 9 : Récapitulatif des concentrations utilisées pour la détermination des interférences.

Eléments	Niveau bas ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Niveau moyen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Niveau haut ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	50	100	500
Eu	0,1	1	5
Gd	0,1	1	5
Hf	0,05	0,5	5
Pb	1	10	100
Rb	50	100	500
Sr	50	100	500
Y	50	100	500
Zn	50	100	500

Les solutions ont toujours été préparées avec un seul interférent sauf dans le cas de l'yttrium et du rubidium qui étaient dans la même solution. Les solutions étaient dopées avec une solution multistandard de platinoïdes puis analysées par ICP-MS en utilisant 4 modes différents : sans gaz, mode He ($4,3 \text{ mL min}^{-1}$), mode H_2 (5 mL min^{-1}) et mode O_2 ($0,25 \text{ mL min}^{-1}$). Ces modes correspondent aux modes de correction préconisés par le fabricant pour chaque gaz. Ces tests ont été effectués dans une matrice HCl sans présence de thiourée. Les taux de recouvrement des platinoïdes étaient ensuite calculés. L'un des exemples les plus marquants est présenté Figure 34 montrant l'impact de $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ sur ^{105}Pd . Les barres d'erreur correspondent aux RSD sur les trois répliques de l'appareil car les analyses ont été réalisées une seule fois pour chaque niveau.

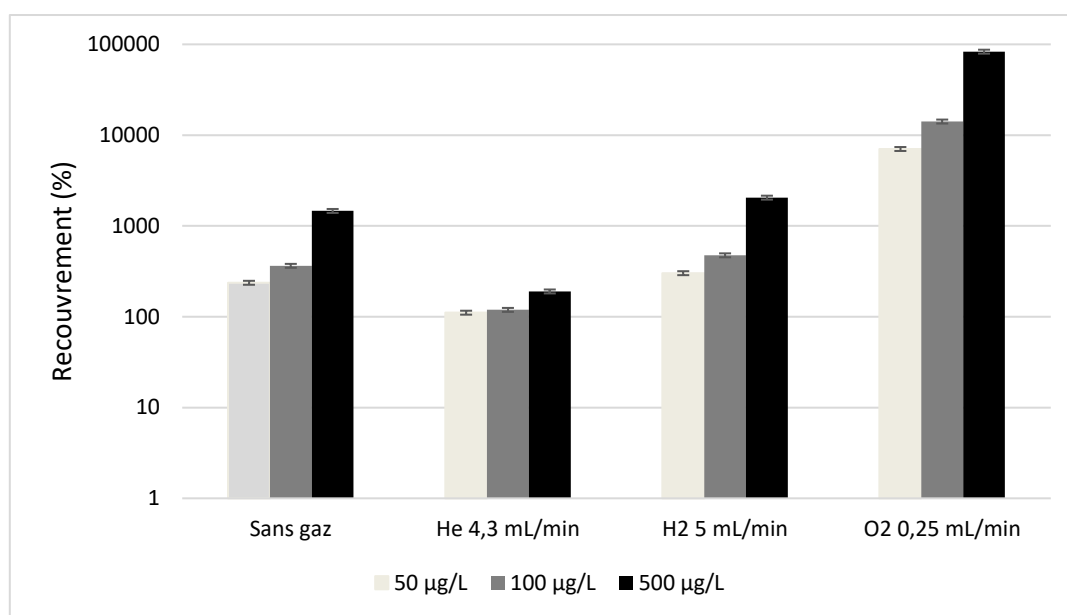


Figure 34 : Recouvrement de ^{105}Pd (échelle logarithmique) en fonction du gaz utilisé et de la concentration en Y.

Au regard de cette figure, le mode hélium permet de limiter l'impact des interférences, de type oxydes et hydroxydes, sur la détermination de la concentration en $^{105}\text{Pd}^+$. À l'inverse, les modes dihydrogène ou dioxygène n'apportent aucune amélioration (H_2) voire impactent négativement (O_2) la détermination de la concentration en palladium. Pour les interférences de type argides ou chlorures, aucun biais analytique n'a été observé et les gaz n'ont pas eu d'effets particuliers, excepté une baisse de sensibilité. L'interférence de l'isotope doublement chargé $^{206}\text{Pb}^{2+}$ sur ^{103}Rh reste difficile à corriger. Seul le mode O_2 semble diminuer les effets de cette interférence mais le rhodium se retrouve impacté par des interférences d'oxydes comme celle de $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$. Cette diminution des effets de la double charge *via* le mode O_2 ne semble pas s'expliquer par la formation de PbO^+ qui est normalement assez restreinte (Sugiyama et Nakano, 2014). Une réserve est par ailleurs posée quant à l'effet d' H_2 sur la réduction des interférences dites « double charge » puisqu'une surestimation est observée. Cependant, les concentrations mesurées ne varient pas malgré l'augmentation de la concentration en Pb de $1\ \mu\text{g L}^{-1}$ à $100\ \mu\text{g L}^{-1}$. Si cette surestimation est induite par l'interférence de Pb^{2+} une augmentation de la surestimation aurait dû être observée pour de plus fortes concentrations en Pb.

Ainsi, à l'aide des résultats obtenus, le gaz le plus adapté sur notre équipement pour réduire les interférences spectrales au sein de l'ICP-MS est l'hélium. Différents flux d'hélium ont alors été testés afin de choisir le flux le plus approprié pour la résolution des interférences.

Une première série de tests a été réalisée pour Pd et Rh. Cinq modes ont été testés. Suite à ces premiers résultats, trois modes ont été testés pour les éléments Pt et Ir. Le récapitulatif des différents modes se trouve Tableau 10.

Tableau 10 : Récapitulatif des conditions d'optimisation testées par ICP-MS.

Flux He (mL min ⁻¹)	Conditions				
	0	4,3	6	8	6
KED (V)	5	5	5	5	7

Les modes grisés correspondent aux modes testés pour Ir, Pd, Pt et Rh. Les modes en blanc seulement pour Pd et Rh.

Pour rappel, plus la différence de potentiel fixée pour le KED est grande, plus les ions doivent disposer d'une énergie cinétique importante pour pouvoir passer de l'octopôle à l'analyseur quadripolaire. Les modes les plus forts en flux de gaz et de KED ont été abandonnés à cause de fortes pertes en sensibilité non compatibles avec la méthode souhaitée dédiée à l'analyse d'ultra-traces.

Pour l'interférence liée à l'oxyde d'hafnium ($^{179}\text{Hf } ^{16}\text{O}^+$) sur ^{195}Pt , 3 niveaux de flux d'He ont été testés : 4,3 mL min⁻¹ ; 5 mL min⁻¹ et 6 mL min⁻¹. Les résultats sont présentés Figure 35. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type des 3 expériences réalisées pour chaque série.

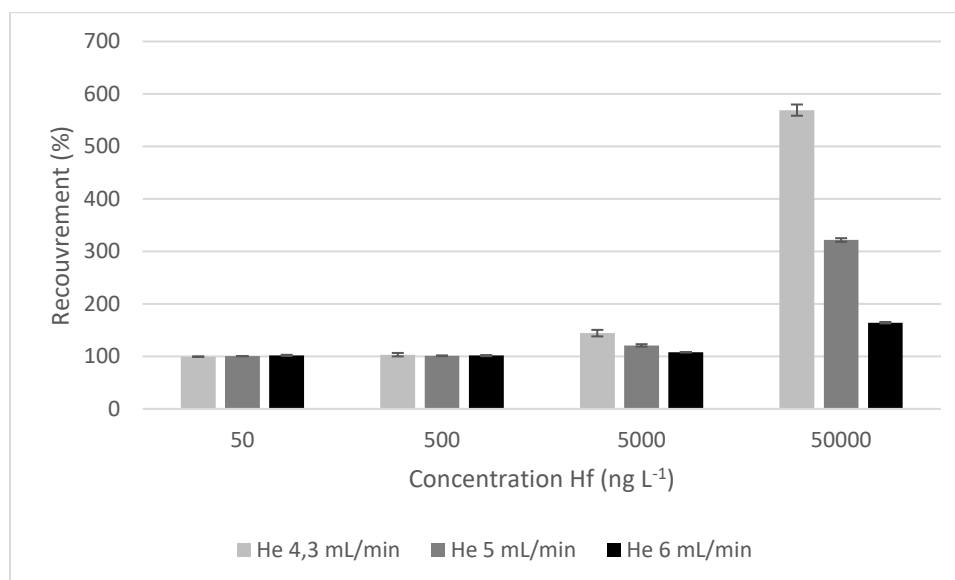


Figure 35 : Influence du flux d'hélium sur le recouvrement du platine en présence d'hafnium.

On remarque que plus le flux d'hélium est fort, plus les interférences sont corrigées de façon efficace (surtout observable avec l'échantillon à 50 µg L⁻¹). Cependant, cette correction se fait

au dépend de la précision et de la limite de détection. Une augmentation des déviations standards de l'ICP-MS (*i.e.* de l'écart type entre les trois mesures effectuées par l'appareil) est observée. Cette augmentation reste cependant toujours raisonnable (inférieure à 10%). Une augmentation de la limite de détection est également observée et c'est souvent cette hausse qui est le paramètre limitant quant à l'utilisation d'un flux d'hélium élevé. A la suite de ces expériences, l'utilisation du mode hélium 4,3 mL min⁻¹ pour le platine, l'iridium et le rhodium a été choisi. Pour le palladium et le ruthénium, un débit de 6 mL min⁻¹ s'est avéré nécessaire pour corriger les interférences. Le mode choisi pour le platine apparaît toutefois inadapté pour l'analyse de digestats sédimentaires lorsque ceux-ci sont minéralisés en présence de HF en raison de la présence d'Hf dans la phase résiduelle. L'expérience a été réalisée sur les sédiments dont les sites de prélèvements sont indiqués Figure 18. Sans HF, la concentration en Hf dans les digestats (avec une dilution similaire à celle des platinoïdes) reste en deçà du µg L⁻¹ et le mode à 4,3 mL min⁻¹ suffit à éliminer les interférences comme l'indique le Tableau 11.

Tableau 11 : Concentrations d'Hf pour des attaques totale (HF) et eau régale (AR) et leurs impacts sur les concentrations en Pt. Concentrations en ng g⁻¹.

	Chenal lac du Héron	Entrée lac du Héron	Chenal lac Saint Jean
Concentration en Hf Attaque HF (IECs Pt)	6000 (18)	7000 (22,5)	5000 (15,5)
Concentration en Hf Attaque AR (IECs Pt)	<100 (<0,4)	<100 (<0,4)	<100 (<0,4)
Concentration brute en Pt. Attaque HF	26,3 ± 5,0	22,5 ± 0,6	44,5 ± 6,4
Concentration corrigée en Pt. Attaque HF	8, 3	0	29
Concentration en Pt Attaque AR	9,8 ± 5,1	1,2 ± 0,1	30,5 ± 8,8

IEC signifie Interference Equivalent Concentration.

L'effet des oxydes d'hafnium sur le platine a déjà été mis en évidence dans la littérature (Müller et Heumann, 2000 ; Leśniewska *et al.*, 2006). L'hafnium est d'autant plus problématique qu'il ne peut pas être éliminé au préalable par une résine échangeuse d'anions puisque celui-ci forme également des espèces anioniques en présence d'ions fluorures (HfF₆²⁻). L'isotope ¹⁹³Ir est également impacté par l'hafnium d'après le Tableau 8. L'augmentation des concentrations en ¹⁹³Ir⁺ lors des attaques totales a également été observée. Les concentrations retrouvées correspondent aux valeurs des interférences attendues à de telles concentrations d'hafnium. Lors des attaques réalisées avec de l'eau

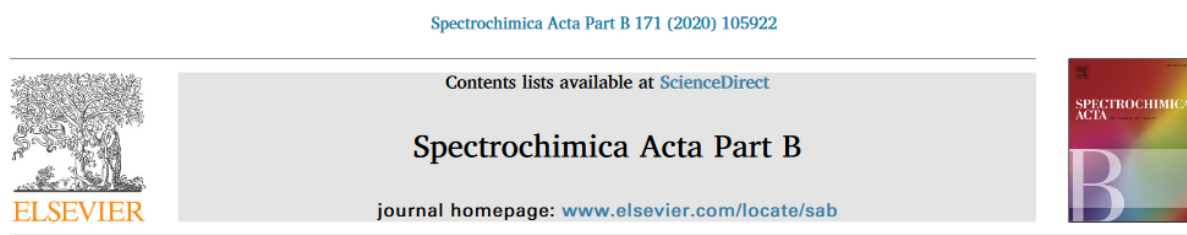
régale (2 volumes d'HCl pour 1 volume de HNO₃), les concentrations étaient à la limite ou en deçà des limites de quantification (LOQ - environ 0,2 ng g⁻¹).

Ces études préliminaires ont permis de choisir le flux d'hélium pour éliminer au mieux les interférences. Cependant, toutes ces études ont été faites en calculant le recouvrement d'une solution contenant initialement 50 ng L⁻¹ de platinoïdes. Même si cette méthode est efficace pour la réalisation des premiers tests, une déviation d'un pourcent sur le recouvrement peut impliquer une interférence de 0,5 ng L⁻¹, concentration non négligeable dans le cas de l'étude des platinoïdes à l'échelle environnementale. Plusieurs expériences en présence des interférents seuls, à des concentrations retrouvées ponctuellement ou dans les éluions des échantillonneurs passifs lors de nos différentes campagnes sur les eaux, ont été effectuées. Les concentrations pouvant se retrouver dans les sédiments n'ont pas été testées en raison de la difficulté à corriger tous les types d'interférences présents dans de telles matrices et des résultats médiocres obtenus sur le recouvrement des EGP avec notre méthode sur le matériau de référence BCR-723 (cf Chapitre 4.III.1 sur l'intercalibration d'un sédiment). Pour les interférents dont la concentration ne dépasse normalement pas la centaine de ng L⁻¹, une concentration maximale de 1 µg L⁻¹ a également été testée afin de s'assurer de la robustesse des modes sélectionnés.

III. Réduction des interférences pour les terres rares

Les interférences sur les terres rares ont été étudiées selon une stratégie similaire à celle employée pour les platinoïdes. Les concentrations des interférents et des terres rares ont cependant été choisies de façon plus pertinente afin de représenter au mieux l'environnement géochimique européen (utilisation de la base de données FOREGS) et les « interference equivalent concentrations (IECs) » ont été déterminées directement en réalisant des solutions ne contenant que l'espèce interférente. Ce développement analytique sur l'ICP-Q-MS modèle 7900 d'Agilent a été valorisé par un article intitulé « Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry » publié dans le journal « Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectrometry » en septembre 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105922>



Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell

G. Trommetter, D. Dumoulin*, G. Billon



III.1. Introduction

Rare earth elements (REEs) comprise a group of 15 elements with atomic numbers ranging from 57 to 71 (La to Lu) called lanthanides. According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), scandium and yttrium are also included in this categorization because of their similar chemical and physical properties (*i.e.* predominance of the trivalent oxidation state and similar ionic radii) (Connelly *et al.*, 2005). These elements have low solubility and mobility in the terrestrial crust and their patterns of abundance allow the interpretation of natural geological and chemical processes (Murray *et al.*, 1990; Laveuf and Cornu, 2009). Concerning natural waters and sediments, REEs can be used as tracers of water masses circulation (Bwire Ojiambo *et al.*, 2003; Nozaki et Alibo, 2003). They can also constitute a valuable probe for investigating the scavenging of particulate matter and sedimentation processes (Davranche *et al.*, 2005; Brito *et al.*, 2018). In addition, REEs have become extremely important for high technology applications and processes due to their unique magnetic, phosphorescent, and catalytic properties (Zepf, 2013; Balaram, 2019). Moreover, REEs are considered as “Technology Critical Elements” (TCEs) by several scientific organizations (*e.g.* Action TD1407 NOTICE from the European COST network) (Cobelo-García *et al.*, 2015).

The use of REEs has been accompanied by the emission of increasing quantities of several of these elements in the environment and their concentrations can affect their overall shale normalized geogenic patterns. This is particularly the case of gadolinium for which large positive anomalies, attributed to Gd-based contrast agents used in magnetic resonance imaging (MRI), can be regularly detected in rivers worldwide (Bau and Dulski, 1996; Pedreira

et al., 2018; Lerat-Hardy *et al.*, 2019). REEs can therefore constitute good tracers for anthropogenic inputs but they are also considered as emerging pollutants (Hissler *et al.*, 2014; Gwenzi *et al.*, 2018).

The determination of REEs can be performed by several analytical techniques such as neutron activation analysis, X-ray fluorescence spectrometry, ultraviolet-visible spectrometry, electrochemistry, atomic absorption spectrometry, inductively-coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and the various forms of inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS, *i.e.* inductively-coupled plasma quadrupole mass spectrometer (ICP-QMS), sector field inductively-coupled plasma mass spectrometer (SF-ICP-MS), time-of-flight inductively-coupled plasma mass spectrometer (TOF-ICP-MS)) (Zawisza *et al.*, 2011; Gorbatenko and Revina, 2015; Fisher and Kara, 2016). Among these techniques, ICP-MS has become one of the most powerful technique for the determination of REEs due to its high sensitivity, selectivity, wide linear range and multi-element capability. However, the accurate determination of rare earth elements remains complex mainly due to their low concentrations in natural samples associated with possible interferences. Indeed, one of the main challenges to be addressed during their analyses by ICP-MS is to handle polyatomic interferences (*e.g.* oxides and hydroxides) which are mainly related to the presence of Ba and light-REEs (LREEs) in the samples. Several approaches have been considered to overcome such spectral interferences and to improve the detection limits. Solid phase extraction (SPE), and to a lesser extent liquid-liquid extraction (LLE) are often used as preconcentration and matrix separation steps (Hu *et al.*, 2016). Co-precipitation with a metal-hydroxide (*e.g.* iron hydroxide) can also be employed (Li *et al.*, 2016). Nevertheless, these procedures are often time consuming and may introduce contamination or produce a partial loss of the analytes. Another disadvantage of these methods is that they cannot deal with all spectral interferences such as the presence of LREEs impacting the determination of heavy-REEs (HREEs) through the residual presence of (hydr-)oxide LREEs interferences. Mathematical approaches (Vaughan and Horlick, 1990; Raut *et al.*, 2005; Elovskiy, 2015), or even measurement of doubly charged ions (Jarvis *et al.*, 1989; Karandashev *et al.*, 2013) have been envisaged to correct oxide and hydroxide interferences during ICP-MS analysis. However, mathematical corrections can lead to additional measurement uncertainties (Simitchiev *et al.*, 2008). Other analytical strategies rely on sample introduction (*e.g.* ultrasonic nebulization, electrothermal vaporization, membrane

desolvation, high matrix introduction and low flow micro-concentric nebulization) to improve sensitivity and/or to decrease the presence of interferences (Fisher and Kara, 2016; Li *et al.*, 2016; Chung *et al.*, 2009). The majority of these specialized sample introduction systems do not always separate the analyte from the matrix and interferences could be therefore enhanced. Moreover, membrane-desolvation introduction systems do not tolerate high-salt matrix samples (Chung *et al.*, 2009). The use of high-resolution ICP-MS allows overcoming most of polyatomic interferences (the resolving power (R) required for the separation of the interfering oxide ions from lanthanides ranges typically from 7,000 to 10,000) (Becker and Dietze, 1997). Nevertheless, the investment cost of such a device is a barrier for many laboratories and it can be noticed that many authors still performed measurements of REEs at lower resolution in order to achieve a better sensitivity. Considering conventional ICP-QMS, collision/reaction cell technology also represents a good strategy to handle interferences in the determination of REEs. Dioxygen (Ardini *et al.*, 2010) and carbon dioxide (Baranov *et al.*, 2000) have been used as reaction gases to convert REEs ions to their oxide thus performing the determination at $m/z +16$. However, some elements (*e.g.* Eu, Gd, Yb and Lu) could not be measured by this O-atom addition approach and had to be determined in standard mode with mathematical corrections. In the same way, ammonia has been employed as reactive gas to overcome polyatomic interferences on Nd, Gd, Yb and Lu (Silva *et al.*, 2014). Du and Houk (2000) and more recently Rousis and Thomaidis (2017) investigated the use of He and H₂ as cell gases and concluded that both were efficient to reduce oxide and hydroxide interferences with a preference for H₂.

Herein, a simple and direct method for the determination of REEs in aquatic environmental samples (*i.e.* waters and digested sediments) is proposed without any mathematical corrections, using ICP-QMS equipped with a standard introduction system and a collision reaction cell. Different gases and their fluxes, kinetic energy discrimination (KED) voltages and isotopes have been tested to remove spectral interferences. For the first time, the exhaustive list of potential interferents has been studied at different environmental concentration levels based on FORum of European Geological Surveys (FOREGS) database. The method has been validated by assessing the potential impact of remaining interferents for the quantification of REEs, the recoveries of low REEs levels in spiked natural water matrices and the accuracy of measurements for several certified water and sediment references.

III.2. Material and methods

III.2.1. Reagents

All solutions were prepared using ultrapure water (Milli-Q gradient, Millipore, $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Mono-elemental standards used for interferences studies were purchased either from SCP Science (Courtaboeuf, France) or from Courtage Analyses Services (Mont-Saint-Aignan, France). The stock REEs multistandard solution used for calibration (100 mg L^{-1} in 5% HNO_3) was obtained from SCP Science. Nitric acid (67-69%, optima and trace metal grade) was purchased from Fisher Scientific (Illkirch, France). Trace metal grade hydrochloric acid (35-38%) and suprapure hydrofluoric acid (40%) were acquired from Merck (Darmstadt, Germany). Certified reference materials were purchased from the Canadian National Research Council (NRC-CNRC, Ottawa, Canada) for SLRS-6, AQUA-1, SLEW-3, HISS-1 and PACS-3), from Courtage Analyses Services for Metranal-1, and from the European Commission Joint Research Centre (JRC, Geel, Belgium) for BCR-667. All other chemicals used in this study were ACS reagent or analytical grade.

III.2.2. Determination of interference equivalent concentrations (IECs)

After determining the best parameters to quantify accurately REEs by ICP-MS (in particular the choice of isotopes), numerous interferences were thoroughly studied. The study of chloride interferences was performed by addition of HCl up to 34 mmol L^{-1} (equivalent to 2 g L^{-1} NaCl). For the other interferences (hydrides, oxides, hydroxides, argides and doubly charged), 2% (v/v) HNO_3 solutions were spiked with interfering elements standard solutions. The concentrations of the interferents in these solutions were chosen based on the FOREGS database (Salminen *et al.*, 2005; De Vos *et al.*, 2006) in order to reflect the environmental matrices. Two levels of concentration were also considered: the first concentrations set corresponded to the median values to cover a representative view of European environment, while the second set was focused on the ninth decile in order to work on higher concentrations. It is to be noted that in the case of the concentrations of interferents below 10 ng L^{-1} , the interferences were not studied as they were expected to be negligible.

As the FOREGS database contains concentrations of REEs both in water and sediment (see Table A2.1, Annexe 2), we decided to consider the highest values between concentrations in

water and sediment in a 1/100,000 ratio according to our analytical protocol for the analyses of REEs in sediments. For gadolinium, other values have been selected in order to take into account specific anthropogenic inputs: the lowest level corresponds to the ninth decile found in FOREGS database while the maximal concentration ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) corresponds to a value that can be attained in wastewater treatment plant effluent, as Gd is widely used in contrast agent for magnetic resonance imaging (Bau and Dulski, 1996; Hatje *et al.*, 2016).

For each concentration, analyses were performed in triplicate to assess a standard deviation value. The biased concentration induced by the interferent was determined by analysing solutions with a known level of interferent. In order to avoid interferences between the elements studied (*e.g.* light-REEs oxides on heavy-REEs), five different batches were performed: (i) Sc, Y; (ii) La, Ce, Pr, Nd, Sm; (iii) Eu, Gd; (iv) Tb, Dy, Ho, Er, Tm; and finally (v) Yb, Lu.

III.2.3. Matrix effect on recovery of spiked solutions

A second set of experiments was performed with different French commercial mineral waters (Mont Roucous®, Evian®, Volvic®, Saint Amand®, Hépar®) as matrices. These waters were selected in order to cover a wide range of hardness and amount of dry residues (ranging from 22 mg L^{-1} for Mont Roucous® to 2513 mg L^{-1} for Hépar® (see Table A2.2, Annexe 2). Waters were acidified at 2% (v/v) using ultrapure HNO_3 . In addition, a natural water sample from the Marque River (France) was used as a matrix. Some of its main features have been previously described (Superville *et al.*, 2018; Ivanovsky *et al.*, 2016). Briefly, the Marque River flows in northern France close to the city of Lille. Its annual average flow is around $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ at the sampling site located at Villeneuve-d'Ascq. The river Marque is 32 km long, its watercourse receives 7 main effluents of wastewater treatment plants (WWTP), corresponding to approximately 150,000 inhabitant equivalents. Its status is bad according to the ranking of the Water Framework Directive (WFD, 2000) due to an excess of nutrients, pesticides, industrial pollutants and a lack of oxygen. Sampling was performed 200 meters upstream the Villeneuve-d'Ascq wastewater treatment plant (N $50^\circ 37' 48.4''$; E $3^\circ 11' 6.6''$). The freshwater was collected in a 5 L high-density polyethylene (HDPE) bottle previously cleaned with acid and rinsed with ultrapure water. Filtration of the whole collected water was performed using polyethersulfone filter ($0.45 \mu\text{m}$ of porosity) and water was poured in another 5 L precleaned

HDPE bottle. Filters were changed as little as possible to limit potential contamination. No blank control or study of the effect of the filtration on the concentrations of REEs was performed as this step was mainly performed to remove particles that could clog the introduction system of the ICP-MS. The filtrated sample was immediately acidified at 2% (v/v) using ultrapure HNO_3 before analysis. All these waters were analysed in triplicate without and with spike of 1 ng L^{-1} (Eu, Ho, Lu, Tb, Tm), 5 ng L^{-1} (Dy, Er, Gd, Pr, Sc, Sm, Yb), 25 ng L^{-1} for Y and 50 ng L^{-1} (La, Ce, Nd). These concentrations were chosen based on SLRS-6 and FOREGS values REEs ratio. Concentrations of some major elements which could interfere with REEs (Ba, Ca, Si, Sr) were also determined.

III.2.4. Protocols for water reference materials analyses

In order to validate our method for the quantification of REEs in water, 3 reference materials certified by NRC-CNRC have been used: SLRS-6, AQUA-1 (freshwaters) and SLEW-3 (estuarine water, salinity = 15 Practical Salinity Unit). Replicates for each water have been analysed to obtain consistent data. For assessing the repeatability of measurements these replicates have been analysed over two days. Concerning SLEW-3, samples were diluted 5-fold prior ICP-QMS measurements to avoid the clogging of the cones by the saline matrix.

III.2.5. Protocol for sediment reference materials analyses

Four reference materials have been used to validate the analytical method in sediment matrices: BCR-667 (estuarine sediment reference material from European Commission - Joint Research Centre), Metranal-1 (river sediment certified by the METROCHEM group), as well as PACS-3 and HISS-1 (marine sediments certified by NRC-CNRC). Total mineralization was performed with 0.2 g of sediment using a mixture of high purity nitric and hydrofluoric acids followed by an *aqua regia* attack according to the protocol of Boughriet *et al.* (2007). Prior quantification of REEs, digestates were filtered ($0.45 \mu\text{m}$, cellulose acetate) then diluted 1000-fold using 2% (v/v) HNO_3 to obtain a concentration of REEs in the ng L^{-1} range. Blank samples ($n = 6$) were systematically performed following the same digestion and filtration procedures. Blank concentrations of REEs obtained were negligible and did not impact the concentrations found in sediments. Concentrations of REEs in the residue were not studied as the latter was not taking into account for REEs quantification in the certified materials.

III.2.6. Elemental analyses

Major elements (*i.e.* interfering elements Ba, Ca, Si and Sr) were quantified using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES 5110 VDV, Agilent Technologies) calibrated using standard solutions. The concentrations of REEs were determined using an inductively coupled plasma single quadrupole mass spectrometer (ICP-MS 7900, Agilent Technologies) equipped with a standard introduction system [borosilicate MicroMist concentric nebulizer (0.4 mL min^{-1}), quartz double pass spray chamber cooled at 2°C , quartz torch (2.5 mm ID) and nickel cones]. X-lenses were selected as ion optic configuration. High purity He and H_2 ($> 99.999\%$) were used as collision/reaction gases in the octopole reaction system (ORS) to study polyatomic interferences suppression. Kinetic energy discrimination (KED) was also applied. Six different modes were used during this study. Ion lens parameters were optimized daily. Main parameters of the device and percentage of oxides and doubly charged formation are summarized in Table 12. To correct possible additional matrix effects and signal drift, ^{74}Ge (for Sc and Y), ^{115}In (for Y and La - Eu), ^{185}Re (for La - Lu) and ^{205}Tl (for Gd - Lu) were used as internal standards (ISTDs) with online addition of $50 \mu\text{g L}^{-1}$ stock solution in 2% (v/v) HNO_3 . Concentrations of ISTDs, after dilution in the samples, were around $3.4 \mu\text{g L}^{-1}$. ISTDs fitting the best with SLRS-6 reference material concentrations were used and chosen according to the experiment.

III.3. Results and discussions

III.3.1. Development of the method

III.3.1.1. Determination of the collision/reaction cell gas

The preliminary step of this study was to select the most suitable gas to handle spectral interferences during the analysis of REEs. In the light of the information found in the literature (Du and Houk, 2000; Rousis and Thomaidis, 2017) and the results obtained, helium appeared to be the most promising gas for suppressing interferences in water and sediment matrices. For the 24 isotopes initially tested, the use of He always allowed reduction of the interference in comparison with the no gas mode. By contrast, the use of H_2 showed limitations.

Table 12: ICP-MS and collision cell conditions.

Shaded modes indicate the modes tested during the study but not selected for the final method.

ICP-QMS conditions					
RF Power:		1550 W			
RF Matching:		1.80 V			
Plasma Ar gas flow rate:		15 L min ⁻¹			
Auxiliary Ar gas flow rate:		0.8-1 L min ⁻¹			
Nebulizer gas flow rate:		1.05 L min ⁻¹			
Lens voltage:		Optimized daily			
Sample depth:		9 mm			
Sample intake flow rate:		0.4 mL min ⁻¹			
Spray chamber temperature:		2 °C			
Point per mass:		1			
Integration time:		2 s			
Dwell time:		8 ms			
Sweeps:		250			
Replicate:		3			
Monitored isotopes: ⁴⁵ Sc, ⁸⁹ Y, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁴⁹ Sm, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁷ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu					
Collision reaction cell conditions					
No gas		He		H ₂	
0 mL min ⁻¹	4.5 mL min ⁻¹	5 mL min ⁻¹	5 mL min ⁻¹	10 mL min ⁻¹	6 mL min ⁻¹
KED 5 V	KED 5 V	KED 5 V	KED 7 V	KED 7 V	KED 5 V
Oct bias -8 V	Oct bias -18 V	Oct bias -18 V	Oct bias -18 V	Oct bias -100 V	Oct bias -18 V
Oxide formation rate CeO ⁺ /Ce ⁺ (%)					
1.4-2.4	0.4-0.5	0.25-0.35	0.1-0.2	0.5-0.7	1.0-2.0
Doubly charged ion formation rate Ce ²⁺ /Ce ⁺ (%)					
1.5-2.6	2.0-2.8	2.1-2.9	2.2-3.0	2.5-2.9	0.4-0.7

Indeed, for 18 isotopes out of the 24 tested, H₂ induced stronger interferences than the no gas mode. This can be explained by the fact that some elements are directly interfered by MH⁺ or MOH⁺ ionic species (*e.g.* ⁴⁵Sc, ¹³⁹La, ¹⁴⁷Sm, ¹⁷⁵Lu *versus* ⁴⁴CaH⁺, ¹³⁸BaH⁺, ¹³⁰Ba¹⁶OH⁺ and ¹⁵⁸Gd¹⁶OH⁺ respectively). The impact of REEs-hydride interferences on the determination of targeted REEs was not significant in our case due to the low concentration of REEs employed (Rousis and Thomaidis, 2017; Nakano, 2020).

It should be however noted that the use of H_2 significantly reduced the amount of doubly charged $^{90}Zr^{2+}$ interference onto ^{45}Sc . Removal of doubly charged species by H_2 has already been observed for other elements (Harrington *et al.*, 2014; Jackson *et al.*, 2015). Such removal may be explained either by $^{90}ZrH^+$ formation (Harrington *et al.*, 2014; Epov *et al.*, 2003) although it should be limited (Sugiyama and Nakano, 2014), or charge exchange (Harrington *et al.*, 2014). By contrast, all tested He modes were found to increase this interference confirming the inefficiency of He for limiting the formation of doubly charged ions (Jackson *et al.*, 2015; Yamada, 2015). However, this type of interference only concerned Sc.

III.3.1.2. Selection of the isotopes

Only isotopes of REEs with no isobaric interference were considered for this study. Considering the elements with several isotopes free of isobaric interferences, the selection was further processed by studying the impact of other spectral interferences and/or by selecting the most abundant. For example, based on the first criterion, the choice to keep ^{151}Eu and ^{157}Gd was made because of the strong interference of barium oxide or hydroxide on ^{153}Eu and ^{155}Gd . These choices are in agreement with some studies for Eu but not for Gd for which ^{158}Gd is sometimes preferred (Dulski, 1994; Aries *et al.*, 2000). Considering samarium, both ^{147}Sm and ^{149}Sm were conserved due to their similar abundance and the fact that BaOH interferences impacting these isotopes were easily handled using He. The list of the selected isotopes is presented in Table 12.

III.3.1.3. Choice of the He mode

In order to limit the duration of the analysis, only two modes of He were chosen. A first one was selected for elements that were almost not interfered (*i.e.* ^{89}Y , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{149}Sm , ^{165}Ho and ^{169}Tm). The “classical” He conditions proposed by the software were slightly modified as follows: He set at 4.5 mL min^{-1} and KED at 5 V. For the other elements (*i.e.* ^{45}Sc , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{166}Er , ^{167}Er , ^{172}Yb and ^{175}Lu), He flow rate was first increased at 5 mL min^{-1} with a KED maintained at 5 V or increased to 7 V. However, these modes were still not robust enough for removing polyatomic interferences such as gadolinium oxides and hydroxides on ytterbium isotopes. Further tests were also performed by increasing He flow rate up to 6 mL min^{-1} while maintaining the KED at 7 V. These latter conditions resulted in a drastic increase of the limits of detection (LOD), not compatible with the aim of our study. The

mode using He at 5 mL min⁻¹ and KED set at 7 V was finally chosen as the best compromise between reduction of IECs and sensitivity. Detection limits obtained varied from 4 pg L⁻¹ (Tm) to 123 pg L⁻¹ (Nd) (see Table A2.3 in Annexe 2 for more details on the method performances).

High energy He (HE-He) mode proposed by the software with He set at 10 mL min⁻¹, KED = 7 V and its specific ion path (Oct bias = -100 V) was also tested. However, this mode was less effective than the mode at 5 mL min⁻¹ of He and KED = 7 V for the removal of the interferences studied.

As an example, Figure 36 shows the evolution of IECs on ¹⁷²Yb, for the different modes tested as a function of the gadolinium concentration (generating ¹⁵⁶Gd¹⁶O⁺ and ¹⁵⁵Gd¹⁶OH⁺ interferences). It is interesting to notice that this evolution is linear whatever the gas used.

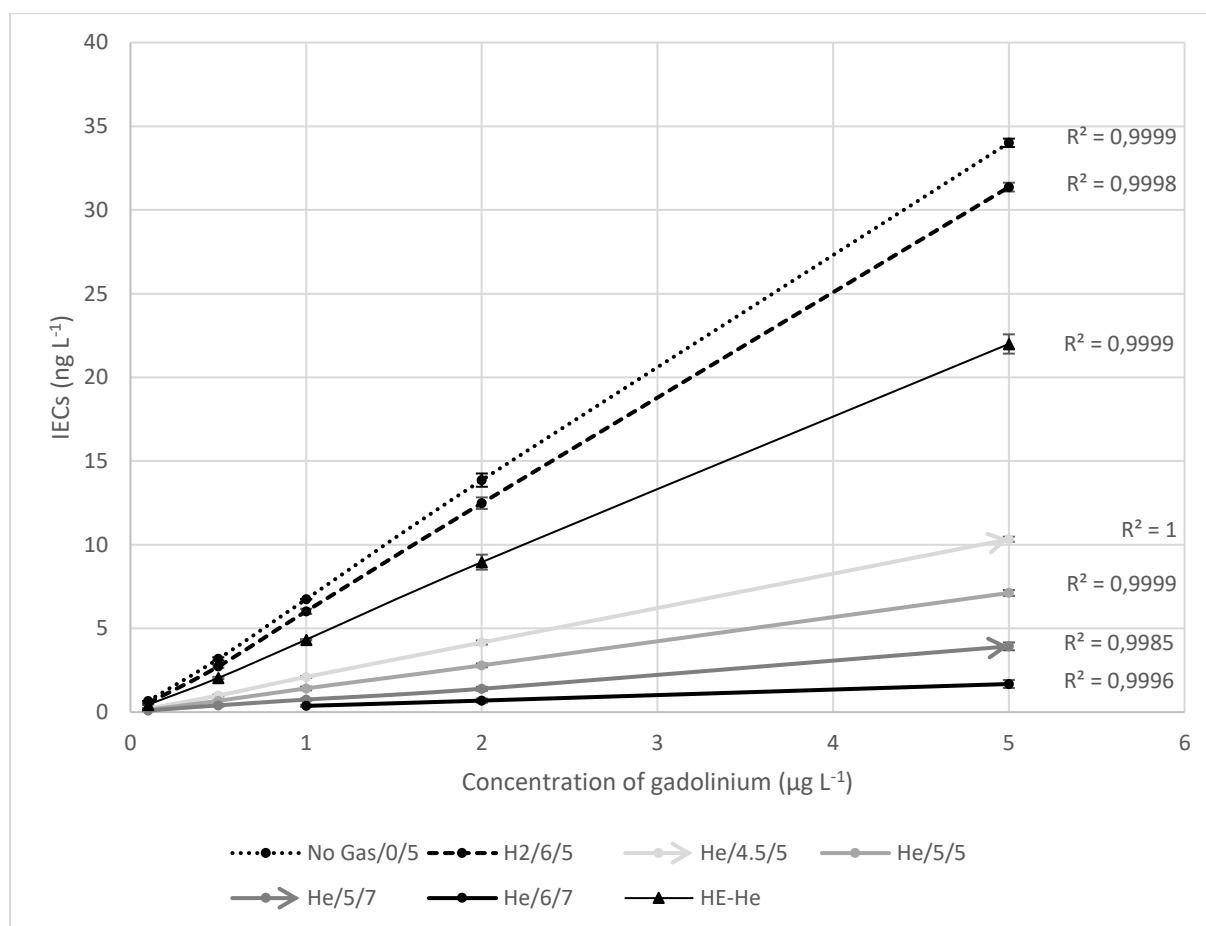


Figure 36: Evolution of IECs induced by ¹⁵⁶Gd¹⁶O⁺ or ¹⁵⁵Gd¹⁶OH⁺ on ¹⁷²Yb according to the concentration of gadolinium.

Legends should be read as follows: Gas used/flux (mL min⁻¹)/KED (V). Curves ending with an arrow represent the selected modes.

Considering MH^+ interferences, the two selected modes allowed a reduction ranging from 57% ($^{88}SrH^+$ on ^{89}Y using He at 4.5 mL min^{-1} and $KED = 5\text{ V}$) to 80% ($^{44}CaH^+$ on ^{45}Sc using He at 5 mL min^{-1} and $KED = 7\text{ V}$) by comparison with the no gas mode. MAR^+ and MCl^+ interferences were completely handled whatever the mode employed. For MO^+ and MOH^+ , percentages of removal varied from 80% for the lowest He mode ($^{130}Ba^{16}OH^+$ on ^{147}Sm) to 99.5% ($^{29}Si^{16}O^+$ and $^{28}Si^{16}OH^+$ on ^{45}Sc) for the highest He mode. Finally, $^{158}Gd^{16}OH^+$ was the most problematic interference with only 55% of removal on ^{175}Lu using He 5 mL min^{-1} and $KED = 7\text{ V}$ mode. The removal of some interferences according different modes tested is shown in Figure 37.

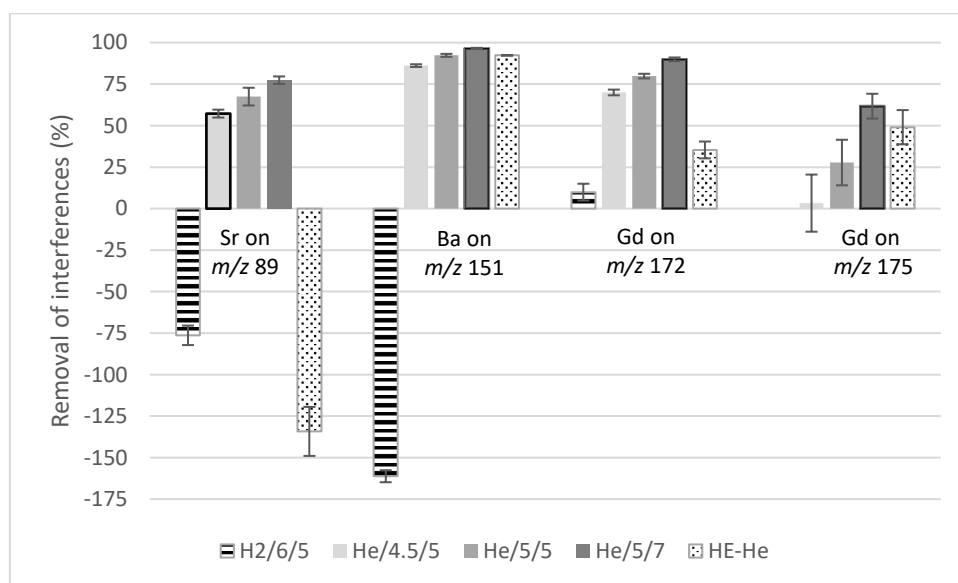


Figure 37: Examples of the removal or enhancement (%) of some major interferent elements on selected masses according to the nature of the gas and its flux used in comparison with no gas mode. The mode framed in black for each interferent correspond to the selected mode. H_2 mode is not represented for Gd on m/z 175 for graphical scale reason (enhancement above 1000%). Positive values correspond to reductions of interferences while negative values represent enhancements. Error bars correspond to the standard deviation of the replicates ($n=3$).

III.3.2. IEC values for selected He modes and their impacts on the REEs quantifications

Scandium could not be quantified accurately by the present approach in water samples by ICP-QMS device, even by using the highest He selected mode, because Ca and Si are two major elements that strongly interfere on ^{45}Sc in particular through the formation of $^{44}CaH^+$, $^{28}Si^{16}OH^+$ and $^{29}Si^{16}O^+$. With the median concentrations of Ca and Si provided by FOREGS, interferences account respectively for around 2 ng L^{-1} and for 6.7 ng L^{-1} of Sc, while

concentrations of scandium in water are not expected to overpass few dozen of ng L^{-1} (Cerutti *et al.*, 2003; Parker *et al.*, 2016). For sediment, Sc values should be higher and therefore more easily quantifiable. However, Si and Ca are once again major elements in sediment matrices, although Si should be eliminated during the mineralization step using hydrofluoric acid. In addition, zirconium (yielding doubly charged $^{90}\text{Zr}^{2+}$ interference) can be present in sediment at concentrations up to 1 g kg^{-1} . Accordingly, Sc was not analysed anymore in this study. However, ICP-OES or ICP-MS using O_2 as reactive gas (Whitty-Léveillé *et al.*, 2016) can be used as alternative methods to specifically quantify Sc.

With the aim to assess the robustness of the present method for the determination of other REEs in water or sediment, the maximal percentage of overestimation induced by the highest interference (ninth decile of interference) on median concentrations of REEs in freshwater was determined. Since Tm and Lu values were not indicated in the FOREGS database (median concentration $< 2 \text{ ng L}^{-1}$), the ratios obtained from SLRS-6 and BCR-667 were used. Both concentrations were set at 0.8 ng L^{-1} (see Table 13). Limiting concentration ratios were also determined. These ratios (*i.e.* the concentration of interferents by the concentration of rare earths) correspond to the value for which overestimations induced by the interferent reach 10%. Above this value, the method can be considered as inaccurate.

As described in Table 13, the method developed during this study offers a good accuracy of the measurement by limiting interferences to less than 5% for all REEs with the exception of ^{157}Gd and ^{151}Eu in water, with respective potential overestimations of 5.8% and 7.2%. However, the overestimations of Gd are unlikely to happen. Indeed, Ce and Pr are the main interferents of Gd. Yet, REEs are known to have similar chemical properties (Laveuf and Cornu, 2009; Balaram, 2019) and so they are expected to be encountered approximatively at the same ratio of natural concentrations. Considering Eu, the bias observed has been reported for a long time (Dulski, 1994; Aries *et al.*, 2000) and can be attributed to barium oxide and hydroxide interferences.

Table 13: Overestimations induced by maximal interferences in water and sediment onto the quantification of median concentration of REEs based on FOREGS database and limiting ratios for the method.

Isotopes of interest	Median concentration (ng L ⁻¹) of targeted REE in water/sediment	IECs (ng L ⁻¹) determined using interferent ninth decile concentration in water/sediment	Overestimation on median values induced by IECs (%) Water/Sediment	Limiting ratio $\frac{C_{interferent}}{C_{REE}}$
⁸⁹ Y	64/257	1.42/0.009 (Sr)	2.3/0.004	3.2*10 ⁴
¹³⁹ La	34/325	0.31/0.03 (Ba)	0.9/0.008	2.3*10 ⁴
¹⁴⁰ Ce	55/666	0.10/0.12 (La)	0.2/0.02	4.6*10 ²
¹⁴¹ Pr	9/73.5	<0.02/<0.02	<0.3/<0.03	n/a
¹⁴⁶ Nd	40/282	<0.14/<0.14	<0.4/<0.05	n/a
¹⁴⁷ Sm	9/54	0.11/0.009 (Ba)	1.2/0.02	6.6*10 ⁴
¹⁴⁹ Sm	9/54	0.08/0.007 (Ba)	0.9/0.02	9.1*10 ⁴
¹⁵¹ Eu	5/10.1	0.35/0.03 (Ba)	7.0/0.3	2.0*10 ⁴
¹⁵⁷ Gd	10/50.6	0.58/0.8 (Ce)	5.8/1.7	1.5*10 ²
		0.47/0.5 (Pr)	4.7/1.1	2.5*10 ¹
¹⁵⁹ Tb	2/7.9	<0.07/<0.07	<3.5/<0.9	n/a
¹⁶³ Dy	8/45.3	<0.2/<0.2	<2.5/<0.5	n/a
¹⁶⁵ Ho	2/9.2	<0.02/<0.02	<1.0/<0.3	n/a
¹⁶⁶ Er	6/26.7	<0.11/<0.10	<1.9/<0.5	n/a
¹⁶⁷ Er	6/26.7	<0.10/<0.10	<1.7/<0.4	n/a
¹⁶⁹ Tm	0.8/4	<0.02/<0.02	<2.5/<0.5	n/a
¹⁷² Yb	6/25.8	0.11/0.10 (Gd)	1.9/<0.4	1.2*10 ²
¹⁷⁵ Lu	0.8/3.9	<0.06/<0.06	<7.5/<1.6	1.3*10 ³

Elements responsible for the interferences are indicated in parenthesis. Sediment values of median concentrations of REEs and IECs induced have been divided by 100,000 as explained in section 2.2. n/a: not applicable.

Thus, to keep a recovery of Eu lower than 110%, it should be checked that the Ba/Eu concentration ratio does not exceed 2.0*10⁴. To give an exhaustive overview on IECs found for each isotope, a detailed table is displayed in the supporting information section (see Table A2.4, Annexe 2).

More generally in rivers strongly impacted by urban discharges and/or which mineral composition is important, some elements may be at the origin of several REEs overestimations. In the case of the Marque River, high quantities of Sr (~ 1.2 mg L⁻¹) and Ba (~ 35 µg L⁻¹) bound to the predominance of limestone in the aquifer associated to the presence of Gd (up to 1,500 ng L⁻¹) originating from treated wastewater effluents are observed. Thus, Y, La, Lu, Eu and Yb concentrations may be slightly overestimated. Limiting ratios summarized in Table 13 help to determine if the method is still accurate in such case. For instance, by

calculating these ratios using data from Table A2.5 and A2.6 (Annexe 2), we find that Y and Eu are significantly impacted by interferences in the Marque River water sample collected for this study ($\frac{C_{Sr}}{C_Y} = 3.9 \cdot 10^4$ and $\frac{C_{Ba}}{C_{Eu}} = 4.4 \cdot 10^4$ while limiting ratios for quantifying accurately Y and Eu are settled respectively at $3.2 \cdot 10^4$ and $2.0 \cdot 10^4$). The interferences on La, Lu and Yb are negligible.

III.3.3. Validation of the method

III.3.3.1. Effect of the matrix

One natural freshwater sample from the Marque River and five mineral waters with different characteristics (*i.e.* hardness, amount of dissolved salts and levels of interferences such as Sr and Ba) were used to study the matrix effects on our method. Acidified water aliquots were spiked in triplicate with known amounts of REEs close to the median concentration in European freshwaters (FOREGS values). Decrease of ISTDs signals has been observed particularly for Saint Amand® and Hépar® waters, showing an influence of the matrix onto the ionization efficiency of the plasma. Thus, recoveries calculated could validate the use of the selected ISTDs. The spike recoveries obtained are displayed in Table 14 (values for the different waters without addition of REEs and concentrations of interfering major elements can be found in supporting information Tables A2.5 and A2.6, Annexe 2). REEs concentrations in the non-spiked samples are given as indicative values.

The method was found to be consistent to quantify REEs at such levels of concentration with recoveries ranging from 84% (for Yb) to 124% (for Gd). Most of recoveries obtained ranged from 90% to 110%. Marque River was the water matrix for which recoveries are most variable maybe due to its complexity and the potential presence of colloids (Pourret *et al.*, 2010). Moreover, most of relative standard deviations were under 10% which is tolerable. Elements with the highest standard deviations (*i.e.* Eu, Gd, Yb and Lu) were generally those found at the lowest concentrations and analysed using strong helium mode. The use of this mode resulted in a loss of sensitivity explaining higher variability, which explains the largest variation observed. From this experiment, the choice of the ISTDs used has been validated as recoveries obtained were satisfactory.

Table 14: Recoveries obtained for spiked commercial or natural waters ($n = 3$).

Elements Spike (ng L ⁻¹)	Mont Roucous®	Volvic®	Evian®	Saint Amand®	Hépar®	Marque River
Y (25)	101 ± 8	113 ± 2	101 ± 6	111 ± 9	103 ± 4	109 ± 3
La (50)	94 ± 4	95 ± 4	97 ± 2	99 ± 1	98 ± 6	98 ± 3
Ce (50)	97 ± 4	96 ± 3	100 ± 2	101 ± 1	98 ± 5	101 ± 5
Pr (5)	89 ± 8	97 ± 2	98 ± 4	106 ± 2	96 ± 3	104 ± 4
Nd (50)	89 ± 8	94 ± 3	94 ± 3	95 ± 1	92 ± 4	94 ± 2
Sm (5)	94 ± 10	97 ± 4	96 ± 8	101 ± 2	89 ± 10	102 ± 4
Eu (1)	80 ± 23	101 ± 10	109 ± 17	93 ± 21	120 ± 28	89 ± 14
Gd (5)	107 ± 8	117 ± 3	124 ± 9	109 ± 13	114 ± 16	86 ± 9
Tb (1)	109 ± 4	109 ± 2	107 ± 8	104 ± 3	98 ± 6	86 ± 9
Dy (5)	91 ± 21	111 ± 3	99 ± 7	94 ± 2	101 ± 9	87 ± 6
Ho (1)	106 ± 4	112 ± 5	104 ± 4	103 ± 5	89 ± 10	93 ± 11
Er (5)	104 ± 7	110 ± 7	106 ± 8	99 ± 5	96 ± 3	95 ± 10
Tm (1)	105 ± 5	112 ± 2	105 ± 8	102 ± 3	89 ± 3	104 ± 7
Yb (5)	109 ± 12	105 ± 4	99 ± 7	99 ± 3	101 ± 18	84 ± 16
Lu (1)	102 ± 17	93 ± 7	100 ± 8	101 ± 4	99 ± 1	120 ± 16

Uncertainties correspond to the standard deviation of the replicates.

III.3.3.2. Comparison with certified materials (waters and sediments)

The results obtained for the certified reference waters are summarized in Table 15. Concerning AQUA-1 (potable water), preliminary values have been presented at the 2019 Goldschmidt Conference (Barcelona, Spain) (Yeghicheyan *et al.*, 2019) and the results found here were coherent with those provided by the laboratory intercomparison (including our laboratory). Our own values are not displayed here as a publication about AQUA-1 compilation measurements is not available yet. The recoveries obtained ranged from 95% to 105% excepting for Eu with a recovery of 83%. However, as explained previously, Ba interferences could skew europium concentration and some laboratories may overestimate the Eu level.

Results obtained for SLRS-6 were in adequacy with those published by Yeghicheyan *et al.* (2019) based on a nine-laboratory intercalibration. To determine the coherence of our results compared to those published in the literature, E_n number (ISO 13528, 2005) were calculated using Equation 10 as described by Yeghicheyan *et al.* (2013).

$$E_n = \frac{\bar{y} - \mu}{\sqrt{U_{Lab}^2 + U_{Lit}^2}} \quad (\text{Eqn. 10})$$

In this equation $\bar{Y}$ is the mean of our study, μ represents the mean of found in the literature, U_{Lab} and U_{Lit} correspond to the expanded uncertainties of our study and the intercomparison study.

Table 15: Comparison of the values found in this study with the values from the literature for SLRS-6 and SLEW-3 certified waters.

Elements	SLRS-6 (freshwater) ($n = 20$, values in $ng\ L^{-1}$)		SLEW-3 (estuarine water) ($n = 10$, values in $ng\ L^{-1}$)	
	This study	Literature values [a]	This study	Literature values [b-f]
Y	128 ± 3	128 ± 6	37.8 ± 2.0	39.8 ± 1.7
La	250 ± 5	248.3 ± 12.1	8.31 ± 0.38	8.07 ± 0.36
Ce	300 ± 5	292.7 ± 15.1	7.17 ± 0.55	7.10 ± 0.35
Pr	58.6 ± 1.2	59.1 ± 1.8	1.48 ± 0.12	1.64 ± 0.08
Nd	233 ± 4	227.8 ± 4.1	7.66 ± 0.64	8.22 ± 0.28
Sm	39.1 ± 0.8	39.5 ± 1.5	7.44 ± 0.51	7.37 ± 0.31
Eu	7.31 ± 0.32	7.26 ± 0.35	0.74 ± 0.07	0.55 ± 0.05
Gd	31.8 ± 0.7	31.6 ± 2.5	3.27 ± 0.53	3.13 ± 0.05
Tb	3.87 ± 0.15	4.07 ± 0.27	0.51 ± 0.08	0.46 ± 0.03
Dy	21.2 ± 0.8	21.9 ± 1.1	3.44 ± 0.33	3.44 ± 0.13
Ho	4.25 ± 0.10	4.3 ± 0.3	0.93 ± 0.07	0.91 ± 0.02
Er	12.3 ± 0.6	12.4 ± 0.7	3.07 ± 0.41	2.72 ± 0.14
Tm	1.77 ± 0.11	1.79 ± 0.18	0.42 ± 0.04	0.35 ± 0.04
Yb	11.1 ± 0.3	11.2 ± 0.7	1.82 ± 0.40	1.96 ± 0.11
Lu	1.81 ± 0.15	1.91 ± 0.23	<0.90	0.31 ± 0.02

Literature values correspond to the estimated mean of the references $\pm$ estimated standard deviation if there are more than one published concentration. Note that (a) Yeghicheyan *et al.* (2019) values correspond to mean $\pm$ expanded uncertainties (U_{Lit}). Study values correspond to the mean $\pm$ standard deviation. (b) Lawrence and Kamber (2007); (c) Bayon *et al.* (2011); (d) Wang *et al.* (2014); (e) Wysocka and Vassileva (2017); (f) Zhu and Zheng (2018).

Critical value was set at 1 because expanded uncertainties were used for the calculation. If $E_n < 1$, the values found are coherent with those previously reported. Shapiro-Wilk normality tests were performed on our data choosing p-value of 0.01. For SLRS-6 all the elements followed a normal distribution and thus expanded uncertainties could be calculated as follows using Equation 11:

$$U_{Lab} = k * \sigma_{Lab} \quad (\text{Eqn. 11})$$

with k corresponding to a level of confidence of 95% for values following a normal distribution (here $k = 2$) and σ_{Lab} representing the standard deviation. All the E_n values ranged from 0.06 (Er) to 0.52 (Tb) showing compatibility of the obtained results with those of the intercomparison study. Moreover, measurements were repeatable with standard deviation below 10% for all the elements.

Concerning the estuarine water SLEW-3, concentrations that can be found in literature are generally given after preconcentration steps and removal of the matrix (Yeghicheyan *et al.*, 2019; Lawrence and Kamber, 2007; Bayon *et al.* (2011); Wang *et al.* (2014); Wysocka and Vassileva, 2017; Arslan *et al.*, 2018). Here, the data reported are given without any other modification of the sample than a 5-fold dilution for limiting total dissolved solid content. Overall, values obtained were in adequacy with those found in literature with less than 10% of difference excepting for Eu and Lu which was below the detection limit. Y was analysed using both low and high He modes since we suspected high potential interference of Sr. Y concentration fell from 45 ng L⁻¹ using the low mode to 38 ng L⁻¹ using the high mode that could come from a residual ⁸⁸SrH⁺ interference with the low mode in such matrix. The concentration of Eu was slightly higher than expected. Ba interference may not explain the whole difference as interferences in SLEW-3 are expected to be around 0.1 ng L⁻¹ *versus* 0.2 ng L⁻¹ of overestimation (See Table 15 and Table A2.5 and A2.6 in Annexe 2). Moreover, chloride interferences have been studied and are not expected to occur. This overestimation is yet not clear but is certainly related to matrix effect such as non-spectral interferences in saline matrix as explained by Rodushkin *et al.* (1998). Specific ICP setting configuration, matrix-matched calibration or the use of another ISTD (*e.g.* Lu) could be studied to resolve this inaccuracy. No statistical analysis was performed on the SLEW-3 water for the following reason: the average values displayed in Table 15 were found in articles where the number of replicates and the statistical distribution modes were not the same.

In conclusion for SLEW-3 water, analyses carried out did not allow to fully validate our method in saline matrices due to: (i) high standard deviations for Gd and Yb; (ii) limits of detection/quantification too high for Lu and (iii) overestimation of Eu. However, results remain quite robust for a direct analysis strategy of Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm in such saline matrix using classical introduction system and plasma configuration.

Concerning sediment matrices, results obtained for the four reference materials are summarized in Table 16.

Table 16: Comparison of our values with the certified ones for the BCR-667, Metranal-1 and HISS-1 sediments and proposed indicative values for PACS-3 certified sediment.

	BCR-667 (<i>n</i> = 5, values in mg kg ⁻¹)		Metranal-1 (<i>n</i> = 3, values in mg kg ⁻¹)		HISS-1 (<i>n</i> = 3, values in mg kg ⁻¹)		PACS-3 (<i>n</i> = 2, values in mg kg ⁻¹)
	This study	Certified values	This study	Literature values [a]	This study	Literature values [b-d]	This study
Y	19.1 ± 1.3	16.7-25.3	22.1 ± 0.5	17.5 ± 0.8	3.07 ± 0.15	3.00 ± 0.01	14.2 ± 0.2
La	25.3 ± 2.0	27.8 ± 1.0	32.5 ± 1.1	36.3 ± 1.1	4.14 ± 0.36	3.6 ± 0.6	14.9 ± 0.4
Ce	53.3 ± 3.5	56.7 ± 2.5	65.9 ± 2.3	71.6 ± 3.6	8.70 ± 0.70	8.9 ± 0.5	33.1 ± 0.3
Pr	6.12 ± 0.29	6.1 ± 0.5	7.42 ± 0.26	7.69 ± 0.24	0.94 ± 0.06	0.79 ± 0.01	3.98 ± 0.05
Nd	23.5 ± 1.4	25.0 ± 1.4	28.5 ± 1.1	32.0 ± 0.9	3.59 ± 0.23	3.6 ± 0.6	16.3 ± 0.1
Sm	4.68 ± 0.18	4.66 ± 0.20	5.36 ± 0.23	5.61 ± 0.20	0.63 ± 0.02	0.70 ± 0.02	3.44 ± 0.04
Eu	0.96 ± 0.06	1.00 ± 0.05	1.05 ± 0.03	1.16 ± 0.1	0.14 ± 0.02	0.195 ± 0.008	0.90 ± 0.01
Gd	4.25 ± 0.21	4.41 ± 0.12	4.61 ± 0.20	4.72 ± 0.22	0.54 ± 0.05	0.54 ± 0.04	3.14 ± 0.03
Tb	0.65 ± 0.05	0.68 ± 0.02	0.67 ± 0.02	0.75 ± 0.05	0.082 ± 0.005	0.11 ± 0.03	0.48 ± 0.02
Dy	3.91 ± 0.21	4.01 ± 0.14	3.93 ± 0.17	3.66 ± 0.18	0.51 ± 0.03	0.51 ± 0.11	2.96 ± 0.02
Ho	0.78 ± 0.03	0.80 ± 0.06	0.79 ± 0.03	0.68 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.60 ± 0.01
Er	2.25 ± 0.10	2.35 ± 0.15	2.18 ± 0.04	1.92 ± 0.13	0.32 ± 0.03	0.32 ± 0.05	1.68 ± 0.04
Tm	0.32 ± 0.01	0.33 ± 0.03	0.32 ± 0.02	0.30 ± 0.03	0.044 ± 0.003	0.06 ± 0.02	0.24 ± 0.01
Yb	2.07 ± 0.10	2.20 ± 0.09	2.01 ± 0.06	1.78 ± 0.11	0.34 ± 0.05	0.42 ± 0.08	1.54 ± 0.04
Lu	0.31 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.30 ± 0.02	0.27 ± 0.03	0.045 ± 0.004	0.051 ± 0.002	0.22 ± 0.01

Literature values correspond to the estimated mean of the references ± estimated standard deviation if there are more than one published concentration. Study values correspond to the mean ± standard deviation. (a) Fiket *et al.* (2017); (b) Waheed *et al.* (2007); (c) Begum *et al.* (2007); (d) Outridge *et al.* (2017).

The European reference for the analysis of REEs (BCR-667) (Ardini *et al.*, 2010; Celo *et al.*, 2011; Neves *et al.*, 2018) was firstly used for checking the accuracy of our method. Contrary to SLRS-6, comparisons with existing values were assessed using recovery calculations. Indeed,

due to the low number of replicates ($n = 5$), parametric test such as Student's T-test could not be used. Values obtained were in conformity with the certified values with recoveries ranging from 91% (La) to 100% (Pr, Sm). The other sediments (Metranal-1 (Fiket *et al.*, 2017) and HISS-1 (Waheed *et al.*, 2007; Begum *et al.*, 2007; Outridge *et al.*, 2017) were secondly analysed and compared to values found in literature. Note that for HISS-1 all the elements were not studied in some publications (Waheed *et al.*, 2007; Outridge *et al.*, 2017) and that some differences can be observed for the concentrations obtained (explaining some high standard deviations among the LREEs concentrations). Overall, concentrations found were in good agreement with the compiled value except for Pr which concentration has been determined by only one research group (Begum *et al.*, 2007). Finally, values for PACS-3 have, to the best of our knowledge, not been published yet. However, values for PACS-1 (Jarvis, 1990) and PACS-2 (Begum *et al.*, 2007; Shaheen and Fryer, 2011; Yang *et al.*, 2017; Carvahlo *et al.*, 2019) are really close to each other's and to our values determined for PACS-3. Therefore, even if the number of replicates was not statistically robust, values obtained in this study can be proposed as indicative REEs concentration in PACS-3 due to the good recoveries obtained for the concentrations of REEs in other sediments analysed. Overall, this set of results clearly validate our method for the determination of all the REEs in digested sedimentary samples.

III.4. Conclusion

This study proposes a direct method using classical ICP-QMS with standard introduction system for quantifying REEs in freshwaters, estuarine waters and digested sediments. The method takes into account and corrects accurately natural concentrations of the most common interferences (argides, chlorides, hydrides, hydroxides, oxides and doubly charged) and can be transposed to many control and research laboratories working on environmental samples. Helium gas was proved to be better than H_2 for the removal of polyatomic interferences. Overestimation induced by interferences for almost all REEs could be reduced below 4%, level that can be considered as acceptable. The method has been validated by determining recoveries of REEs in different water-spiked matrices and by analysing certified reference materials. Concentrations of REEs in PACS-3 have been assessed for the first time in this study. As there is no preconcentration step, this method is limited to samples with sufficient levels of REEs (*i.e.* above the LOQ) and thus may be not compatible for studies focused on pristine environments. Besides, two elements remain tricky to quantify: Sc for

which interferences due to major anions (Ca, Si) cannot be completely solved, and Eu for which overestimation can reach 7.2% due to barium interferences. For some specific cases characterized by very low concentration of REEs combined with high concentration of Sr (*e.g.* estuarine or marine water) and Gd (*e.g.* rivers fed with high amount of wastewater treatment plant effluent), the present method also suffers from some limitations. Indeed, $^{88}\text{SrH}^+$, $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+ / ^{155}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$ and $^{158}\text{Gd}^{16}\text{OH}^+$ can respectively skew the quantification of ^{89}Y , ^{172}Yb and ^{175}Lu respectively. Generally, preconcentration of REEs and removal of matrix are performed for these types of waters. The removal of Sr is never studied while Ba removal is always commented as BaO and BaOH that are well known for being strong interferences on Eu. However, the scope of this method has been set by calculating limiting ratios. Finally, even if this method is dedicated to quantification of REEs with a simple quadrupole ICP-MS equipped with a collision reaction cell without any preconcentration step or modification of the introduction system, it should be interesting to test the performance of this method coupled with a desolvating system. The latter should allow to further reduce the IECs and to enhance the sensitivity of this method.

En plus des matériaux de référence analysés dans cette publication, nous avons participé à deux exercices d'intercalibration afin de comparer nos méthodes analytiques avec celles utilisées par d'autres laboratoires spécialisés dans l'analyse d'éléments traces ou ultra-traces par ICP-MS. Les deux intercalibrations ont été effectuées sur un sédiment estuarien provenant de Gironde et une eau potable certifiée (AQUA-1, Canada). Les résultats obtenus par le laboratoire sont présentés dans la partie suivante après une rapide présentation des objectifs des intercalibrations.

IV. Exercices d'intercalibration

IV.1. Intercalibration sur les sédiments de l'estuaire de Gironde

IV.1.1. Contexte de l'étude

Cette intercalibration internationale est actuellement dirigé par Pr. Jörg Schäfer [Unité Mixte de Recherche Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (UMR EPOC), Université de Bordeaux] dans le but de disposer d'un sédiment permettant l'analyse des éléments traces critiques pour lesquels les matériaux sédimentaires de référence sont rares. Concernant les terres rares, le sédiment BCR-667 sert à l'heure actuelle de référence environnementale pour les analyses de sédiments. En ce qui concerne les platinoïdes, la référence la plus souvent utilisée est le BCR-723 correspondant à des poussières de route. Cependant du fait de son origine, la matrice du BCR-723 est totalement différente de celle d'une matrice sédimentaire et certains interférents des platinoïdes (Pb, Cu et Zn notamment) se retrouvent à des concentrations beaucoup plus élevées que celles que l'on pourrait retrouver dans des matrices sédimentaires classiques. On retrouve parfois le sédiment Jsd-2 comme référence pour les platinoïdes (Djingova *et al.*, 2003 ; Abdou *et al.*, 2019).

Aucune information sur les teneurs en COT, le pourcentage d'humidité ou la granulométrie de l'échantillon envoyé n'était demandée et de telles études n'ont pas été réalisées. Le LASIRE a détaillé précisément son protocole expérimental (traitement de l'échantillon, lavage des tubes, blancs, etc.) afin que l'EPOC puisse exploiter au mieux les résultats transmis.

Les protocoles d'attaque utilisés pour les terres rares et les platinoïdes sont décrits dans le Chapitre 3 section II.2.2.

Les résultats transmis à l'UMR EPOC contenaient des concentrations pour les éléments majeurs, certains éléments traces et les terres rares ($n = 12$). Nous regarderons ici majoritairement les concentrations obtenues pour les terres rares et expliciterons les raisons pour lesquelles aucune valeur de platinoïdes n'a été envoyée.

IV.1.2. Résultats de l'intercalibration

Le sédiment de contrôle pour les terres rares est le BCR-667 ($n = 5$), un sédiment estuarien. Les résultats sont disponibles dans la partie III.3.3.2 de ce chapitre.

Les taux de recouvrement pour les terres rares entre les valeurs certifiées et les valeurs obtenues expérimentalement pour le sédiment de référence BCR-667 sont très corrects. Ils sont compris entre 94% et 100% à l'exception du lanthane dont le recouvrement est de 91%. Ces résultats permettent déjà de valider le fait que l'attaque est quantitative mais également que la méthode analytique utilisée est juste.

Pour cette intercalibration, des concentrations ont été fournies pour : (i) des éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti) ; (ii) des éléments traces métalliques (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) ; et (iii) les terres rares (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb). Les résultats ne sont pas présentés car les résultats de l'intercalibration ne sont pas encore disponibles.

Les valeurs obtenues pour les platinoïdes n'ont pas été fournies lors de l'intercalibration en raison d'un manque de recul sur la méthode, de faibles concentrations et d'interférences non résolues. Les valeurs en iridium et ruthénium sont inférieures aux limites de quantification. Les recouvrements obtenus pour Rh, Pd et Pt ($n = 5$) par rapport au BCR-723 sont respectivement 340 %, 42% et 106%. ^{103}Rh est impacté par des interférences (notamment $^{206}\text{Pb}^{2+}$ et $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^{+}$) qui entraînent une surestimation de la concentration en rhodium. À l'inverse, le palladium est sous-dosé. Il n'existe pas d'explication dans la littérature, les plus faibles valeurs se trouvant aux alentours de 4 ng g^{-1} contre une valeur attendue de $6,1 \pm 1,9 \text{ ng g}^{-1}$ (Sutherland, 2007). Une adsorption sur les parois des tubes en PTFE semble l'hypothèse la plus probable pour expliquer cette sous-estimation. La précipitation du palladium peut également être une autre hypothèse pour expliquer ce faible recouvrement. Cependant, les calculs de modélisation sont complexes dans ce type de matrice d'autant que toutes les constantes thermodynamiques ou de complexations ne sont pas toujours disponibles, ni les concentrations de tous les éléments. Seul le platine semble donc pouvoir être dosé

correctement. Cependant les concentrations en platine de l'échantillon étaient en deçà ou proches des limites de quantification et n'ont, par précaution, pas été transmises.

Des tests avec des reprises à 20% d'HCl au lieu de 2% pour essayer de récupérer plus de palladium ont été effectués mais les résultats ne se sont pas avérés être très reproductibles. De plus, des augmentations de concentrations en iridium et en platine ont été observées. D'après les autres expériences menées au laboratoire, lorsque les concentrations de ces éléments augmentent de façon simultanée, on peut s'attendre à ce que cette augmentation soit due à la formation d'oxyde d'hafnium, impactant à la fois l'iridium et le platine comme montré dans le Tableau 11 de la section II de ce chapitre.

IV.2. Intercalibration sur une eau potable AQUA 1

IV.2.1. Contexte

Cette deuxième intercalibration également internationale est dirigée par le National Research Council Canada (NRC-CNRC) avec comme coordinatrice en France, Dr. Delphine Yeghicheyan [Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM), Nancy]. L'intercalibration consiste à doser le plus d'éléments possibles dans une eau potable AQUA-1 possédant déjà des concentrations certifiées pour certains éléments majeurs et traces métalliques. L'intercalibration permettra de fournir des concentrations supplémentaires (article en cours de correction/soumission) notamment pour les terres rares et potentiellement pour les éléments du groupe des platinoïdes. Cependant une réserve est émise en raison de la méthode de quantification des EGP (analyses en matrices HNO_3) qui n'est pas celle utilisée au laboratoire LASIRE (matrice HCl + thiourée, Rodushkin *et al.*, 2018). De plus, la stabilité du palladium en milieu HNO_3 n'est pas optimale (Rinkovec *et al.*, 2017). Les études de stabilité effectuées au Chapitre 3 section II.1.2 ont confirmé le caractère instable du palladium en milieu HNO_3 .

La justesse des méthodes analytiques développées pour ce travail est vérifiée à l'aide des concentrations déterminées pour la SLRS-6. Cette eau est également une eau certifiée par le NRC-CNRC pour laquelle les concentrations en terres rares et d'autres éléments peuvent être consultées dans l'article de Yeghicheyan *et al.* (2019).

Des concentrations pour de nombreux éléments traces, la plupart des majeurs et des terres rares (excepté Lu) ont pu être transmises. De plus, une valeur de concentration pour le platine a pu être proposée à titre indicatif. Une vérification sur l'interférence d'Hf en prenant en compte la concentration proposée dans la SLRS-6 a montré que cette interférence se situe, en termes de coups par seconde, au même niveau qu'un blanc.

On s'intéressera particulièrement ici aux résultats des terres rares et des platinoïdes (les résultats pour les terres rares dans l'eau SLRS-6 ont déjà été détaillés dans ce chapitre à la section III.3.3.2). Chaque valeur indiquée dans les tableaux correspond à la moyenne de 20 mesures effectuées au LASIRE. Les standards internes utilisés pour corriger d'éventuelles dérives (^{74}Ge , ^{115}In , ^{185}Re , ^{205}Tl) correspondent à des standards internes souvent utilisés en ICP-MS. Le standard interne permettant de corriger au mieux les concentrations lorsqu'une valeur de référence est disponible a été sélectionné. Pour les platinoïdes, ne possédant pas de matériau de référence permettant une comparaison, les standards internes sélectionnés étaient ^{115}In pour ^{101}Ru , ^{103}Rh et ^{105}Pd et ^{185}Re pour ^{193}Ir et ^{195}Pt .

IV.2.2. Résultats

Les résultats obtenus pour les terres rares dans l'eau potable AQUA-1 sont détaillés dans le Tableau 17. Les écarts types obtenus sur les 20 mesures sont inférieurs à 6,4%. De même, les recouvrements par rapport aux laboratoires ayant participé à l'intercalibration (nombre de laboratoires variant de 5 à 9 selon l'élément) sont également très corrects. Les résultats détaillés par laboratoire ne sont pas fournis car non publiés. Un élément cependant possède une forte variabilité : l'euporium. Sa concentration varie selon les laboratoires de $1,17 \text{ ng L}^{-1}$ (obtenue par dilution isotopique) à $1,99 \text{ ng L}^{-1}$ (article en cours de rédaction). Cette variabilité est sans doute liée à la façon dont les laboratoires corrigent l'interférence $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+ / ^{134}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$ ou à l'isotope choisi. Le LASIRE est sans doute l'un des laboratoires appliquant l'un des plus forts flux d'He (5 mL min^{-1}) couplé à un fort KED = 7V (contre 5V habituellement). Même avec ces fortes conditions, les oxydes et hydroxydes de baryum pourraient encore interférer Eu [IEC estimé à $0,06\text{-}0,07 \text{ ng L}^{-1}$ pour une concentration de Ba de l'ordre de $12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ selon Trommetter *et al.* (2020)]. En prenant en compte cet IEC, on retombe sur une valeur équivalente à celle obtenue par dilution isotopique. Les conditions appliquées permettent donc de corriger de façon efficace les interférences liées au baryum.

En comparaison, certains laboratoires appliquant des flux d'He et des KED plus faibles retrouvent des concentrations en Eu supérieures. Il pourrait être intéressant de connaître les modes de corrections appliqués par chaque laboratoire afin de valider cette assertion et de discuter des différences obtenues.

Tableau 17 : Concentrations et écarts types des terres rares obtenus par le LASIRE ($n = 20$) en ng L^{-1} pour AQUA-1.

Elément	Concentration ng L^{-1}	RSD (%)	Recouvrement (%)
Y	30,5	1,6	102
La	61,0	1,0	100
Ce	59,2	1,2	99
Pr	12,2	1,5	99
Nd	47,8	0,9	98
Sm	6,75	4,2	95
Eu	1,24	6,4	82
Gd	5,61	3,1	97
Tb	0,59	6,0	95
Dy	3,45	4,6	94
Ho	0,76	2,3	96
Er	2,47	5,0	99
Tm	0,38	14	105
Yb	2,35	4,7	96
Lu	<1	/	/

Comparaisons avec les valeurs compilées exprimées en recouvrement (%).

Pour les platinoïdes, les concentrations sont récapitulées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Concentrations indicatives des platinoïdes en ng L^{-1} ($n = 20$) pour SLRS-6 et AQUA-1.

Eléments	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
SLRS-6	<0,1	<0,1	<0,5	<0,012	$1,08 \pm 0,05$
AQUA-1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,012	$0,22 \pm 0,01$

Hormis le platine, tous les éléments étaient en deçà de la limite de quantification voire en deçà de la limite de détection. Les valeurs pour le platine sont supérieures à 3 fois la limite de détection et l'écart type sur les 20 mesures est inférieur à 5%, permettant de proposer des valeurs malgré un protocole d'analyse différent de celui habituellement employé.

A l'aide d'une cellule de collision/réaction, dont les paramètres (type de gaz, flux de gaz, KED) ont été judicieusement choisis, des quantifications directes à très faibles concentrations (ng L^{-1}) justes, robustes et sensibles ont pu être effectuées sur les terres rares, et dans une moindre mesure sur les platinoïdes.

Pour les terres rares, cette méthode a pu être validée à la fois sur des matrices sédimentaires et des eaux *via* l'analyse de matériaux de référence certifiés. Cette méthode de quantification directe a été valorisée par la publication d'un article et a été utilisée lors d'une intercalibration menée par le groupe « Isotrace » pour le NRC-CNRC. En revanche pour les platinoïdes certaines limites ont été mises en évidence. Pour la quantification des éléments du groupe du platine dans les sédiments, l'utilisation d'un ICP-MS/MS ou des étapes de préconcentration semblent inévitables pour pouvoir quantifier certains éléments. C'est notamment le cas du rhodium pour lequel la cellule de collision réaction, quel que soit le gaz testé, n'est pas efficace pour éliminer simultanément les interférences polyatomiques (SrO^+ ou SrOH^+) et les interférences liées aux doubles charges (notamment Pb^{2+}). Si dans les eaux, la quantification semble plus facile de par la plus faible concentration de certains interférents, celle-ci n'en demeure pas moins délicate du fait de la présence des éléments du groupe du platine à l'état d'ultra-traces (souvent en deçà du ng L^{-1}). C'est pourquoi, la quantification des interférents présents dans les échantillons étudiés est vivement recommandée afin de valider la justesse des résultats. Le déploiement d'échantillonneurs passifs permettant d'accumuler sélectivement les platinoïdes dans des cours d'eau et donc de limiter les interférents pourrait donc être une bonne solution. En couplant ce type de technique avec la méthode analytique robuste développée par ICP-QMS, la quantification des platinoïdes pourrait alors être envisageable même à des concentrations en deçà du ng L^{-1} . En outre, l'utilisation d'échantillonneurs passifs a un sens environnemental fort de par sa capacité à permettre des mesures moyennées dans le temps et à approcher la notion de spéciation.

Ce travail pointe également l'absence d'un matériau de référence associé aux environnements aquatiques pour contrôler les résultats obtenus pour les platinoïdes. L'AQUA-1 ou la SLRS-6

aurait pu être de bons candidats mais l'absence de données, la non stabilité à long terme du palladium dans des matrices HNO_3 , les concentrations souvent en deçà ou au niveau des LOQ ainsi que le faible nombre de laboratoires ayant fourni des données, ne permettent pas d'établir ces matériaux comme des références. Finalement, des eaux potentiellement plus contaminées comme des effluents de STEU ou des eaux de bassins de rétention d'eaux pluviales autoroutières pourraient être de bons candidats pour des matériaux de référence vis-à-vis des platinoïdes dans les eaux.

CHAPITRE 5. DGT SPÉCIFIQUES AUX ÉLÉMENTS DU GROUPE DU PLATINE : DÉVELOPPEMENT EN LABORATOIRE ET APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

I. Développement et première application environnementale

Le développement d'échantillonneurs passifs pour les platinoïdes a été effectué au cours de cette thèse. La conception de ces échantillonneurs et leurs applications sur le terrain, dans les effluents de deux STEU localisées dans la MEL, ont pu être mises en valeur par la publication d'un article à paraître dans *Talanta* en 2021. Pour la première fois des concentrations en platinoïdes obtenues par la technique DGT ont été quantifiées. Le choix des deux résines parmi celles testées a été détaillé. Différentes caractéristiques de ces résines ont pu être étudiées comme leurs cinétiques d'accumulation, leurs sélectivités ou encore leurs facteurs d'élution. Enfin, les coefficients de diffusion ont été déterminés pour 5 platinoïdes (Os exclu) dans différentes matrices. Les coefficients de diffusion des médicaments anticancéreux à base de platine ont également été abordés au cours de cette étude. Avant cette publication, un seul autre développement analytique avait été publié pour la quantification des platinoïdes par échantillonneurs DGT (Abdulbur-Alfakhoury *et al.*, 2019) mais toujours sur matrices dopées. Les deux méthodes ayant été élaborées séparément sont complémentaires : les techniques d'élution, les types de résine, les appareils de mesure, les concentrations et les matrices utilisés au cours du développement en laboratoire diffèrent dans les deux publications. Une comparaison interlaboratoire avec cette équipe sera d'ailleurs détaillée dans la section II de ce chapitre afin de comparer la pertinence des deux développements analytiques effectués.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121707>

Talanta 223 (2021) 121707



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atalanta

Development and validation of DGT passive samplers for the quantification of Ir, Pd, Pt, Rh and Ru: A challenging application in waters impacted by urban activities

G. Trommetter, D. Dumoulin^{*}, G. Billon

1.1. Introduction

Platinum Group Elements (PGEs) comprise 6 elements: ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. These elements are among the least abundant in the terrestrial crust with concentrations ranging from 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for Ir, Rh, Ru to 15 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for Pd (Rumble, 2017). Thus, their natural concentrations in the environmental compartments are very low (Ek *et al.*, 2004; Ravindra *et al.*, 2004). Moreover, these elements are characterized by low water solubility.

During the last decades, the use of PGEs (mainly rhodium, palladium and platinum) has increased significantly due to their utilization in automotive catalytic converters (Ravindra *et al.*, 2004; Moldovan, 2007). In the environment, enrichment of concentrations of PGEs has therefore been noticed due to the abrasion of these converters, releasing fine particles containing PGEs (Omran *et al.*, 2020). This phenomenon has been observed for all the compartments studied (*e.g.* snows, air, soils, sediments, etc.) (Soyol-Erdene *et al.*, 2011; Zereini *et al.*, 2012; Wiseman *et al.*, 2016; Almécija *et al.*, 2015). Osmium has a different fate in the environment due to the formation of OsO_4 (Rauch *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2009; Poirier et Gariépy, 2005), a volatile specie. Other sources of pollution may exist especially for platinum (Kümmerer and Helmers, 1997; Rauch *et al.*, 2005), which is also used in medicine as cancerostatic drugs. The latter can indeed represent an important source of platinum in water, as these Pt-complexes (*e.g.* carboplatin, cisplatin and oxaliplatin) are more soluble than other species of platinum coming from catalytic converters mainly under oxide forms or

metallic particles (Kümmerer and Helmers, 1997). These three platinum-based drugs have been approved worldwide. Moreover, four other drugs are commercialized only in one country each: nedaplatin and miriplatin (both in Japan), lobaplatin (China) and heptaplatin (South Korea) (Wheate *et al.*, 2010; Cheff et Hall, 2017).

In fresh and seawaters, the quantification of PGEs is really challenging because of their very low concentrations (generally below or close to the ng L^{-1}) and the bias introduced by possible analytical interferences. Many analytical techniques can be used for the determination of PGEs: Atomic Absorption Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), X-Ray Fluorescence Spectroscopy, electrochemistry and Neutron Activation Analysis (Godlewska-Żyłkiewicz, 2004). Among these techniques, electroanalytical techniques (Cobelo-García and Filella, 2017) and the various forms of ICP-MS (*e.g.* ICP-QMS, ICP-SF-MS, etc.) are the most commonly used in aquatic environments (Sutherland, 2007). Both these techniques have limits of quantification below the ng L^{-1} but they are also sensitive to bias such as: (i) spectral interferences for ICP-MS (Tableau 8); and (ii) matrix effects for Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry induced by organic matter and specific electroactive species depending on the reagents and the electrodes used (Abdou *et al.*, 2018; Silwana *et al.*, 2014). Thus, pretreatment steps are generally required to determine accurate concentrations.

For ICP-MS analyses, samples can be preconcentrated in laboratory using evaporation (Gabrielli *et al.*, 2004), solid phase extraction (SPE) (Komendova, 2020), coprecipitation (*e.g.* with metalloid salts such as Te) coupled with isotopic dilution (Gros *et al.*, 2002). Less frequently liquid-liquid extraction or other techniques (*e.g.* electrochemical preconcentration, biosorption, etc.) may be used (Gros *et al.*, 2002; Chandrasekaran and Karunasagar, 2016). All these methods are time consuming, sometimes expensive, and can introduce contamination due to multiple steps procedure.

In situ techniques can also be used to preconcentrate species directly in sea or freshwater. It is the case of Diffusive Gradients in Thin films (DGTs) introduced by Davison and Zhang. This technique is now employed for a wide range of elements (*e.g.* nutrients, metals, organic compounds, etc.), matrices (*e.g.* soil, sediment, water) and applications (*e.g.* chemistry, ecotoxicology, biology) (Davison and Zhang, 1994; Davison, 2016; Menegário *et al.*, 2017; Guibal *et al.*, 2019). However, as PGEs are emerging contaminants, only one publication

could be found in the literature about the use of such technique applied to these elements (Abdulbur-Alfakhoury *et al.*, 2019). This paper is the second one on this issue with the additional consideration of iridium and ruthenium. These elements may be used as cancerostatic drugs in the latter decades as clinical tests have already been performing with iridium or ruthenium-based drugs (Bergamo *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013).

In this paper, two promising resins (a macroporous polystyrenic based chelating resin functionalized with thiouronium groups and an ammonium quaternary functionalized anion exchange resin) have been tested for the simultaneous detection of iridium, ruthenium, rhodium, palladium and platinum at ultra-trace levels using DGT sampling technique. Osmium was not considered in this study because of its particular fate in the environment. This element remains of interest for further development particularly due to its interesting isotopic signature. Performances of the resins have been tested through various parameters (*e.g.* adsorption rate, elution efficiency...). In addition, and for the first time, particular attention has been paid to the efficiency of the resins for the quantification of platinum-based cancerostatic drugs used worldwide (*i.e.* cisplatin, oxaliplatin, carboplatin). Finally, the first field application focused on wastewater treatment plants (WWTPs) effluents has been performed to validate the use of these DGTs devices in waters strongly impacted by urban activities.

1.2. Material and methods

1.2.1. Reagents

All solutions were prepared using ultrapure water (Milli-Q gradient, Millipore, $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Mono-elemental standards used for the experiments focused on interferences were purchased either from SCP Science (Courtaboeuf, France) or from Courtage Analyses Services (Mont-Saint-Aignan, France). The stock PGEs multistandard solution used for calibration (Astasol, 100 mg L^{-1} in 20% HCl v/v) was obtained from SCP Science. The oxidation numbers of the PGEs in the stock solution are detailed in Table A3.1 (see Annexe 3).

Nitric acid (67-69%, optima and trace metal grade) was purchased from Fisher Scientific (Illkirch, France). Trace metal grade hydrochloric acid (35-38%), agarose low electroendosmosis for electrophoresis, NaCl (99%) and thiourea (>98%) were acquired from

Merck (Darmstadt, Germany). The resins tested were obtained from Strem Chemicals (Bischheim, France) for Deloxan[®] THP II Macroporous, Purolite[®] S-914 and S-920, from Magpie Polymers (Saint Pierre Les Nemours, France) for MPX-310 and MPX-317, from TrisKem International (Bruz, France) for Cl-resin, from Bio-Rad (Hercules, USA) for AG MP-1, from IBC Advanced Technologies (American Fork, USA) for Analig[®] PM-09, from Graver Technologies (Glasgow, USA) for Metsorb[®] and from Merck (Darmstadt, Germany) for Amberlite[®] CG-400, Dowex[®] 50WX8, 3-mercaptopropyl functionalised silica gel, Amberlite[®] XAD-4, Chelex[®] 100 and diethylenaminopropyl functionalised silica. Certified water SLRS-6 was purchased from the Canadian National Research Council (NRC-CNRC, Ottawa, Canada). All other chemicals used in this study were ACS reagent or analytical grade. Anticancer platinum-based drugs (solutions for infusion) which are cisplatin (1 mg mL⁻¹, excipients: water, NaOH, NaCl, HCl), carboplatin (10 mg mL⁻¹ in water) and oxaliplatin (5 mg mL⁻¹ in water) were produced by the company Accord Healthcare (Lille, France).

1.2.2. DGT preparation

1.2.2.1. Protocol of DGT preparation and treatment

The DGT pistons (DGT research Ltd.) have a diameter of 2.5 cm with a 2 cm diameter window allowing an exposed area of 3.14 cm². Both binding and diffusive gels were made using agarose at 2% w/w and 1.5% w/w respectively. Agarose gels were made by heating the solution until the complete dissolution of agarose. In order to obtain similar gel whatever the experiment, specific protocols have been set. Indeed, the pore size of agarose-based hydrogels is temperature dependent and the properties of the agarose gels can therefore change if constant conditions are not applied (Narayanan *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2017). For the binding gel, immediately after casting the 2% w/w agarose solution mixed with the resin between two glass plates (e = 0.75 mm), the plates were left horizontally for 20 minutes at 60°C to ensure the decantation of the resin. The plates were then left horizontally at least 40 minutes at 4°C. For the diffusive gel, immediately after casting the 1.5% w/w agarose solution between two glass plates (e = 0.5 mm), the plates were left vertically at 4°C for at least 30 minutes.

After deployment of the DGT samplers (laboratory or field experiments), gel-resin disks were carefully recovered and introduced into 15 mL polypropylene tubes. PGEs were then eluted at 60°C for at least 48 h in a 1 mL mixture solution of 0.25 mol L⁻¹ thiourea / 0.25 mol L⁻¹ HCl or 0.5 mol L⁻¹ thiourea / 1 mol L⁻¹ HCl, respectively for AG MP-1 and S-920 resins. The choice of the elution solutions is explained section 3.1.2.

I.2.2.2. Preliminary studies and DGT laboratory experiments protocols

After determining the most suitable material for the vials (*i.e.* the least subject to PGE adsorption - see section 3.1.1), tests were performed in 25 mL high density polyethylene (HDPE) scintillation vials. Experiments (sections 3.1.2 - 3.1.3) were generally performed under stirring for 24 h with approximately 20 mg of resins (excepted for the selection of the resins where the protocol is detailed thereafter) in 20 mL of solution containing concentrations of PGEs of 50 or 100 ng L⁻¹. Experiments were first performed with resin as free powder then as powder incorporated in the agarose gel. Concentrations of PGEs remaining in solution were determined through two different protocols. In the case of free powder, solutions were filtered using acetate cellulose filters (0.45 µm) before acidification at 2% (v/v) with ultrapure HCl and thiourea (6.5-13 mmol L⁻¹). In the case of gel-resin disks, the disks were removed and the remaining solutions were stabilized by adding ultrapure HCl (up to 2% v/v) and thiourea (6.5-13 mmol L⁻¹). Note that the range of concentrations indicated for thiourea is due to its introduction as solid with the tip of a spatula. Blank samples were systematically performed to check concentrations of PGEs. pHs ranged from 6.0 to 8.6 according to the experiments. Experimental conditions are summarized in Tableau 7 (see Chapitre 3).

For the determination of diffusion coefficients (section 3.2), experiments were performed at known temperatures in HDPE containers filled with 4 or 5 litres of solutions containing: (i) 10 mmol L⁻¹ NaNO₃ / 5 mmol L⁻¹ NaHCO₃; and (ii) 50 ng L⁻¹ of PGEs or 100 ng L⁻¹ of Pt in the case of Pt-based drugs. When other matrices have been used, the conditions are clearly specified. Generally, 15 DGT samplers were introduced in the stirred solution. Aliquots of water were collected at each DGT retrieval with the aim to check and correct the concentrations of PGEs in the medium. These aliquots were stabilized with ultrapure HCl (up to 2% v/v) and thiourea (6.5-13 mmol L⁻¹).

I.2.2.3. Field study

Sampling sites were selected in order to ensure concentrations of Pt in the ng L^{-1} range, compatible with a direct determination by ICP-MS. WWTPs of Marquette-lez-Lille (around 500,000 inhabitant equivalent; 50°40'41.4" N, 3°04'26.3" E) and Villeneuve-d'Ascq (around 100,000 inhabitant equivalent; 50°37'48.5" N, 3°11'01.8" E) were chosen to carry out the DGT samplers deployment. Both these WWTPs belong to Lille Metropolis (France) and are managed by Veolia. These two treatment plants discharge their effluents into the Marque River, already strongly impacted by urban pressures. The WWTP discharge at Villeneuve-d'Ascq can account for up to 36% of its flow as reported by Ivanovsky *et al.* (2016). By contrast, no data exists concerning the impact of the Marquette-lez-Lille WWTP on the Marque River. The field study was performed from 25 June to 9 July 2019. During this period, the DGT samplers were deployed for 14 days in the outflow effluents and five additional grab samplings were performed. DGTs samplers were washed regularly to limit biofouling.

The grab water samples were collected using 500 mL HDPE bottle previously acid-cleaned and rinsed with ultrapure water. Before each sampling, the bottle was rinsed 3 times with the WWTPs outflow effluents. The samples were filtered on site using an acetate cellulose membrane (0.45 μm of porosity) and were immediately stabilized with ultrapure HCl (up to 2% v/v) and thiourea (6.5-13 mmol L^{-1}) for analyses of PGEs, or acidified at 2% (v/v) using ultrapure HNO_3 for the quantification of interfering elements. The samples were stored at 4°C before analyses.

DGT samplers were deployed in triplicate for each resin on both sites. During deployment, water temperature was recorded every ten minutes using a submersible probe Aquatic 2 (Tinytag). Additional four DGT samplers for each resin were brought to the field, as blank samples, to discriminate accurately blank samples and experimental triplicate results due to DGT variability. After retrieval, DGT samplers were thoroughly washed with ultrapure water. In the laboratory, DGT samplers were immediately disassembled, rinsed with ultrapure water and the resins were eluted.

I.2.2.4. Elemental analyses

Determination of Sr in WWTPs outflow effluents was performed using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES 5110 VDV, Agilent Technologies) calibrated using standard solutions. The concentration of the other interferents and the concentrations of PGEs were determined using an inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometer (ICP-MS 7900, Agilent Technologies) equipped with a standard introduction system [borosilicate MicroMist concentric nebulizer (0.4 mL min^{-1}), quartz double pass spray chamber cooled at 2°C , quartz torch (2.5 mm ID) and nickel cones]. X-lenses were selected as ion optic configuration. High purity He ($> 99.999\%$) was used as collision gas in the octopole reaction system (ORS) to handle polyatomic interferences. Kinetic energy discrimination (KED) was also applied. Optimization in the laboratory was performed before analyses of PGEs and modes were settled to He flow at 4.5 mL min^{-1} and $\text{KED} = 5 \text{ V}$ for Rh, Pt and Ir, while for the other elements the mode used a He flow of 6 mL min^{-1} and $\text{KED} = 5 \text{ V}$. Ion lens parameters were optimized daily. ^{74}Ge (for ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y), ^{115}In (for ^{101}Ru , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{153}Eu , ^{157}Gd), ^{185}Re (for ^{178}Hf , ^{193}Ir , ^{195}Pt) and ^{205}Tl (^{208}Pb) were used as internal standards (ISTDs) from online addition of $50 \mu\text{g L}^{-1}$ stock solution in 2% (v/v) HNO_3 or HCl to correct potential matrix effects. Concentrations of ISTDs, after dilution in the samples, were around $3.4 \mu\text{g L}^{-1}$. Note that for the calibration curve of PGEs, dilution of the standard stock solution was performed in 2% HCl and 0.13 mmol L^{-1} of thiourea to increase the stability of PGEs (Rodushkin *et al.*, 2018). This concentration was sufficient to prevent Pd from adsorbing on the walls of the 15 mL polypropylene tubes used for ICP-MS quantification. It allowed to pass QC tests. ISTDs corrected potential variations due to the higher amount of thiourea in the samples. Their recoveries were always included between 80% and 120%. SLRS-6 was used as material reference for performing quality control of the analysis when data were available. Limits of detection and quantification for PGEs are available in Table A3.2 (see Annexe 3).

1.3. Results and discussion

1.3.1. Preliminary tests

1.3.1.1. Adsorption tests onto materials

PGEs are known to adsorb easily on the walls of the containers and to be unstable even in HNO₃ acidified solutions (Cobelo-García *et al.*, 2007; Rinkovec *et al.*, 2017). Thus, preliminary stability experiments were performed over 1, 2 and 8 days in 6 different types of containers (*i.e.* glass, polypropylene, high density polyethylene, Pyrex® glass, quartz and polytetrafluoroethylene). Adsorption of PGEs was fast, within the first 24h and no significant differences could be observed between the different materials for Ru, Rh and Ir with recoveries ranging around 90 %. For platinum, the recoveries ranged from 65 to 75 % for all the materials tested. For palladium, polypropylene and glass exhibited the worst recoveries (around 10 % and 20 % respectively) while all the other materials allowed to obtain recovery close to 50 %.

HDPE vials were finally chosen for performing further experiments as these vials are easily disposable contrary to PTFE, quartz or borosilicate containers. This choice has been also made to avoid memory effects and constraining washing protocols. Note further that for the study of the resin properties, spiked samples without resins have always been prepared as control samples.

1.3.1.2. Characteristics of the resins

Selection of the resins and adsorption efficiency - Screening of resins for the accumulation of PGEs was performed without any modification of the commercial form (*i.e.* no drying step, no washing, no crushing). A wide variety of resins was tested: sulfur-based, nitrogen-based, phosphorus-based, and resin with no or unknown function as described in Table A3.3 (see Annexe 3). The experimental conditions are described in Tableau 7 (see Chapitre 3). The adsorption efficiency was assessed by quantifying the concentration of PGEs remaining in solution by sampling 5 mL of solution after 24 hours. Samples were immediately acidified and stabilized with thiourea (6.5 – 13 mmol L⁻¹). The loss of Pd induced by the adsorption onto the

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

walls was not corrected. Thus, the adsorption of Pd could be overestimated in some cases. However, the adsorption of Pd was supposed to be similar for all resins and should not change the overall trend observed.

The results obtained have highlighted four resins that could be of interest for this study: S-920, S-914, AG MP-1 and CG-400 (see Table 19).

Table 19: Adsorption of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt onto several resins in Saint Amand® mineral water, at pH = 7.0 and spiked with 50 ng L⁻¹ of PGEs.

Resin	Adsorption Ru (%)	Adsorption Rh (%)	Adsorption Pd (%)	Adsorption Ir (%)	Adsorption Pt (%)
S-914	100 ± 1	94 ± 1	90 ± 2	98 ± 1	99 ± 1
S-920	99 ± 1	94 ± 1	88 ± 2	100 ± 1	99 ± 1
MPX-310	18 ± 11	64 ± 3	24 ± 9	97 ± 1	70 ± 2
MPX-317	85 ± 2	94 ± 1	40 ± 5	98 ± 1	45 ± 3
Dowex® 50WX8	11 ± 14	0 ± 7	72 ± 4	0 ± 5	0 ± 5
Chelex® 100	30 ± 9	17 ± 11	76 ± 3	7 ± 12	9 ± 12
AG MP-1	86 ± 2	92 ± 1	76 ± 3	98 ± 1	90 ± 1
CG 400	96 ± 1	93 ± 1	83 ± 2	100 ± 1	95 ± 1
Mercapto-Si	22 ± 10	8 ± 12	91 ± 3	3 ± 12	83 ± 2
Deloxan® THP II	96 ± 1	89 ± 1	80 ± 4	66 ± 2	99 ± 2
CI Triskem	7 ± 11	0 ± 23	87 ± 3	1 ± 17	64 ± 7
XAD-4	69 ± 5	15 ± 12	77 ± 3	8 ± 11	72 ± 4
DET Si	60 ± 6	74 ± 4	50 ± 7	96 ± 1	84 ± 2
PM09-Si	37 ± 9	61 ± 5	19 ± 12	90 ± 1	38 ± 8
Metsorb®	96 ± 1	61 ± 7	65 ± 5	1 ± 17	86 ± 2

Uncertainties represent the standard deviation of the measurements and replicates ($n = 3$).

All the resins with less than 70% of adsorption for at least one element were discarded. In addition, resins with significant initial levels of contamination (after mineralization), not compatible with ultra-trace analysis (*e.g.* Deloxan® THP II), were also discarded. Even if MPX-317 revealed interesting adsorption properties, the adsorption was not good enough for platinum and palladium in the tested conditions and therefore the resin was not further studied.

Before going further in the DGT development, a rapid elution test using HCl (1 mol L^{-1}) and thiourea (0 to 0.5 mol L^{-1}) was carried out with the aim to evaluate the elution capability of the resins. S-914 was also discarded as the elution was not much quantitative under these mild conditions compared to S-920. Abdulbur-Alfakhoury *et al.* (2019) also showed that thiourea and HCl were not strong enough for recovering the PGEs from S-914. Besides, CG-400 and AG MP-1 showed very close adsorption and elution efficiencies due to their similar function. Thus, only one resin was selected for performing further tests. S-920 and AG MP-1 resins were finally selected as the most promising resins for the rest of the study.

Influence of pH and the concentrations of chloride ions on the adsorption efficiency - The effect of pH (and concentration of chloride ions simultaneously) on the complexing capacity of the two selected resins was investigated by changing the concentration of HCl in the solutions. In addition, fresh and 1-week aged solutions of PGEs were considered to determine if a potential change of speciation as a function of time could affect the adsorption efficiency of the resins (Cobelo-García, 2013). The change of speciation was mainly expected to involve three types of reactions: (i) aquation reactions consisting of the replacement of chloride ligands by water molecules, (ii) hydrolysis allowing the formation of OH^- from H_2O ligand and (iii) the possible replacement of chloride ligands by carbonate ligands. The aquation reactions undoubtedly take place even in the standard PGEs solution acidified at 3 mol L^{-1} of HCl. Under these conditions, the main complexes for Pd, Pt and Ir are still the fully chlorinated complexes (respectively PdCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-} and IrCl_6^{2-}) (Spieker *et al.*, 2002; Le Roux and Kriek, 2017; Nguyen *et al.*, 2016). Concerning Ru and Rh, the dominant species are supposed to be $\text{Ru}(\text{Cl})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ and $\text{Rh}(\text{Cl})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ respectively considering Ru(III) and Rh(III) (Suzuki *et al.*, 2018; Gerber *et al.*, 2010). Aquation reactions occur faster for Ru(III) followed by Rh(III) and finally Ir(III) which is the least impacted element (Viljoen, 2003). Moreover, the less chloride ligands remaining, the slower the aquation is. The oxidation state of Ir can change in chloride media (Sánchez *et al.*,

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

1999). The reactions of PGEs (hydroxy)chlorocomplexes with carbonate ions are not well documented in literature. However, these reactions have been shown to occur with anticancer drugs and can also be expected with other complexes of PGEs (Di Pasqua *et al.*, 2009; Centerwall *et al.*, 2005; Cosden and Byrne, 2003). The results for the adsorption over 24 hours are described in Figure 38.

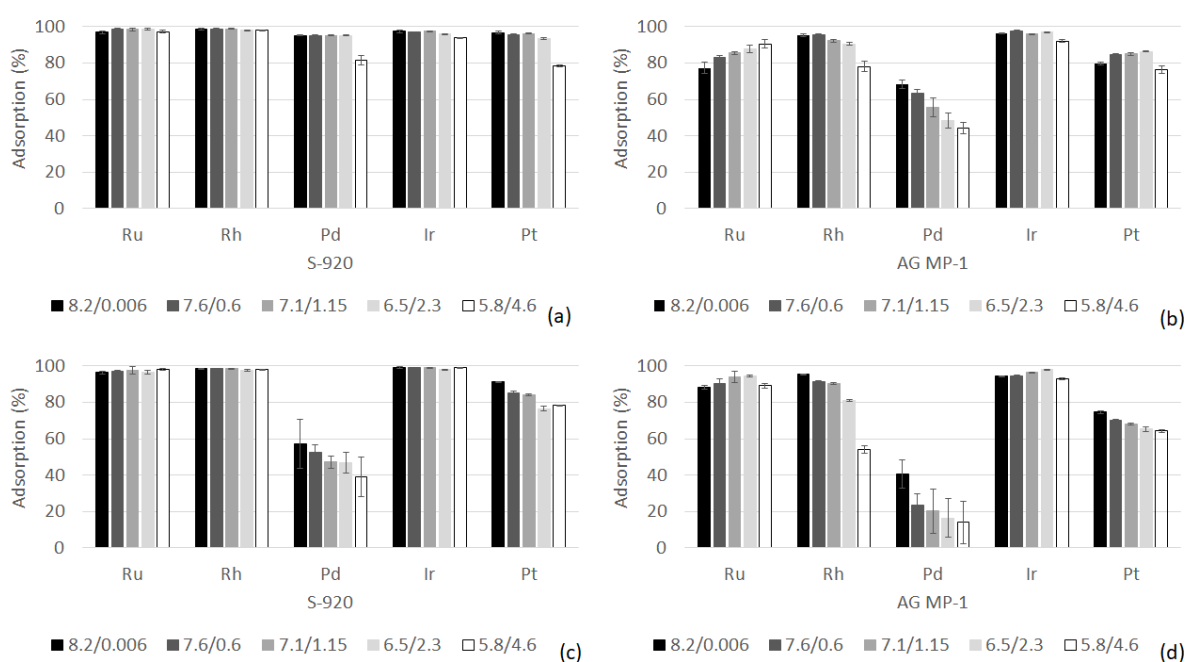


Figure 38: Adsorption of PGEs according to pH/[Cl⁻] (mmol L⁻¹) in the samples for: (a) S-920 in fresh solution; (b) AG MP-1 in fresh solution; (c) S-920 in aged solution; and (d) AG MP-1 in aged solution. Error bars represent the standard deviation of the measurements and replicates ($n = 3$).

Concerning S-920, Ir, Ru and Rh were impacted neither by the solution aging nor by the pH change. Indeed, more than 90% of these elements were adsorbed whatever the tested conditions. Concerning Pt and Pd, adsorption was found to decrease when the solution was aged one week before introducing the resins discs. Such decrease could be associated to an irreversible adsorption onto the wall of the vials as shown in section I.3.1.1. In fresh solution, pH and/or the concentrations of chloride ions did not have a significant influence except at pH = 5.8 for which a 15 to 20% decrease of adsorption was observed. The mechanism of complexation by S-920 should mainly involve chelation processes through the thiouronium functional group that contains both nitrogen and sulphur atoms but was not studied in depth here. In the literature, this mechanism of complexation is not precisely described either. It is also possible that ionic interactions or hydrogen bonding may play a role in the process of

complexation depending on the exposure conditions (Lloyd-Jones *et al.*, 2004; Jachuła *et al.*, 2012). The decrease in adsorption observed for Pd and Pt can be related to a change in the surface charge of the resin since the zero charge point and the isoelectric point were determined at pH 6.5 and 5.9 respectively (Lloyd-Jones *et al.*, 2004).

For AG MP-1, the recoveries were less promising for all the PGEs. Adsorption obtained for Ru, Rh and Ir were generally higher than 80% whatever the aging time, except for Rh at pH = 5.8 for which the percentages of adsorption were lower (around 75% and 55% respectively for non-aged and aged solution). As for S-920, Pd and Pt adsorption in the aged solutions were lower than in the fresh solutions. Pd seemed also impacted by the diminution of the pH or/and the increase of the concentration of chloride ions. Finally, AG MP-1 resin appears to be more sensitive than S-920 resin to pH and the concentration of chloride ions. The mechanism of binding for AG MP-1 was not investigated in this study but is likely to be based on ion exchange (Bio-Rad Laboratories, 2000; Hann *et al.*, 2001). The resin was used already under its chloride form so the differences observed were not expected to come from anion exchange with chloride. The difference of adsorption should mainly be due to the above-mentioned changes of speciation. Indeed, for Ir no difference was observed between fresh and aged solution probably due to the low kinetics of the aquation reactions with this element. By contrast, differences were observed for Ru and Rh with different trends. On the one hand, higher concentration of chloride ions could slow down the aquation reactions, on the other hand higher concentration of chloride ions was coupled with lower pHs that potentially slowed down hydrolysis.

Adsorption isotherms - Adsorption kinetics of PGEs onto the resins must be studied for DGT development. The experiments lasted 24 hours and the results are displayed in Figure 39. As observed by Abdulbur-Alfakhoury *et al.* (2019), the adsorption kinetics of the S-920 resin were really fast within one hour for all the elements except for Pd where 20% still remained in solution. Note that the matrices and the concentrations tested in the present study are different than those used by Abdulbur-Alfakhoury *et al.* (2019) (*i.e.* simple matrix - NaNO_3 / NaHCO_3 solution described in Tableau 7 (see Chapitre 3) - spiked at 50 ng L^{-1} of PGEs in this study *versus* artificial seawater spiked at 1 mg L^{-1} of PGEs for the previous study).

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

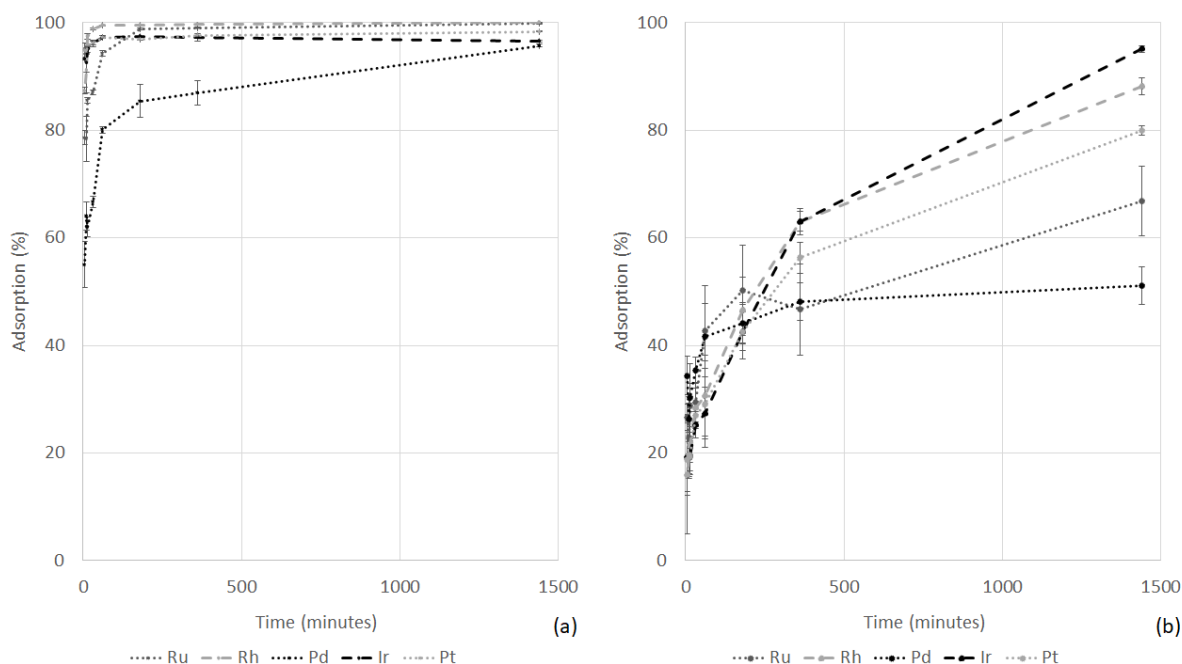


Figure 39: Adsorption isotherms for PGEs onto S-920 and AG MP-1 resins at 25°C. Error bars represent the standard deviation of the measurements and replicates ($n = 3$).

Conversely, AG MP-1 was found to accumulate PGEs slower than S-920. After 24 hours of contact, the adsorption rate was still acceptable (above 80%). Finally, even if adsorption kinetics for AG MP-1 were not as fast as expected, this resin still remained interesting for the preparation of DGT because in natural waters, with concentrations of PGEs at least 10 times lower, other kinetics in DGT samplers may be more limiting (*e.g.*, decomplexation reactions) and the competition with other interfering species has not yet been studied (see section 3.3 for the results).

Optimization of the elution conditions and determination of the elution factors - Elution of the resin is an important step for the development of DGT. This elution should be comprised between 75 and 100% (Davison, 2016). Contrary to Abdulbur-Alfakhoury *et al.* (2019) who used aqua regia, it was decided to use milder elution conditions. Thiourea/HCl mixtures are well known for the elution of PGEs and have been considered as the most promising ones in our case (Grote *et al.*, 1990; Kovacheva and Djingova, 2002; Paraskevas *et al.*, 2012). Additional tests using EDTA and potassium thiocyanate (KSCN) were also performed, but in both cases, the recoveries were lower than those obtained using mixtures of thiourea and HCl (data not shown). The optimization was conducted by screening several concentrations of HCl

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

(from 0.25 to 3 mol L⁻¹), thiourea (from 0.25 to 0.75 mol L⁻¹) and several temperatures (from 20 to 80°C). For AG MP-1, few differences were observed on the elution efficiency except at 80°C, temperature for which Pd and Pt were less desorbed with a loss of more than 80% and 30% respectively, compared to the same elution solution with the temperature set at 60°C. Elution factors were determined by letting resin gel adsorbing PGEs during 24 hours in a solution described in Tableau 7 (see Chapitre 3). Amounts of PGEs adsorbed were determined by comparing spiked samples with and without resins after 24 hours. Solutions were acidified and stabilized with thiourea (6.5 – 13 mmol L⁻¹) after the withdrawal of resin gels. Resin gels were withdrawn, rinsed with ultrapure water and eluted with 1 mL of solution.

Conversely, the desorption process for S-920 resin was found to be more affected by the elution conditions (Figure A3.1, see Annexe 3). Indeed, the elution efficiency was highly temperature-dependent with optimal performance found at around 60°C. As for the AG MP-1 resin, the percentage of recovery decreased at 80°C, especially for Pd, and to a lesser extent for Pt. Increasing the concentration of HCl from 0.25 to 1 mol L⁻¹ provided a slightly better elution efficiency for all the elements. The benefits were however not significant when the concentration was increased from 1 to 3 mol L⁻¹. Concerning thiourea, the increase of concentration from 0.25 to 0.5 mol L⁻¹ resulted in significant improvement of the desorption for Ru and Pd. However, the increase of the concentration of thiourea up to 0.75 mol L⁻¹ did not improve significantly the elution.

Based on these results, it was decided to perform the elution of PGEs using a 0.25 mol L⁻¹ thiourea/0.25 mol L⁻¹ HCl solution for AG MP-1, and a 0.5 mol L⁻¹ thiourea/1 mol L⁻¹ of HCl solution for S-920. Both elutions were performed at 60°C for at least 48h. The elution factors (f_e) found are compiled in Table 20. Note that f_e for Ir is quite low using S-920 and for this element, the AG-MP1 resin is more adapted.

Table 20: Average elution factors (f_e) obtained for PGEs ($n = 20$).

	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
f_e S-920	0.90 ± 0.04	1.00 ± 0.06	1.01 ± 0.08	0.54 ± 0.05	1.06 ± 0.05
f_e AG MP-1	0.94 ± 0.08	1.10 ± 0.06	N.D.	1.05 ± 0.03	0.98 ± 0.04

As Pd was hardly adsorbed by AG MP-1 elution factor was not calculated for this resin (N.D.: not determined due to low adsorption). Uncertainties represent the standard deviation of the replicates.

I.3.1.3. Choice of the diffusive gel and filter for the DGT samplers

As shown in section 3.1.1, PGEs, and particularly Pd, can be easily adsorbed onto different surfaces. Thus, it is likely that palladium may also be trapped in the diffusive gel. Generally, DGT devices can be settled with 3 types of gel: (i) polyacrylamide made with a patented agarose-based cross-linker furnished by DGT® Research (Lancaster, United Kingdom) (APA); (ii) polyacrylamide with *N, N'*-methylenebis(acrylamide) as cross-linker also called restrictive gel (RG) and (iii) pure agarose gel (AGE). Adsorption of PGEs into these gels was studied by using spiked solutions with 50 or 500 ng L⁻¹ of PGEs and by calculating the recoveries of PGEs for each type of gel. Palladium was the most impacted element, whatever the gel tested, in the following order RG > APA > AGE. This observation, in adequacy with those reported before (Abdulbur-Alfakhoury *et al.*, 2019), could be partly explained by the Pearson's Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) theory. As a soft acid, palladium should easily interact with the NH₂ (hard base) and C=O (soft base) functions of polyacrylamide. To a lesser extent, rhodium was also impacted by the type of gel with the same order than that observed for Pd. According to Horsfall and Spiff (2005), Pt is supposed to be a softer acid compared to Pd and Rh. As a consequence, Pt should be only involved in soft-soft interactions with the RNH₂ functions while Pd and Rh could also be retained by C=O functions explaining their similar behavior. However, this explanation is only given as hypothesis because the oxidation states of the elements in this study [Pd(II), Pt(IV), Rh(III)] (Table A3.1, see Annexe 3) are not the same as those studied by Horsfall and Spiff [Pd (II), Pt (II), Rh(II)] (Horsfall and Spiff, 2005). According to the same authors, ionic radii could also be parameter to be considered to explain the adsorption properties of these elements.

Several filter materials were also tested for the preparation of the DGT samplers [*i.e.* mixed cellulose ester, cellulose acetate (CA), polycarbonate (PC), nitrocellulose, polyvinylidene fluoride (PVDF) and polyethersulfone (PES)]. The filters were left 24h in solution containing 50 ng L⁻¹ of PGEs at room temperature and the concentration of PGEs remaining in solution was determined by ICP-MS. PVDF showed the worst results with only 57% and 35% of remaining Pd and Pt respectively. To a lesser extent, polycarbonate and nitrocellulose filters showed affinity for PGEs (respectively 70% and 80% for the recovery of Pd vs 85-95% for the other filter types). Based on these observations, agarose diffusive gel and cellulose acetate filters were finally selected for the assembly of DGT dedicated to PGEs.

1.3.2. Determination of the diffusion coefficients.

Diffusive gradients in thin films technique was introduced by Zhang and Davison in 1994 to allow the assessment of trace metal speciation in environment. Based on Fick's laws, the diffusion coefficient of a specie can be determined using the following Equation (Eqn. 12):

$$D = \frac{M \cdot \Delta g}{C_{batch} \cdot t \cdot A} \quad (\text{Eqn. 12})$$

With D: the diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); M: the mass accumulated (g); Δg : the thickness of the diffusive layer (filter + diffusive gel = 0.062 cm in this study); A: the exposed area (3.14 cm^2) and C_{batch} the concentration of PGEs in the batch (g cm^{-3}).

Diffusion coefficients are also dependent on the temperature. Generally, the values are given at a temperature of 20°C or 25°C (Garmo *et al.*, 2003). For correcting diffusion coefficients during this study, the Stokes-Einstein law (Equation 13) was used in combination with the evolution of the viscosity as a function of temperature (Equation 14).

$$\frac{D_{298K} \cdot \eta_{298K}}{298} = \frac{D_T \cdot \eta_T}{T} \quad (\text{Eqn. 13})$$

With T: the temperature of the experiment (K); D_{298K} and D_T : the diffusion coefficients at 298K and T, respectively ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); η_{298K} and η_T : the water viscosity at 298 K and T, respectively (Pa s).

$$\log \left(\frac{\eta_{298}}{\eta_T} \right) = \frac{1.37023(T-298) + 0.000836(T-298)^2}{T-164} \quad (\text{Eqn. 14})$$

1.3.2.1. Diffusion coefficients in simple matrices solutions

Using a simple matrix composed of 10 mmol L^{-1} NaNO_3 / 5 mmol L^{-1} NaHCO_3 , the diffusion coefficients of PGEs were determined. Exposition times varied from 24 to 72 hours. Experiments were performed three times for AG MP-1 and S-920. The mean values of diffusion coefficients are displayed in Table 21. Values obtained by Abdulbur-Alfakhoury *et al.* (2019) for the S-920 resin are indicated for comparison. The results obtained for S-920 resin in simple matrices were closed to those obtained by Abdulbur-Alfakhoury *et al.* (2019) in freshwater

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

and seawater. Strong uncertainties can be noticed for the diffusion coefficients of Pd using S-920. The diffusion seemed to increase as a function of the time leading to a not fully linear relationship with R^2 from 0.95 to 0.99 according to the experiments (Figure 40). This observation, not previously reported in the literature, may be linked to the adsorption process of Pd on the walls (even if corrected) and/or the evolution of Pd reactivity with time. It is also possible that Pd can be slowed down by the filter and the agarose gel through a slight adsorption process before reaching a steady state. Overall, even if the AG MP-1 resin showed a slow adsorption kinetic, that did not seem to affect the whole accumulation process in the passive sampler.

Table 21: Diffusion coefficient determined at 25°C ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

	Ir	Pd	Pt	Rh	Ru
AG MP-1 NaNO ₃ matrix (3.2.1)	6.0 ± 0.4	N.D.	4.8 ± 0.3	5.4 ± 0.1	4.3 ± 0.8
S-920 NaNO ₃ matrix (3.2.1)	N.D.	5.4 ± 2.0	5.9 ± 0.6	3.7 ± 0.4	3.4 ± 0.3
AG MP-1 Saint Amand (3.2.2)	5.0 ± 0.1	N.D.	4.3 ± 0.2	3.9 ± 0.3	3.4 ± 0.5
S-920 Saint Amand (3.2.2)	N.D.	4.3 ± 1.6	5.8 ± 0.2	3.7 ± 0.3	2.6 ± 0.2
S-920 seawater *	N.A.	4.87 ± 0.83	5.56 ± 0.55	2.29 ± 0.55	N.A.
S-920 river water *	N.A.	4.20 ± 0.32	4.99 ± 0.43	3.30 ± 0.24	N.A.

N.A stands for Not Available. N.D. stands for Not Determined. Uncertainties for the diffusion coefficients come from the uncertainty of the slopes for the accumulation of PGEs along time. * are the values obtained by Abdulbur-Alfakhoury *et al.* (2019).

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

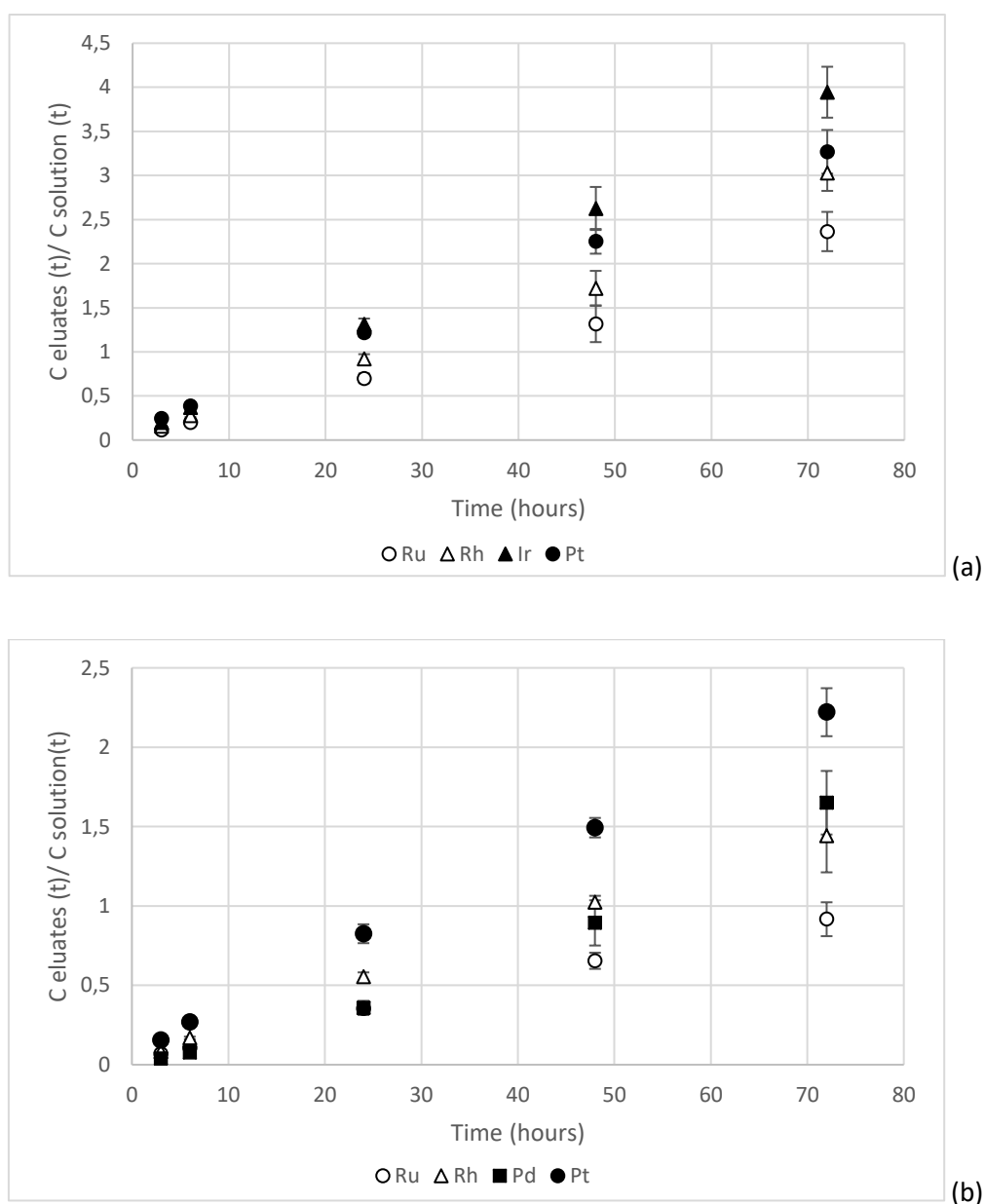


Figure 40: Accumulation of PGEs as a function of time in Saint Amand®: (a) with AG MP-1; (b) with S-920.

Error bars represent the standard deviation of the replicates ($n = 3$).

I.3.2.2. Diffusion coefficients with Saint Amand® mineral water

An additional experiment was carried out using Saint Amand® mineral water, which composition is close to that of freshwaters from Northern France. The diffusion coefficients are indicated in Table 21. The experiment was performed once for both resins over 72 hours. Except for Pt and Rh with the S-920 resin, diffusion coefficients decreased significantly (Ir and Rh for AG MP-1 and of Ru for S-920). Letting aging the solution of PGEs during 48h instead of

12h period before introduction of the DGT samplers, also conducted to a decrease of the diffusion coefficients (Tableau 44 in next section). These results demonstrate that even in mineral water matrices, with low salinity and low organic matter content, a change of speciation can occur leading to a decrease of their accumulation in DGT samplers, through kinetic and/or thermodynamic considerations. Indeed, PGEs are introduced as (hydroxy)chlorocomplexes, which could be predominant at acidic pH according to Colombo *et al.* (2008). The aquation/hydrolysis of these (hydroxy)chlorocomplexes can occur at neutral or near neutral pH (Cobelo-García *et al.*, 2007).

Three natural filtrated waters, sampled in lakes or river from Northern France, have also been tested. Logically, the diffusion coefficients decreased compared to simple matrices, indicating that dissolved organic matter and/or colloids (dissolved organic carbon values ranging from 3.7 to 6.9 mgC L⁻¹) modify the speciation and therefore the diffusion and adsorption of PGEs in the passive sampler (Tableau 46 in next section).

These preliminary results confirm the interest of using DGT passive sampling as indicator of the bioavailable fraction of PGEs in the aquatic ecosystems when comparison with total concentrations is possible. The use of two resins like AG MP-1 or S-920 may also be a way to evaluate the possible species of PGEs present in the environment as the resins appear to exhibit different behavior of adsorption. This determination method is already employed for other elements like As (Gorny *et al.*, 2015; Bennett *et al.*, 2011) or Hg (Fernández-Gómez *et al.*, 2011; Clarisse *et al.*, 2009). However, this strategy would imply to know exactly the species adsorbed by the resin which is not the case here. Moreover, DGT sampling can also take into account PGEs as nanoparticle species (Pouran *et al.*, 2014) as such particles are expected to pass through the diffusive gel. This further complicates the determination of the speciation of PGEs due to the possible presence of PGEs nanoparticles originating from catalytic converters abrasion (Kielhorn *et al.*, 2002; Jarvis *et al.*, 2001). Finally, Pt-based drugs further complicate the speciation of Pt by introducing other metabolites and complexes in the environment. The diffusion coefficients of these species have been investigated in the following section.

1.3.2.3. Diffusion coefficients of platinum-based drugs in simple matrices

The aim of this section is to determine in what extent platinum-based drugs (carboplatin, cisplatin, oxaliplatin) can be adsorbed onto the selected resins and if differences exist between

the resins. Each drug was studied separately. The batches were left aging 24 hours with platinum-based drugs ($100 \text{ ng L}^{-1} \text{ Pt}$ equivalent) to match, as closely as possible, realistic conditions. Indeed, the drugs are not discharged directly into the aquatic systems due to their retention time in human bodies and in wastewater treatment processes. Simultaneously, batches of 20 mL with only the resin gel were prepared to estimate the percentage of adsorption of the drugs in the same matrix than those used for the 4 liters batches. Elution factors were determined for the three anticancer drugs studied. For both resins (2 replicates for each drug) elution factors were found between 0.9 – 1.1 as for Pt (IV).

From the results summarized in Table 22, it can be observed that the AG MP-1 resin was far less efficient for the adsorption of platinum-based drugs than the S-920 resin. Diffusion coefficients ranged from 0.25 to $0.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for AG MP-1 compared to 1 to $4.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for S-920. For both resins, the values were lower than those of (hydroxy)chlorocomplexes species. That point raises the question of the choice of the diffusion coefficients to be used for environmental monitoring because, in the rivers strongly impacted by urban pressures, most of dissolved Pt come from these drugs. Indeed, the concentrations would be highly underestimated if the diffusion coefficients related to (hydroxy)chlorocomplexes are chosen. However, it implies to know which drugs (their percentage and their metabolites) are used by surrounding hospitals. The selectivity of different resins for the determination of Pt fluxes in rivers could probably make possible to determine the origin of Pt. It might also be interesting to screen other promising resins for Pt determination to see if better adsorption could be found for Pt-based drugs.

Table 22: Percentage of adsorption of the Pt-based anticancer drugs onto the S-920 and AG MP-1 resins over 24 hours and their diffusion coefficients at 25°C ($\cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

	Carboplatin		Cisplatin		Oxaliplatin	
	AG MP-1	S-920	AG MP-1	S-920	AG MP-1	S-920
Indicative adsorption	12	29	26	48	8	82
Diffusion coefficient	0.25 ± 0.1	1.0 ± 0.3	0.39 ± 0.07	1.9 ± 0.6	0.28 ± 0.06	4.1 ± 0.6

Uncertainties for the diffusion coefficients come from the uncertainty of the slopes for the accumulation of PGEs along time.

Moreover, this study gives information on the behavior of Pt drugs in the environment. Generally, carboplatin is considered as the most stable substance, followed by cisplatin and

oxaliplatin; which can easily form a large number of molecules mainly due to their biodegradation (Hann *et al.*, 2005). Turner and Mascorda have shown that in riverine water, cisplatin is the most reactive compound with particulate matter followed by carboplatin while oxaliplatin is almost unreactive (Turner and Mascorda, 2015). For both resins cisplatin was more adsorbed by the resin than carboplatin. Meanwhile, oxaliplatin was well adsorbed by S-920 resin but not by AG MP-1 during the DGT experiments. Then, it should be interesting to understand in which forms the drugs are adsorbed onto the resins by a speciation approach such as HPLC-ICP-MS (Falta *et al.*, 2009; Nygren *et al.*, 2008). Finally, it may be surprising to observe adsorption on the AG MP-1 resin as platinum-based drugs are expected to be neutral species or to have a positive charge if only aquation or hydrolysis reactions occur. Some studies in the literature (Di Pasqua *et al.*, 2009; Centerwall *et al.*, 2005) have also shown that a replacement of the chloride or hydroxide ligand by carbonates is possible in the human body. Since the pHs and the concentration of (hydrogeno)carbonate ions in the batches were close to those observed in the human body, negatively charged complexes could be formed. S-920 was expected to react in the same way than Pt-based drugs on DNA adducts even if a study as shown that when carbonates were present, all the Pt was not reactive (Di Pasqua *et al.*, 2009).

1.3.3. Selectivity of the resins

In order to study the adsorption of the potential spectral interferents (towards ICP-MS analyses) onto the resins, simple matrix solutions were spiked at $1 \mu\text{g L}^{-1}$ of Eu, Gd, Hf, Rb and Y; $10 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cu, Pb, Zn and 1mg L^{-1} of Sr. Accumulation of the interferents in the DGT samplers was monitored for 3 days with a mean temperature of approximately 18°C . Accumulation of the interferents for each resin is displayed in Figure A3.2 and A3.3 (see Annexe 3). For the AG MP-1 resin, the selectivity of the resin with respect to the anions present in solution was not studied. However, the provider gives the affinity of the resin for several anions (Bio-Rad Laboratories, 2000). Comparing the results from section 1.3.2.2 and Tableau 44 (see next section) it seemed that carbonate and sulphate ions present in Saint Amand® water did not modify the diffusion coefficients. The impact of nitrate ions should however be investigated in further studies.

For the two resins, Cu was the most accumulated interfering element. 98% and 38% of Cu present initially in solution were adsorbed on S-920 and AG MP-1 respectively after 24 hours

of contact. By contrast, some interferents such as Rb and Sr did not accumulate significantly (less than 10% for both resins). Concerning S-920, almost all the elements were adsorbed over 85% with the exception of Hf (54%), Sr (5%) and Rb (10%). In the same time, elution factors were determined, resulting in recoveries of all elements with values greater than 90%. For AG MP-1, a reverse trend was observed for the adsorption: interferents were hardly adsorbed (below 15%) with the exception of Hf (56%) and Cu (38%). Elution factors also shown that the elements were quantitatively desorbed. Based on these results and to simplify calculations for the diffusion coefficients, the elution factors were set to 1 for the elements displayed Table 23. This table summarizes the diffusion coefficients of the main interferents accumulated in the two resins.

For both resins, even if the concentration of Sr did not increase in the gels during the experiment, its concentration, in the eluates, was not negligible with values around $20 \mu\text{g L}^{-1}$. High concentrations of Sr have also been reported by Abdulbur-Alfakhoury *et al.* (2019) who proposed a rinsing step of the gel using ultrapure water before performing elution. In our case, such a concentration was not problematic for the analysis of PGEs thanks to the collision/reaction cell (He mode) by contrast with Abdulbur-Alfakhoury *et al.* (2019) who used HR-ICP-MS subjected to Sr interferences (*i.e.* $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ not resolved onto ^{103}Rh).

Generally, in comparison with Chelex[®] 100 (Garmo *et al.*, 2003), used for the adsorption of metals and rare earths, the diffusion coefficients of interfering elements using S-920 and AG MP-1 resins are lower. These results confirm that our selected resins are more efficient than Chelex[®] for not adsorbing the interferents of PGEs. Using S-920, only Cu and in a lesser extent Zn, have similar diffusion coefficients than those observed with DGT made with Chelex[®] 100 or diffusion cell experiments. The other coefficients are at least twice lower. For instance, adsorption of Pb on AG MP-1 is approximately 100-fold lower than the adsorption with Chelex[®] confirming the absence of affinity of AG MP-1 for Pb. When comparing our values with those of the literature (Table 23), one bias could be linked to the nature of the gel. However, as suggested by several authors, this bias is not really relevant for the metals considered here (Davison, 2016; Zhang and Davison, 1999; Yuan *et al.*, 2018).

Table 23: Indicative diffusion coefficients in simple matrices of the interferent at 25 °C ($\cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

	Cu	Eu	Pb	Zn
S-920 (AGE)	6.3 ± 0.5	0.7 ± 0.4	2.7 ± 0.7	2.8 ± 0.4
AG MP-1 (AGE)	3.1 ± 0.4	0.8 ± 0.3	0.10 ± 0.03	N.D.
Chelex (APA)	6.3	5.4	9.9	4.4
Diffusion cell (APA)	6.2	N.A.	8.03	6.08

N.D. stands for not determined due to low adsorption. N.A. stands for not available. The type of the diffusive gel is indicated in brackets. Uncertainties for the diffusion coefficients come from the uncertainty of the slopes for the accumulation of PGEs along time.

To conclude, the S-920 resin is more sensitive to the presence of interferents than AG MP-1 for PGEs quantification by ICP-MS. Indeed, the diffusion coefficients of interferents onto the S-920 resin are sometimes higher (Cu) or similar (Zn, Pb) than those obtained for PGEs. For AG MP-1, only Cu shows a diffusion coefficient in the same order than the diffusion coefficients of PGEs. For Sr, even if AG MP-1 eluates present concentrations twice higher than in S-920 eluates, due to dilution. However, the reduction of its concentration by a factor 50 thanks to DGT samplers allowed to obtained negligible interference equivalent concentrations (IECs) induced by Sr. As collision/reaction cell could not totally overcome interferences, especially those induced by doubly charged ($^{206}\text{Pb}^{2+}$ on $^{103}\text{Rh}^+$), the AG MP-1 resin seems better suited for quantifying accurately PGEs in presence of high amounts of Pb and Zn. Tests assessing the impacts of major anions [nitrate, sulphate and (hydrogeno)carbonate ions] on the efficiency of AG MP-1 resin should however be investigated to validate this assessment.

1.3.4. Field study

1.3.4.1. Discrete sampling: concentrations of PGEs and interferents

During the two weeks of DGT deployment in the WWTPs outflows, 5 discrete samplings were performed. Regarding the concentrations of PGEs (Table 24), Ru concentrations were too low to be precisely quantified (*i.e.* high standard deviations). Ir could not be quantified directly ($< \text{LD}$) and Pt was present in relatively high concentrations probably due to the presence of platinum drugs. Finally, concerning Rh and Pd, the obtained concentrations should be taken

carefully. Indeed, in a previous field study, a good correlation between Rh and Sr (up to 95%) was observed. Sr is present in high quantity (around 1 mg L^{-1}) in this watershed and such concentration may lead to residual spectral interferences that cannot be completely solved by ICP-QMS. Thus, even if Rh and Pd can be present in WWTPs, discrete sampling does not allow to determine accurately their concentrations. The use of DGT probes is going to overcome this difficulty.

Concerning interfering elements (Table 24), it was interesting to notice that their concentrations could be very different according to the WWTPs. Concentrations of Zn were quite high particularly in Villeneuve-d'Ascq (VA) WWTP. These results also showed that VA WWTP had less variable concentrations of interfering elements than those quantified at Marquette-lez-Lille (MLL). As explained above, the main bias of concentrations of PGEs in this study was induced by Sr. However, it was necessary to check the concentrations of all the interferents to determine if they might perturbate the quantification of PGEs. IECs were determined by introducing a known volume of interferent and by checking the value obtained by ICP-MS for the target PGE species. These values are given in Table A3.4 (see Annexe 3).

Based on the results in Table A3.4 (see Annexe 3), it can be assumed that total concentrations of Rh did not exceed on average 0.21 ng L^{-1} and 0.14 ng L^{-1} respectively for VA WWTP and MLL WWTP. With the same deduction, total concentrations of Pd reached the maximum of 1.3 ng L^{-1} for VA WWTP and 0.96 ng L^{-1} for MLL WWTP. For the other PGEs, no IECs have been detected. These results confirm clearly that in our study case only Sr prevents an accurate quantification of Pd and Rh

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

Table 24: Mean ($n = 5$) dissolved concentrations of interfering elements and PGEs (non-corrected) obtained during discrete samplings (ng L^{-1}).

	Villeneuve-d'Ascq (VA)	Marquette-lez-Lille (MLL)
Cu	223 ± 29	423 ± 106
Zn	$45,600 \pm 4,700$	$12,200 \pm 4,100$
Rb	$21,600 \pm 1,800$	$19,000 \pm 400$
Sr	$1,144,000 \pm 37,000$	$777,000 \pm 11,000$
Hf	<4	<4
Pb	83.3 ± 1.9	434 ± 61
Ru	0.14 ± 0.05	0.07 ± 0.04
Rh	1.04 ± 0.10 (0.21 ± 0.10)	0.73 ± 0.10 (0.14 ± 0.14)
Pd	2.25 ± 0.44 (1.30 ± 0.44)	1.65 ± 0.32 (0.96 ± 0.32)
Ir	<0.036	<0.036
Pt	2.90 ± 0.20	11.4 ± 2.6

For concentrations of Rh and Pd under brackets are those calculated based on IECs. Uncertainties correspond to the standard deviation of the replicates.

I.3.4.2. Passive sampling with DGT probes: concentrations of PGEs and interferents

Concentrations of interfering elements (*i.e.* Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Eu, Gd, Hf, Pb) were determined in the eluates of the DGTs probes. After the quantification of the interferents, their impacts on concentrations of PGEs were determined by adding a known concentration of interferent, corresponding to the concentrations found in our eluates, in a matrix HCl 2% v/v. The compositions of the solutions used for determining IECs are summarized in Table A3.5 (see Annexe 3). Eu, Gd, Y and Hf were not studied as their concentrations (below 50 ng L^{-1}) were too low to skew the determination of PGEs using the ICP-MS method applied. The IECs are displayed in Table A3.6 (see Annexe 3).

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

For iridium, the IECs were likely due to the background noise of the device as it was similar whatever the interferent tested. For Rh, values obtained were more difficult to fully explain especially for AG MP-1 MLL for which Sr and Pb were the main interferents. Zn was not supposed to interfere on Rh at such a concentration according to Table A3.6 (see Annexe 3) and no contribution was expected from the hydrochloric acid as HCl blanks were below 2 pg L⁻¹.

Concentrations of PGEs found thanks to DGT samplers were calculated using Equation 15:

$$C_{PGEs\ effluent} = \frac{(C_{PGEs\ eluate} - C_{blank\ resin}) * f_{analysis} * V_{elution} * e}{D_{PGEs}(T) * t * A * f_e} \quad (\text{Eqn. 15})$$

With $C_{PGEs\ effluent}$, the mean concentration of PGEs in the effluent during the exposure time (ng L⁻¹); $C_{PGEs\ eluate}$, the concentration of PGEs determined by ICP-MS (ng L⁻¹) and corrected from IECs; $C_{blank\ resin}$, the concentration of PGEs initially present in the resin or the eluting solution (ng L⁻¹); $f_{analysis}$, the factor of dilution used for the analysis; $V_{elution}$, the volume of the elution solution and the gel (cm³); e , the thickness of the diffusive gel and the filter (cm); $D_{PGEs}(T)$, the diffusion coefficient (cm² s⁻¹) presented in section 3.2.1 adjusted with the Stokes-Einstein (Equations 13 and 14) law to take into account the temperature (corresponding to T , in Kelvin, under brackets) of the outflow; t , the time of exposure (s); A , the area exposed (cm²); f_e , the elution factor proposed in section 3.1.2.

The final concentrations, determined using DGT samplers, are summarized in Table 25.

Table 25: Concentrations of PGEs determined with DGT samplers ($n = 3$, values in pg L⁻¹).

	AG MP-1 VA	AG MP-1 MLL	S-920 VA	S-920 MLL
Ru	24 ± 4	14 ± 9	17 ± 7	N.Q.
Rh	4.2 ± 0.8	8 ± 1	N.Q.	N.Q.
Pd	N.D.	N.D.	N.Q.	69 ± 48
Ir	8 ± 2	7 ± 7	N.D.	N.D.
Pt	490 ± 20	2,300 ± 10	614 ± 156	2,251 ± 106

N.D. stands for not determined due low adsorption of Pd on AG MP-1 and the weak elution of Ir for S-920 (see respectively section 3.1.2 subsection selection of resins and elution). N.Q. stands for not quantifiable due to values close to the blank samples. Uncertainties represent the standard deviation of the replicates.

Information on eluate values (blank samples and resins exposed 2 weeks in MLL and VDA WWTPs) are available in Table A3.7 (see Annexe 3). Apart from concentrations of platinum which were determined in both effluents, the results obtained for S-920 were generally difficult to interpret because the concentrations in the samples were close to the blank values or showed high standard deviations between the triplicates. Concentrations of Ru and Pd were also determined, respectively for VA and MLL WWTPs. Concerning AG MP-1, Ru, Rh, Ir and Pt were systematically determined for both WWTPs.

Based on the determination of IECs, it appears that AG MP-1 is more appropriate than S-920, especially for Rh, which can be impacted mainly by Pb and Sr. Zn and Cu are also possible interferents but not relevant in this study due to their relatively low concentrations. Moreover, the blank values seem to be highly related to thiourea amount in solution. Blank values are comparable for both resins because S-920 elution used twice more thiourea than for AG MP-1 but the dilution is also twice more important. Consequently, the limit of detection for PGEs related to the S-920 resin is twice more important.

Generally, DGT concentrations were far below those recorded by discrete samplings. This difference could be explained both (i) by the removal of some residual spectral interferences (on Pd and Rh) and (ii) by taking into account of the labile fraction only. Concentrations of PGEs ranged from 4 pg L⁻¹ to 2.3 ng L⁻¹ with maximal concentrations found for platinum due to the presence of platinum-based drugs. When results could be compared between the two resins, the concentrations obtained were in good agreement (*e.g.* Pt). This was surprising since the diffusion coefficients determined for Pt drugs were found to be significantly different depending on the resin and the drug studied. Pt-drugs may be almost completely turned into labile species due to biological degradation in the human body and during the water treatment process (activated sludge). Overall, the labile fraction of Pt ranged between 15 to 20% in this study.

Taking into account that Pt was likely present as cancerostatic drugs or their derivatives, we were interested in determining the values obtained by using platinum-based drug diffusion coefficients. Considering Table 22, Table A3.7 (see Annexe 3) and Equation 15, concentrations ranged from 6 to 9 ng L⁻¹ for AG MP-1 and from 0.5 to 4.5 ng L⁻¹ for S-920 at VA WWTP. They ranged from 28 to 44 ng L⁻¹ for AG MP-1 and from 3 to 14 for S-920 at MLL WWTP. Overestimation of DGT concentrations compared with the total concentrations were observed

whatever the diffusion coefficients of the platinum-drug based used for AG MP-1 (from 2 to 4 times higher). For S-920, the results were close to the total concentrations, especially by using the diffusion coefficients of carboplatin or cisplatin.

For Rh and Pd, the total concentrations estimated in Table 24 were much higher than those obtained with passive samplers (from 2% of lability for Rh in VA WWTP to 7% of lability for Pd in MLL WWTP). If it is probable that these elements are scarcely labile in WWTPs effluents, one cannot exclude at these so low concentrations the existence of residual spectroscopic interferences that overestimates the total concentrations. Cross-calibrations with other analytical techniques and/or the use of SPE pre-concentration may tackle this issue.

1.4. Conclusion

A new resin (AG MP-1) has been proposed for the determination of Ru, Rh, Ir and Pt using DGT technique. Its performances have been thoroughly compared with those of the S-920 resin already described by Abdulbur-Alfakhoury *et al.* (2019), and further studied here. Our results obtained for the S-920 resin (*i.e.* adsorption kinetics, selectivity with respect to interferents, diffusion coefficients, etc.) were in quite good agreement with those reported although a different protocol of elution was applied. For the AG MP-1 resin, the results initially seemed less promising (*i.e.* lower adsorption kinetics, less efficient adsorption and more sensitive to the variation of the pHs and or the concentration of chloride ions) after the optimization of the whole procedure. However, the specificity of AG MP-1 for PGEs accumulation and the mild elution conditions compared to the S-920 resin were two important points justifying testing the resin under environmental conditions.

Overall, this study is the first one reported about the quantification of PGEs by DGT directly in WWTPs outflow effluents and this *in-situ* monitoring technique appears promising for further development in rivers. Using the S-920 resin, the environmental study provided results for Pd, Pt and Ru. The AG MP-1 resin was more efficient for the determination of Ir, Rh and Ru. Indeed, after two weeks of exposure, even if a slight preconcentration could be observed for the S-920 resins, blank values were generally too close from the values of the samplers deployed *in situ*. Moreover, in polluted environments with high concentrations of Pb or Zn resulting in spectral interferences during ICP-MS analyses, the AG MP-1 resin should be preferred to the S-920 resin due to lower adsorption of these elements. For the quantification

of Pt, both resins were efficient and provided similar results. It has also been shown that only 15 to 20% of platinum seems labile in the WWTPs outflows by using diffusion coefficients of (hydroxy)chlorocomplexes. Finally, we have demonstrated that DGT samplers allow to determine concentrations of PGEs down to pg L^{-1} range.

This paper also underlines an important issue on the choice of diffusion coefficients used to quantify platinum. For the first time, platinum-based drugs diffusion coefficients have been determined and the results show high differences for the two resins according to the drug in solution: the values range from $0.25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for carboplatin with the AG MP-1 resin to $4.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for oxaliplatin with the S-920 resin. These data are a first step toward a better understanding of such drugs behavior in the aquatic environment. Comparisons with other analytical techniques like the voltammetry or direct bioaccumulation tests on caged organisms (*e.g. Gammarus*) should be of great interest to better understand the speciation and fate of PGEs in aquatic environments.

Tous les résultats obtenus au cours de cette étude n'ont pas pu être présentés dans cet article. Les résultats les plus significatifs obtenus, notamment l'étude de terrain menée en collaboration avec la Vrije Universiteit Brussel ainsi que la détermination de coefficients de diffusion supplémentaires, sont abordés dans la section suivante.

II. Deuxième application environnementale et comparaison interlaboratoire.

II.1. Présentation des conditions générales d'étude

Cette campagne d'intercomparaison a été réalisée dans le but de confronter les résultats obtenus par les échantillonneurs passifs confectionnés au LASIRE (U-Lille) avec ceux issus du département d'Analytical Environmental and Geochemistry [Vrije Universiteit Brussel (VUB)] utilisant leurs propres DGT dont le développement est également très récent. Les protocoles de conception, d'élution des résines et les appareillages de mesure diffèrent selon nos deux laboratoires de sorte que la variabilité des résultats représente réellement la notion de reproductibilité. On peut donc considérer ce travail comme une étape métrologique pour caractériser la robustesse de ces échantillonneurs en termes de justesse et de précision. La VUB a utilisé 3 résines différentes dans le cadre de la quantification des platinoïdes par DGT :

la Purolite S-914 (résine chélatante fonctionnalisée avec de la thiourée), la Purolite S-920 (résine chélatante fonctionnalisée avec des ions thiuronium) et la MPX-317 (résine chélatante fonctionnalisée avec des oxydes de phosphine et de la thiourée). Concernant le LASIRE, les DGT à base des résines S-920 et AG MP-1 développés au laboratoire (Trommetter *et al.*, 2021) ont été utilisés. La Pr. Martine Leermakers, Marek Reichstadter et Ehab Abdulbur-Alfakhoury (VUB) se sont déplacés le 18 avril 2019 afin d'installer les DGT sur les 3 sites d'étude. Les échantillonneurs DGT des deux laboratoires étaient placés de préférence côte à côte sauf dans le cas de la Marque Rivière pour laquelle les DGT de la VUB étaient placés une vingtaine de mètres en amont de ceux du LASIRE. Des prélèvements ponctuels (1 prélèvement lors de la pose, 3 prélèvements lors de l'accumulation et 1 prélèvement lors du retrait des échantillonneurs passifs) ont été également effectués. Le retrait des échantillonneurs a été réalisé après 2 semaines d'exposition, le 2 mai 2019. Chaque laboratoire a récupéré ses échantillonneurs et a effectué les traitements nécessaires et l'analyse dans son établissement.

Les 3 sites d'étude (déversoir d'orage (DO) du lac Saint Jean, sortie du lac de Canteleu et la Marque Rivière en aval de la STEU de Villeneuve-d'Ascq) sont localisés et présentés dans le Chapitre 3 section I. Pour rappel, très peu de données sont disponibles à propos du DO du lac Saint Jean et de la sortie du lac de Canteleu. Cette étude va permettre de mieux comprendre le fonctionnement de ces deux sites et de mieux les caractériser. Quelques caractéristiques sont rappelées ici brièvement. Ces stations ont été sélectionnées du fait de leurs caractéristiques différentes et des apports provenant de diverses sources selon les sites. Les principales informations sont regroupées Tableau 26. Les valeurs du ratio Y/Gd ont été calculées pour caractériser les sites car elles permettent de déterminer l'enrichissement en gadolinium lié à la présence des eaux usées issues de STEU. D'autres techniques décrites dans le Chapitre 1 section II.2. peuvent être utilisées pour déterminer l'enrichissement en Gd en utilisant plusieurs terres rares. Cependant, seule la valeur d'Y a été quantifiée (en tant qu'interférent de Pd) au cours de cette étude. Les terres rares étant censées avoir une codistribution similaire, ce ratio a été calculé afin d'avoir un aperçu de l'impact anthropique urbain. Ce ratio est normalement situé entre 4 et 6 en se basant sur certaines références souvent retrouvées dans la littérature (SLRS-5, EUS, PAAS, NASC). Plus ce ratio est faible, plus l'eau est enrichie en complexes à base de gadolinium. Les ratios montrent logiquement que la Marque Rivière est le site le plus impacté par les eaux usées de par son emplacement en aval

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

d'une STEU. La sortie du lac de Canteleu reçoit également une part d'eaux usées dans une plus faible mesure et le lessivage de la voirie locale tandis que le déversoir d'orage (DO) du lac Saint Jean est le site le plus faiblement impacté bien qu'il semble tout de même recevoir une faible proportion d'eaux usées.

Tableau 26 : Caractéristiques générales des différents sites d'étude.

	DO lac Saint Jean	Sortie lac de Canteleu	Marque Rivière
Proximité immédiate des routes	Oui (D626-628 et E17)	Oui (D506)	Non (drainage du bassin versant)
Ratio $\frac{C_y}{C_{Gd}}$	1-4	0,2-0,4	0,06-0,10

Les données pluviométriques au cours de l'étude ont été obtenues grâce aux données météorologiques de la Métropole Européenne de Lille (MEL). Ces données sont issues de la station météorologique de Forest-sur-Marque (située dans l'enceinte de la STEU), la plus proche de nos sites d'étude, et sont représentées Figure 41.

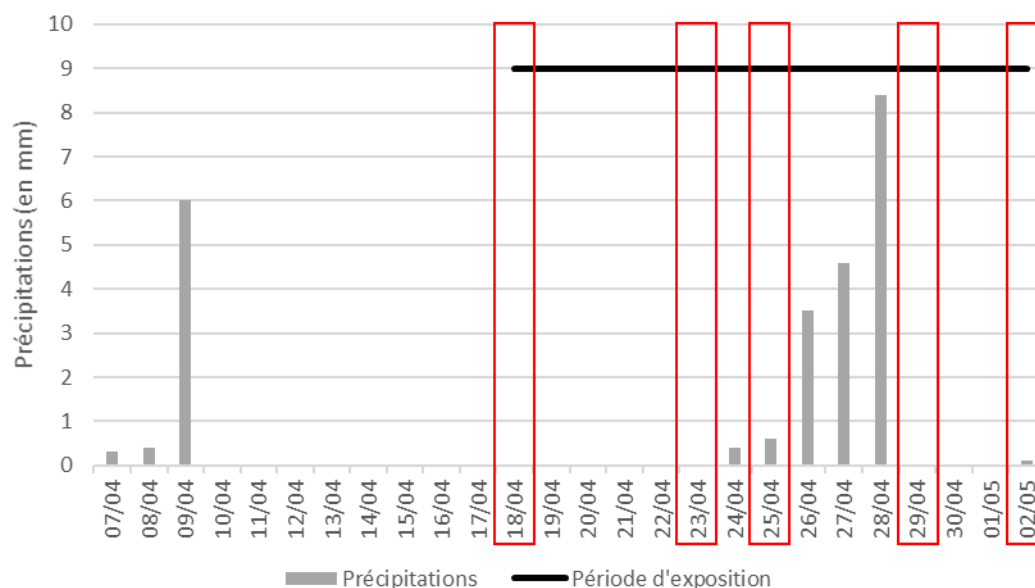


Figure 41 : Données pluviométriques de la station de Forest-sur-Marque (avril-mai 2019).

Les zones en rouge correspondent aux jours de prélèvement. La barre noire correspond à la période d'exposition des échantillonneurs DGT.

Ces données vont permettre une meilleure interprétation des résultats des prélèvements ponctuels. La première semaine d'exposition et les jours précédant l'exposition ont été

marqués par un temps très sec (13 jours sans précipitation). Les quelques jours de pluie durant le temps d'exposition correspondent majoritairement à des pluies de faibles et moyennes intensités. L'information pluviométrique est importante dans le cadre de cette étude afin de savoir si le lessivage des sols et des routes a pu contribuer à une dilution et/ou à un apport de contaminants au cours des deux semaines d'exposition (à défaut de pouvoir calculer des flux). Le DO du lac Saint Jean étant assez étroit, un apport d'eaux pluviales peut perturber assez rapidement le milieu tandis que le lac de Canteleu et la Marque Rivière ont des réservoirs ou des débits de base plus conséquents. Si l'impact de pluies faibles à moyennes ne se fait pas aussi immédiatement ressentir pour la Marque Rivière, la situation à la sortie du lac de Canteleu est différente car le point de prélèvement se trouve en face d'un DO important qui peut avoir une influence immédiate par temps de pluie. Par temps sec, le DO peut également rejeter des eaux usées car de nombreux bouchages du réseau ont lieu sur ce tronçon, ce qui a pour conséquence une mise en charge du réseau des eaux pluviales. Les eaux de pluies drainées dans le DO du lac Saint Jean peuvent contenir des platinoïdes de par le lessivage direct de routes départementales et d'une route nationale. A la sortie du lac de Canteleu, les apports proviennent : (i) des lacs en amont où une autoépuration a pu se produire par décantation et/ou absorption par la biomasse ; et (ii) d'un DO qui draine des surfaces urbaines importantes par temps de pluie. Enfin, le point de prélèvement de la Marque Rivière est éloigné des routes mais cette rivière draine cependant en amont de Forest-sur-Marque un bassin versant comprenant un réseau routier de type « semi urbain ».

II.2. Résultats des prélèvements ponctuels

Dans cette partie, les principaux résultats issus des prélèvements ponctuels pour les éléments majeurs, leurs interférents et les platinoïdes sont présentés et discutés.

II.2.1. Paramètres physicochimiques

Ces paramètres physicochimiques (pH, température, conductivité, O₂ dissous) ont été mesurés *in situ* à l'exception du carbone organique dissous (COD). Les données obtenues sont présentées Tableaux 27-29. Les températures correspondent aux températures ponctuelles. Des valeurs de température ont aussi été enregistrées toutes les 10 minutes par les capteurs

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

de température (Tinytag Aquatic 2) fixés à proximité immédiate des échantillonneurs passifs, et seront décrites ultérieurement.

Tableau 27 : Paramètres physico-chimiques pour la sortie du lac de Canteleu.

	Température (°C)	pH	Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Oxygène dissous (mg L^{-1})	COD (mgC L^{-1})
18/04	12,8	8,2	640	7,8	/
23/04	17,2	7,6	710	10,5	/
25/04	15,8	8,0	720	6,6	/
29/04	15	7,6	850	5,1	5,8
02/05	13,7	7,5	3300	2,7	6,2

/ signifie non analysé.

Tableau 28 : Paramètres physico-chimiques pour la Marque.

	Température (°C)	pH	Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Oxygène dissous (mg L^{-1})	COD (mgC L^{-1})
18/04	14,3	7,7	1230	10,6	/
23/04	16,1	7,7	1070	6,6	/
25/04	14,7	7,8	1080	6,7	/
29/04	13,5	7,6	1020	10,8	6,1
02/05	13,8	7,8	880	7,2	5,8

/ signifie non analysé.

Tableau 29 : Paramètres physico-chimiques pour le DO du lac Saint Jean.

	Température (°C)	pH	Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Oxygène dissous (mg L^{-1})	COD (mgC L^{-1})
18/04	13,8	7,7	1190	2,0	/
23/04	14,3	7,7	1220	1,4	/
25/04	13,3	7,7	1190	1,9	/
29/04	13,5	7,8	780	5,7	4,4
02/05	13,0	7,7	930	3,2	4,2

/ signifie non analysé.

La sortie du lac de Canteleu est le site présentant le plus de variabilité sur tous les paramètres. Sur les 5 prélèvements, la température a varié de 5°C et l'unité de pH de 0,7. La valeur très

élevée de conductivité du dernier prélèvement associée à la faible teneur en oxygène dissous laisse supposer des apports ponctuels du milieu lors de la mesure liés à la présence du déversoir d'orage à proximité. Concernant la Marque Rivière et le DO du lac Saint Jean, les valeurs de pH (7,6-7,8) et de conductivité sont assez similaires et constantes (1000-1200 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Les valeurs de conductivité élevées peuvent s'expliquer par un apport d'eaux usées et/ou un apport d'eaux souterraines assez riches dans la région en raison de la présence d'aquifères calcaires. On peut cependant remarquer une baisse de la conductivité le 29/04 sur le DO du lac Saint Jean probablement liée à la dilution par les eaux pluviales. La teneur en oxygène dissous est assez forte dans la Marque Rivière (entre 7 et 10 mg L^{-1}) tandis que le DO du lac Saint Jean est moins oxygéné notamment lors des trois premiers prélèvements. Lors de ces prélèvements, la présence d'un trouble (dont la nature n'a pas été caractérisée) à la surface du DO du lac Saint Jean avait été observé, sans doute lié à la présence d'eaux stagnantes par temps sec. Une légère amélioration était observable le 29 avril suite aux précipitations et à un probable renouvellement des eaux. La concentration en carbone organique dissous était assez similaire entre les 3 sites variant de 4 à 6 mgC L^{-1} . Malheureusement, aucun prélèvement n'a été effectué avant les premières pluies et l'évolution de ce paramètre en fonction de ce facteur ne peut donc pas être discuté.

II.2.2. *Eléments majeurs*

Les éléments étudiés sont Ca, K, Mg, Na, Sr et les résultats sont regroupés dans les tableaux 30-32.

Tableau 30 : Concentrations (dissous) en éléments majeurs (en mg L^{-1}) en sortie du lac de Canteleu.

	Ca	K	Mg	Na	Sr
18/04	83	6,1	8,3	57	0,43
23/04	86	6,8	8,7	58	0,45
25/04	86	6,8	8,8	59	0,45
29/04	87	6,9	9,1	59	0,46
02/05	94	7,3	9,9	64	0,52
Moyenne	87	6,8	9,0	59	0,46
RSD (%)	4,7	6,4	9,0	4,5	7,4

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

Tableau 31 : Concentrations (dissous) en éléments majeurs (en mg L⁻¹) dans la Marque.

	Ca	K	Mg	Na	Sr
18/04	145	16	17	70	0,96
23/04	144	17	16	74	0,95
25/04	143	17	16	75	0,95
29/04	115	15	13	65	0,81
02/05	131	16	15	71	0,92
Moyenne	136	16	15	71	0,92
RSD (%)	9,5	5,2	9,9	5,5	6,8

Tableau 32 : Concentrations (dissous) en éléments majeurs (en mg L⁻¹) dans le DO du lac Saint Jean.

	Ca	K	Mg	Na	Sr
18/04	163	7,7	14	87	0,86
23/04	169	7,5	15	88	0,91
25/04	145	12	15	88	0,93
29/04	88	5,0	8	48	0,51
02/05	121	6,6	11	66	0,63
Moyenne	137	7,8	13	75	0,77
RSD (%)	24	33	24	24	24

Pour les 3 premiers points de prélèvement, pratiquement aucune variation significative n'est observable hormis une augmentation de la concentration en potassium couplée à une baisse de la concentration en calcium pour le DO du lac Saint Jean. Les tendances diffèrent selon les sites d'étude à partir du prélèvement réalisé le 29 avril caractérisé par un apport conséquent d'eaux pluviales (Figure 41). Les concentrations en éléments majeurs à la sortie du lac de Canteleu augmentent d'environ 10% entre les prélèvements du 29 avril et du 2 mai. Cette augmentation pourrait être due à l'apport d'eaux pluviales différé par la présence des 5 lacs en amont (Canteleu, Quicampo, Saint Jean, Espagnol et Château) mais également aux apports du DO à proximité. Pour les deux autres sites, les tendances sont similaires mais l'intensité des modifications liées à cet événement pluvieux est différente. En effet dans ces deux cas, les prélèvements du 29 avril sont caractérisés par une diminution des concentrations

probablement induite par une dilution par des eaux pluviales. Cette dilution est de l'ordre de 10 à 20% pour la Marque Rivière et oscille entre 40 et 50% pour le DO du lac Saint Jean. Le prélèvement du 2 mai est en revanche marqué, pour ces deux sites, par une augmentation des concentrations indiquant sans doute un retour plutôt lent vers un régime d'équilibre proche de celui caractérisé au début de l'étude de terrain. Le retour à l'équilibre semble néanmoins plus rapide sur la Marque Rivière que sur le DO du lac Saint Jean.

Les systèmes étudiés sont donc impactés de façons différentes par les épisodes pluvieux. Le système le plus réactif est bien entendu le DO du lac Saint Jean qui a pour but l'évacuation rapide des eaux pluviales via un système interconnecté de tuyaux. Pour la Marque Rivière (et dans une moindre mesure pour la sortie du lac de Canteleu), le lessivage des sols et les apports par les DO sont plus diffus mais également plus dilués en raison de la taille du système aquatique récepteur.

II.2.3. Interférents des platinoïdes

Les éléments étudiés pour cette intercomparaison sont Cu, Zn, Rb, Y, Eu, Gd, Hf, Pb et Fe car ils peuvent potentiellement provoquer des biais sur les mesures pour les platinoïdes par ICP-MS comme montré précédemment dans le Chapitre 4 section I. De plus, ces éléments sont intéressants car ils permettent de déceler certaines contaminations même si leurs origines peuvent être diverses. Les résultats pour Hf et Eu ne sont pas présentés car leurs concentrations mesurées sont très faibles (environ 1 ng L^{-1}). En outre, pour Hf, certaines valeurs de blancs sont du même ordre de grandeur que les concentrations trouvées sur le terrain. Pour Eu, la concentration en baryum n'ayant pas été déterminée, les concentrations obtenues sont probablement surestimées malgré les conditions analytiques appliquées. Les valeurs des blancs pour les éléments Zn (650 ng L^{-1}) et Cu (100 ng L^{-1}) sont également non négligeables par rapport à certaines concentrations trouvées. Ceux-ci sont donc déduits et les résultats présentés correspondent aux concentrations après soustraction des valeurs des blancs (Tableaux 33-35). La source de cette pollution n'a pas été identifiée et les valeurs de Cu et Zn sont donc données à titre indicatif.

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

Tableau 33 : Concentrations (dissous) en interférents en sortie du lac de Canteleu (en ng L⁻¹).

	Cu	Zn	Rb	Y	Fe	Gd	Pb
18/04	520	2950	3950	15	67000	42	150
23/04	310	830	4120	13	68000	40	81
25/04	290	570	4260	10	39000	44	52
29/04	410	2800	4590	11	62000	48	110
02/05	290	1700	4980	17	127000	45	120
Moyenne	364	1770	4380	13	7200	44	103
RSD (%)	28	62	9,4	22	45	6,9	37

Tableau 34 : Concentrations (dissous) en interférents dans la Marque (en ng L⁻¹).

	Cu	Zn	Rb	Y	Fe	Gd	Pb
18/04	220	13400	8700	21	91000	360	110
23/04	290	12000	9900	25	120000	340	130
25/04	200	11800	10800	28	134000	330	140
29/04	460	17000	8450	24	146000	240	170
02/05	330	17800	9300	24	150000	300	120
Moyenne	300	14400	9430	24	128000	310	130
RSD (%)	35	20	10	10	19	15	17

Tableau 35 : Concentrations (dissous) en interférents dans DO du lac Saint Jean (en ng L⁻¹).

	Cu	Zn	Rb	Y	Fe	Gd	Pb
18/04	860	13000	5850	25	47000	9,3	480
23/04	630	8600	5450	18	52000	8,6	190
25/04	5870	29700	9300	46	199000	13	710
29/04	3250	39500	4400	32	80000	7,3	410
02/05	1100	8900	5150	21	133000	14	170
Moyenne	2340	19900	6030	28	102000	10	390
RSD (%)	95	70	32	39	63	28	57

Pour tous les sites, les variations des concentrations évoluent de façon sensiblement différente de celles des éléments majeurs. En sortie du lac de Canteleu, les éléments Cu, Pb, Zn et Y semblent avoir des comportements assez similaires. Si ce résultat est attendu pour Cu, Pb et Zn souvent issus d'une source commune, le résultat est plus étonnant pour Y (Cardelli *et al.*, 2017). Tous ces éléments ont des concentrations qui diminuent au cours des 3 premiers prélèvements puis voient leurs concentrations augmenter lors du prélèvement du 29 avril (apport pluvieux). Une différence s'observe toutefois pour Cu et Zn dont les concentrations baissent significativement lors du prélèvement du 2 mai (fin de l'épisode pluvieux) tandis que les concentrations en Y et Pb augmentent ou restent stables. La concentration en gadolinium est constante tandis que la concentration en Rb augmente au cours de l'étude de la même façon que les éléments majeurs étudiés préalablement.

Pour la Marque Rivière, les variations de concentrations sont plus restreintes que celles observées en sortie du lac de Canteleu. Les concentrations évoluent principalement pour le prélèvement du 29 avril (après l'épisode pluvieux le plus important) avec un apport en Cu, Zn et Pb, et une dilution des concentrations en Gd. Cette augmentation de concentrations s'explique par des apports directs liés au lessivage du bassin versant de la Marque Rivière et aux rejets de STEU car les réseaux ne sont pas complètement séparatifs. Cet apport d'eau de pluie entraîne en parallèle une baisse de Gd par simple dilution des rejets d'eaux usées urbaines.

Enfin concernant le DO du lac Saint Jean, on observe une très forte hausse des concentrations pour tous les éléments. Celle-ci s'explique probablement par le drainage d'eaux de ruissellement routier, connues pour être fortement enrichies en Zn, Cu et Pb (Cardelli *et al.*, 2017). L'augmentation en Y, Rb et Gd est probablement liée à un apport plus important de matières particulaires (Marmolejo-Rodríguez *et al.*, 2007). Cela peut être également à l'origine de l'augmentation des concentrations en Fe présent dans de nombreux colloïdes et particules inorganiques (Pourret *et al.*, 2010). L'effet de dilution est observable dès le 25 avril sauf pour le zinc dont la concentration continue à augmenter. Le 2 mai, on retrouve des concentrations proches de celles quantifiées avant l'épisode pluvieux. Seule la concentration en Gd continue à augmenter. Celle-ci n'étant pas corrélée à une augmentation des concentrations en Y, un rejet d'eaux usées pourrait être à l'origine de cette hausse. Au vu de ces résultats, il semble que les premières pluies provoquent un effet de « chasse » dans le réseau entraînant

rapidement les contaminants sous forme dissoute et particulaire. A cela s'ajoute des mélanges d'eaux usées et pluviales lors de la charge et/ou de points de bouchage du réseau séparatif.

Les conclusions pour les interférents sont pratiquement similaires à celles des éléments majeurs. Le DO du lac Saint Jean est le plus sensible aux épisodes pluvieux de par son rôle d'évacuation rapide des eaux pluviales. Son retour à l'équilibre est également assez rapide après la fin des événements pluvieux. La sortie du lac de Canteleu et la Marque connaissent également des modifications mais plus modérées.

Finalement, le site le plus problématique en termes d'interférents pour les DGT, pourrait être le DO du lac Saint Jean suivi de la Marque Rivière puis de la sortie du lac de Canteleu. Zn, Pb et Cu sont les principaux interférents car ils peuvent être accumulés dans les DGT comprenant une résine S-920. Par ailleurs, les fortes concentrations en Sr dans la Marque et le DO du lac Saint Jean sont aussi problématiques.

II.2.4. Platinoïdes dans les prélèvements ponctuels

Les éléments analysés dans les échantillons ponctuels sont Rh, Pd et Pt. Ru et Ir ne sont pas présentés car leurs concentrations sont inférieures à $0,1 \text{ ng L}^{-1}$ pour tous les échantillons. Bien que les LOQ soient inférieures (souvent aux alentours de $10\text{-}20 \text{ pg L}^{-1}$), cette valeur a été choisie arbitrairement du fait du faible recul sur la contribution des interférents à de si faibles valeurs. L'intensité du signal ICP-MS pour les blancs est suffisamment faible pour ne pas être prise en compte (du même ordre de grandeur que le blanc de la gamme d'étalonnage). Les résultats sont présentés Tableaux 36-38. Au cours de cette étude, le platine a uniquement pu être quantifié par prélèvement ponctuel dans les eaux de la Marque Rivière. Ce dernier provient sans doute de résidus médicamenteux (Kümmerer *et al.*, 1999 ; Lenz *et al.*, 2005). En effet, lors de prélèvements ultérieurs, des concentrations de l'ordre de 3 ng L^{-1} ont été retrouvées dans la STEU de Forest-sur-Marque. La concentration en Hf étant de l'ordre de quelques ng L^{-1} , une telle concentration en Pt ne peut pas être expliquée par la présence de cet interférent. La diminution observée pour les concentrations en gadolinium par dilution (voir Tableau 35) ne se retrouve pas forcément avec le platine peut-être à cause d'apport de particules de platine issues de pots catalytiques.

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

Tableau 36 : Concentrations (dissous) en platinoïdes en sortie du lac de Canteleu (en ng L⁻¹).

	Rh	Pd	Pt
18/04	0,38	0,82	<0,73
23/04	0,38	<0,55	<0,73
25/04	0,39	0,66	<0,73
29/04	0,37	1,02	<0,51
02/05	0,37	1,00	<0,51

Pour Pt, la valeur donnée est celle de la LOQ. Pour Pd, la valeur donnée est celle de la LOD.

Tableau 37 : Concentrations (dissous) en platinoïdes de la Marque (en ng L⁻¹).

	Rh	Pd	Pt
18/04	0,71	1,04	0,94
23/04	0,69	0,65	1,11
25/04	0,70	0,89	1,23
29/04	0,60	1,20	1,06
02/05	0,69	1,24	1,10

Tableau 38 : Concentrations (dissous) en platinoïdes dans le DO du lac Saint Jean (en ng L⁻¹).

	Rh	Pd	Pt
18/04	0,56	1,00	<0,73
23/04	0,69	0,95	<0,73
25/04	0,86	2,97	<0,73
29/04	0,38	0,85	<0,51
02/05	0,45	1,00	<0,51

Pour Pt, la valeur donnée est celle de la LOQ.

Pour le rhodium et le palladium, des concentrations supérieures aux limites de quantification ont pu être mesurées par ICP-MS. Cependant, ces concentrations apparaissent relativement élevées en comparaison à celles observables pour le platine, bien que ce métal soit en déclin dans la confection de pots catalytiques pour les voitures (Omrani *et al.*, 2020). De fortes concentrations en Sr ont été mises en évidence au cours de l'étude. Or, il a été démontré précédemment (Chapitre 4 section I. et Chapitre 5 section I.) que cet élément est le principal interférent pour le rhodium (notamment en raison des faibles concentrations en plomb

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

observées dans les différents sites d'étude). Une grande partie des concentrations en Rh déterminées ponctuellement est biaisée par des interférences analytiques (corrélations de 0,95 entre les concentrations en Rh et Sr sur les 15 prélèvements). Un tableau récapitulatif prenant en compte les corrections liées à l'interférence en Sr a été réalisé (Tableau 39).

Tableau 39 : Concentrations en Rh et en Pd (ng L^{-1}) après corrections mathématiques (Tableaux 30-32 + IECs Tableau A3.4 en Annexe 3).

	Sortie du lac de Canteleu		Marque		DO du lac Saint Jean	
	Rh*	Pd*	Rh*	Pd*	Rh*	Pd*
18/04	0,07	0,43	0,01	0,18	-0,07	0,23
23/04	0,05	0,14	0,00	-0,20	0,02	0,14
25/04	0,07	0,26	0,01	0,05	0,18	2,1
29/04	0,03	0,61	0,00	0,48	0,01	0,40
02/05	-0,01	0,54	0,02	0,42	-0,01	0,44

Les cases grisées correspondent aux valeurs négatives ou nulles après correction.

En appliquant les corrections liées aux interférences, on observe que les concentrations sont bien moindres contrairement à celles déterminées directement par ICP-MS. Ces valeurs sont même, pour la plupart, inférieures à la valeur de la LOD du Pd ($0,55 \text{ ng L}^{-1}$) et de la LOD de Rh ($0,06 \text{ ng L}^{-1}$). Ces valeurs sont donc difficilement exploitables. Pour le DO du lac Saint Jean, on note toutefois des valeurs assez élevées pour le prélèvement du 25 avril : 2 ng L^{-1} pour Pd et $0,18 \text{ ng L}^{-1}$ pour Rh. De telles concentrations pourraient provenir du lessivage des routes déjà mis en évidence par les éléments traces métalliques. Cette hypothèse semble la plus probable compte tenue de la légère augmentation des concentrations en rhodium et en platine (observable *via* le nombre de coups par seconde). Le palladium est connu pour être actuellement le métal le plus utilisé pour la confection des pots catalytiques (Omrani *et al.*, 2020). L'augmentation plus marquée de sa concentration semble corroborer les quelques études de la littérature sur le sujet (Whiteley et Murray, 2005).

On peut également noter que les corrections appliquées conduisent parfois à des concentrations négatives non pertinentes. Le palladium semble néanmoins présent de façon plus abondante que le rhodium suite à l'application de cette correction mathématique.

En résumé, la Marque Rivière est un site d'étude intéressant en raison de la présence non-négligeable de platine probablement issu de résidus médicamenteux. Les deux autres sites

d'étude sont complémentaires car ils ont des régimes hydrologiques, des concentrations en interférents et de potentiels apports de platinoïdes (liés au trafic routier) différents. Cependant, l'utilisation d'un ICP-MS à des fins de quantification directe avec corrections mathématiques ne permet pas d'obtenir des résultats fiables. C'est pourquoi il a été décidé de déployer au cours d'une étude d'intercomparaison avec la VUB, des échantillonneurs passifs de type DGT pour notamment gagner en sensibilité et limiter les interférences.

II.3. Résultats obtenus avec les échantillonneurs DGT

II.3.1. Absorption des espèces interférentes pour les deux résines (AG MP-1 et S-920).

Les résultats concernant les interférents sont présentés Tableaux 40 & 41. Les concentrations indiquées correspondent aux concentrations mesurées dans les éluats et tiennent compte des dilutions associées à chaque résine.

Au vu de ces résultats, les concentrations en Cu, Rb, Eu et Gd, dans les éluats, sont similaires quelle que soit la résine utilisée. On note une concentration très légèrement plus importante d'Y et de Sr dans l'AG MP-1 avec respectivement 70% et 40-60% en plus. A l'inverse, les valeurs en Pb et surtout de Zn sont plus élevées dans la S-920 (respectivement 100-200% et 70-650% en plus selon les sites), confirmant les résultats sur l'étude des interférences (Chapitre 5 section I.3.3.). On peut cependant noter que les concentrations en Pb sont bien plus faibles que celles accumulées lors de l'étude menée dans les rejets de STEU. Le plomb est donc dans cette étude beaucoup moins problématique que le Sr qui reste le principal interférent dans les éluats des DGT. Son IEC du fait de l'utilisation de la cellule ORS reste cependant très faible ($0,012 \text{ ng L}^{-1}$ au maximum sur Rh) mais sera quand même déduite des valeurs mesurées.

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

Tableau 40 : Concentrations en interférents accumulés ($n = 5$) dans la résine AG-MP 1 en ng L^{-1} (DL 10).

	Cu	Zn	Rb	Y	Eu	Gd	Pb	Sr
Blanc	300	4750	44	17	0,5	1,5	37	4800
Sortie du lac de Canteleu	1250	3600	110	21	1,7	5,2	37	14000
Marque Rivière	1250	6400	100	27	0,7	10	57	16000
DO du lac Saint Jean	2500	4300	120	52	1,3	7,3	125	14000

Tableau 41 : Concentrations en interférents accumulés ($n = 5$) dans la résine S-920 en ng L^{-1} (DL 20).

	Cu	Zn	Rb	Y	Eu	Gd	Pb	Sr
Blanc	330	2200	27	4,6	0,0	0,6	52	4300
Sortie du lac de Canteleu	1050	6400	63	12	0,4	4,6	90	9950
Marque Rivière	1100	37000	58	19	0,4	17	180	10000
DO du lac Saint Jean	1950	33000	83	31	0,8	4,0	230	10000

Les blancs correspondent à des échantillonneurs DGT apportés sur le terrain et traités de façon similaire à ceux exposés sur le terrain (même élution, même acide, même dilution, etc.). Afin de vérifier l'impact de ces niveaux d'interférences dans les gels résines sur la quantification des platinoïdes, des solutions ont été réalisées en ajoutant la quantité maximale d'interférents retrouvées dans les échantillons. Ces solutions contenaient soit un seul interférent afin de quantifier les effets individuels, soit le mélange de tous les interférents. Gd, Eu et Y n'ont pas été testés, leurs concentrations étant suffisamment faibles pour écarter toutes interférences (à de tels niveaux d'interférents, aucun effet n'a été observé sur la quantification des platinoïdes). Aucun effet des interférences à de telles concentrations n'a été mise en évidence par quantification *via* ICP-MS.

II.3.2. Concentrations en platinoïdes déterminées par échantillonneurs DGT

Les concentrations déterminées pour chaque élément au cours de l'étude sont récapitulées Tableau 42. Les concentrations ont été calculées à partir de l'équation 15 avec les coefficients de diffusion du Table 21 corrigés en fonction de la température des sites lors de l'étude. Les résultats détaillés par ICP-MS pour chaque site sont disponibles en Annexe 3, Tableau A3.8. On remarque tout d'abord que les concentrations en rhodium ont pu être déterminées avec la S-920 contrairement à la partie précédente. Cette détermination s'explique par des valeurs de blanc de la résine S-920 en rhodium plus faibles que celles observées lors de l'étude sur les STEU.

Tableau 42 : Concentration finales des platinoïdes obtenues à l'aide des échantillonneurs DGT en ng L^{-1} .

		Rh	Pd	Pt
Sortie du lac de Canteleu	AG MP-1	0,005± 0,001	/	<i>0,04 ± 0,03</i>
	S-920	<i>0,007± 0,005</i>	<i>0,16 ± 0,09</i>	0,15 ± 0,04
Marque Rivière	AG MP-1	<i>0,003 ± 0,002</i>	/	0,15 ± 0,03
	S-920	0,010± 0,003	<i>0,10 ± 0,05</i>	0,31 ± 0,05
DO du lac Saint Jean	AG MP-1	0,0032± 0,0008	/	<i>0,02± 0,01</i>
	S-920	0,005± 0,001	0,23 ± 0,05	0,17 ± 0,05

/ signifie non analysé. L'incertitude correspond à l'écart type des différentes répliques ($n = 5$). Les valeurs en italiques possèdent une forte incertitude (50% de la moyenne ou plus).

Il apparait également que les concentrations obtenues avec les DGT à base de S-920 sont généralement plus importantes qu'avec l'AG MP-1. Cette tendance pourrait s'expliquer par les mécanismes d'adsorption des différentes résines explicités dans le Chapitre 5 section I.3.1.2. La résine AG MP-1 permet en effet d'accumuler uniquement les espèces labiles anioniques tandis que la résine S-920 est capable d'adsorber les espèces labiles quelle que soit leur spéciation. Les valeurs présentées restent cependant indicatives au vu des fortes incertitudes parfois observées (en italique Tableau 42). Un autre point intéressant à souligner par comparaison avec l'étude réalisée dans les STEU concerne les valeurs en platine obtenue entre les deux résines. En effet, on remarque ici des concentrations différentes entre les deux résines (avril) en comparaison de l'étude de juillet pour laquelle les concentrations étaient

similaires. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer de tels comportements : (i) le temps de séjour des eaux dans les STEU est plus grand en raison d'un débit plus faible en entrée en juillet (temps sec). Les médicaments ont donc le temps de se dégrader de façon plus importante entre l'entrée et la sortie de STEU. Les produits de dégradation formés étant principalement anioniques (probablement sous forme de complexes carbonatés), des taux d'adsorption similaires sur les deux résines sont favorisés ; (ii) la température plus élevée des eaux lors de l'étude réalisée sur les STEU (juillet) a permis une dégradation plus rapide des différents médicaments ; (iii) l'étude sur la Marque Rivière a été réalisée à une centaine de mètres en aval du rejet. Une modification de la spéciation du platine (association avec des espèces inorganiques ou organiques présentes dans la rivière par exemple) ou la présence de Pt sous forme nanoparticulaire pourraient conduire à une adsorption différente par les deux résines.

Par ailleurs, les résultats semblent assez cohérents avec les caractéristiques des sites (voir Tableau 26). La Marque Rivière est le site sur lequel on retrouve le plus de platine en raison de la proximité de la STEU de Forest-sur-Marque. Le site sur lequel on retrouve le plus de palladium correspond au DO du lac Saint Jean, à proximité de routes départementales et d'une route nationale. Ainsi, par temps de pluie une quantité non négligeable de platinoïdes peut être acheminée jusqu'à ce chenal et entraîner une hausse des concentrations de ces éléments. Cela confirme également les observations faites lors du prélèvement du 25 avril pour lequel une forte hausse des concentrations avait été observée pour tous les platinoïdes. Enfin, la sortie du lac de Canteleu semble être un cas intermédiaire des deux autres sites avec un apport d'eaux usées issues de STEU et d'eaux de lessivage des routes.

On peut remarquer que la concentration en platine déterminée grâce à l'AG MP-1 semble plus faible dans le DO du lac Saint Jean qu'à la sortie du lac de Canteleu alors que la concentration en platine déterminé par la S-920 y est légèrement supérieure ou équivalente. Il faut toutefois noter que les incertitudes restent assez élevées et l'expérience devrait sans doute être réalisée sur une durée d'accumulation plus longue ou lors de saisons plus chaudes (pour augmenter la diffusion des espèces). Néanmoins, l'une des explications pourrait être que le platine serait principalement sous forme d'oxydes ou de particules métalliques (voire de nanoparticules) dans le DO du lac Saint Jean (Melber *et al.*, 2002 ; Folens *et al.*, 2018 ; Omrani, 2019). Ces particules, non chargées ou chargées positivement, ne s'accumuleraient donc pas

dans l'AG MP-1 qui est une résine échangeuse d'anion. Les résidus médicamenteux seraient quant à eux adsorbés en proportion plus importante. On peut cependant remarquer que la labilité du platine dans la Marque et dans les STEU lors des deux études semblent assez similaires (de 15 à 30% lors de cette étude vs 20% dans le cadre de l'étude des deux STEU).

Enfin les résultats obtenus avec la résine S-920 peuvent être comparés avec ceux obtenus par la Vrije Universiteit Brussel. Le comparatif des modes opératoires, des coefficients de diffusion utilisés et des concentrations trouvées est présenté Tableau 43. Seuls les résultats concernant la S-920 seront discutés au cours de cette partie. La VUB a également partagé ses résultats pour les deux autres résines utilisées au cours de la campagne. Généralement les concentrations trouvées en platine étaient similaires entre les 3 résines. Les concentrations en palladium étaient légèrement plus variables selon les résines (concentrations les plus fortes pour la MPX-317 et les plus faibles pour la S-914). Enfin, les concentrations en rhodium étaient très variables selon les résines employées (la S-920 conduisant aux concentrations les plus faibles et la MPX-317 aux concentrations les plus fortes).

Les concentrations en platine sont du même ordre de grandeur entre les deux laboratoires. En revanche, quelques disparités sont observables pour le palladium et le rhodium avec une différence atteignant parfois un facteur supérieur à 10. La différence entre les coefficients de diffusion ne peut pas expliquer de tels écarts. Les pistes les plus probables pour expliquer de telles différences sont : (i) des aléas de manipulation (problème d'élution, blanc trop important, gamme d'étalonnage) ; (ii) une interférence non totalement résolue liée à la technique d'analyse employée avec notamment la réduction de l'interférence induite par le $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ possible avec la cellule ORS mais pas en mode HR. Il est de ce fait difficile d'estimer avec ces résultats et les concentrations totales corrigées (Tableau 39) la labilité du rhodium et du palladium dans l'environnement.

Ces résultats restent toutefois intéressants au vu des très faibles concentrations obtenues sur les différents sites d'étude. Une intercomparaison plus poussée pourrait être envisagée entre les deux laboratoires. Parmi les pistes proposées afin d'obtenir des résultats robustes, il est possible d'envisager : (i) un plus grand nombre d'échantillons ; (ii) l'application des 2 méthodes d'élution dans chaque laboratoire ; (iii) l'échange de quelques DGT pour analyser l'effet des différents protocoles de confection de chaque laboratoire ; (iv) réalisation de la quantification des platinoïdes sur l'un des appareils de mesure au cours d'une même session ;

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

et (v) une étude sur un site plus enrichi en palladium et rhodium comme un lac de rétention d'eaux autoroutières pour avoir des concentrations plus facilement quantifiables et comparables.

Tableau 43 : Comparatif des protocoles employés, des coefficients de diffusion utilisés et des concentrations calculées entre les laboratoires.

	Université de Lille/LASIRE	VUB/Analytical-environmental and geo-chemistry
Appareil de mesure	ICP-QMS (cellule de collision)	ICP-HR-MS
Elution	Mélange thiourée/HCl Elution à 60°C sur 48H	Eau régale Attaque à 70°C sur 24H
Dilution nécessaire	20	10
Interférents les plus problématiques	Sr/Pb	Sr/Cu
Etape supplémentaire	Aucune	Trempage des résines dans de l'eau MQ
Epaisseur du gel diffusif + filtre	0,062cm	0,092cm
$D_{Pt\ 25^{\circ}C} (*10^{-6}\ cm\ s^{-1})$	5,9	4,99
$D_{Rh\ 25^{\circ}C} (*10^{-6}\ cm\ s^{-1})$	3,7	3,30
$D_{Pd\ 25^{\circ}C} (*10^{-6}\ cm\ s^{-1})$	5,4	4,20
C Pt (ng L ⁻¹)	0,15-0,31	0,22-0,56
C Rh (ng L ⁻¹)	0,003-0,010	0,050-0,071
C Pd (ng L ⁻¹)	0,10-0,23	0,35-1,20

II.4. Tests complémentaires pour la détermination des coefficients de diffusion.

En complément des tests présentés dans Trommetter *et al.* (2021), d'autres tests (parfois présentés dans la partie en annexe de l'article) ont été réalisés. Le parti pris au cours de cette thèse a été d'utiliser les coefficients des espèces les plus labiles afin de réaliser les calculs de

concentration. En effet, la spéciation des platinoïdes étant pour le moment encore difficilement estimable, imposer le coefficient de diffusion d'une espèce peu labile apparaît dangereux car cela pourrait conduire à des surestimations. Ainsi, les concentrations obtenues par DGT ne peuvent pas en théorie être supérieures à celles obtenues ponctuellement (sauf dans le cas d'une évolution temporelle très variable des concentrations). La détermination des coefficients de diffusion dans des eaux naturelles, des solutions « vieilles » durant 60 heures et dans des solutions contenant $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de platinoïdes (au lieu des 50 ng L^{-1} utilisés habituellement lors de cette thèse) a été effectuée afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur les coefficients de diffusion.

II.4.1. Détermination de coefficients de diffusion alternatifs pour les platinoïdes

Le premier test complémentaire a été réalisé dans une solution contenant une concentration plus importante en platinoïdes (conditions Chapitre 3, Tableau 7) afin de voir si la concentration avait une influence sur le coefficient de diffusion. Normalement, ce dernier est supposé être indépendant de ce facteur. La solution a été préparée la veille. Les différents coefficients de diffusion obtenus sont regroupés Tableau 44.

Tableau 44 : Valeurs des coefficients de diffusion dans une solution à $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Elément	AG MP-1	S-920
Ir	$5,0 \pm 0,4$ (-17%)	/
Pd	/	$3,1 \pm 0,4$ (-42%)
Pt	$3,8 \pm 0,5$ (-20%)	$5,5 \pm 0,5$ (-9%)
Rh	$4,4 \pm 0,4$ (-19%)	$3,3 \pm 0,6$ (-9%)
Ru	$1,2 \pm 0,2$ (-72%)	$1,1 \pm 0,4$ (-67%)

Les pourcentages entre parenthèses indiquent la baisse par rapport aux coefficients du Table 21. / signifie non analysé.

Les résultats obtenus sont globalement compatibles avec ceux présentés pour des concentrations de 50 ng L^{-1} dans des matrices $\text{NaNO}_3/\text{NaHCO}_3$ ou déterminés dans l'eau minérale Saint Amand® validant l'influence mineure de la concentration pour Ir, Pd, Pt et Rh. En revanche pour Ru, les coefficients de diffusion diminuent fortement pour les 2 résines lorsque l'on utilise des solutions à $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Les capacités d'adsorption ayant été testées uniquement sur des solutions dopées à 50 ng L^{-1} , il est possible que l'absorption du Ru soit moins efficace sur la résine à plus forte concentration. Il est également à noter que la concentration dans la solution en ruthénium a diminué au cours du temps (passant de $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ à 700 ng L^{-1} en 72 heures) mais cette perte a été prise en compte dans les calculs. Cette baisse peut donc être attribuée à : (i) une adsorption moins efficace de la résine ; (ii) une élution moins efficace pour de fortes concentrations en Ru ; et/ou (iii) une spéciation différente de Ru à concentration plus élevée traduisant la présence d'une autre espèce ruthéniée diffusant plus lentement au sein du gel diffusif. Des expériences complémentaires devraient être effectuées afin de comprendre le comportement différent de cet élément à plus forte concentration. Cette expérience met également en évidence l'importance de travailler à des concentrations « environnementales », c'est-à-dire proches de celles que l'on rencontre dans les milieux aquatiques étudiés.

II.4.2. Vieillessement de différentes solutions dans une matrice $\text{NaNO}_3/\text{NaHCO}_3$

L'un des autres paramètres étudiés durant cette thèse a été l'influence du vieillissement d'une solution de platinoïdes durant 60 h. Pour les deux résines, l'expérience a été réalisée en duplicat. Les résultats obtenus sont présentés Tableau 45.

Les éléments Pd, Pt, Rh et Ru après vieillissement des solutions présentent tous des coefficients de diffusion plus faibles que ceux déterminés à partir d'une solution fraîchement préparée. Le gel d'agarose peut former des liaisons hydrogènes avec certaines espèces chimiques (Schiller *et al.*, 2020). La diminution des coefficients de diffusion pourrait donc être induite par le remplacement de certains ligands chloro par des ligands aqua ou hydroxo ralentissant la diffusion à travers le gel. Cette explication pourrait expliquer pourquoi Ir possède le plus fort coefficient de diffusion (élément le moins impacté par l'aquation) et

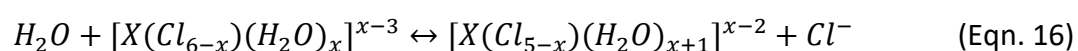
pourquoi Ru et Rh ont des coefficients quasiment identiques (constantes cinétiques d'aquation du même ordre de grandeur) (Viljoen, 2003).

Tableau 45 : Valeurs des coefficients de diffusion dans une solution vieillie 60 heures (50 ng L⁻¹).

Elément	AG MP-1	S-920
Ir	4,9 ± 0,3 (-18%)	/
Pd	/	3,3 ± 1,1 (-39%)
Pt	2,7 ± 0,4 (-44%)	3,6 ± 0,2 (-39%)
Rh	3,7 ± 0,4 (-32%)	2,2 ± 0,2 (-40%)
Ru	3,4 ± 0,4 (-21%)	2,4 ± 0,3 (-30%)

Les pourcentages entre parenthèses indiquent la baisse par rapport aux coefficients du Table 21. / signifie non analysé.

Concernant l'AG MP-1, l'iridium semble encore être l'élément le moins impacté par les changements de spéciation probablement en raison des cinétiques réactionnelles plus faibles d'aquation (se produisant pour tous les platinoïdes). Cette réaction implique le remplacement d'un ligand chlorure par un ligand H₂O selon la réaction suivante (Equation 16) :



Où X représente ici Ir(III), Rh(III) ou Ru(III), ces éléments étant présents majoritairement sous forme de complexes hexachlorés initialement dans le standard (3 mol L⁻¹ HCl) en équilibre avec d'autres complexes chlorohydroxylés (Cobelo-García, 2013). Des réactions analogues peuvent se produire pour les autres platinoïdes. La dilution du standard entraîne une diminution de la concentration en ions chlorures déplaçant ainsi l'équilibre et le remplacement de nouveaux ligands chlorures par des ligands H₂O. Outre ces réactions d'aquation, il a été mis en évidence dans le Chapitre 2 que les complexes anticancéreux pouvaient également être sujets à des changements de spéciation, notamment le remplacement d'un ligand chlorure par un ligand carbonate. Cependant, même à pH 8,5 pour

lequel les ions carbonates sont minoritaires par rapport aux ions hydrogénocarbonates, une telle réaction reste envisageable.

II.4.3. Eaux naturelles dopées en platinoïdes

En marge de cette étude, des eaux issues des différents sites d'étude ont été prélevées. Les coefficients de diffusion des platinoïdes ont pu être déterminés à partir de ces eaux naturelles préalablement filtrées par dépression (polyethersulfone – porosité 0,45 μ m) et dopées à 50 ng L⁻¹ de platinoïdes. L'expérience a été réalisée une seule fois pour chaque résine et chaque eau. Les solutions ont été homogénéisées durant un week-end (environ 60h). Les résultats obtenus sont répertoriés Tableau 46.

En conclusion, les échantillonneurs passifs DGT apparaissent comme des outils pertinents afin de quantifier les platinoïdes dans l'environnement. Leur utilisation a permis de mettre en évidence la présence d'un biais analytique important lors de la quantification directe des platinoïdes en dépit des méthodes d'analyse par IPC-QMS développées pour limiter l'impact des interférences sur leur quantification. Les deux études menées *in situ* ont permis de démontrer la présence de quelques pg L⁻¹ de Rh, Ir et Ru dans les eaux. Le palladium est présent en quantité plus importante, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de pg L⁻¹, notamment lors de la présence de routes à proximité. Le lessivage des sols par temps de pluie peut donc engendrer un apport ponctuellement quantifiable de Pd. Selon les différents sites d'étude, la concentration en platine varie de quelques centaines de pg L⁻¹ au ng L⁻¹. Sa quantification est la plus aisée de façon ponctuelle en raison de l'absence d'interférences significatives (Hf est présent à des concentrations proches du ng L⁻¹ dans les eaux douces de surface selon la base de données FOREGS). Les échantillonneurs DGT permettent donc de donner une indication sur sa spéciation et sa labilité par rapport aux concentrations totales trouvées dans les eaux de rivières. Cependant, la méthode DGT est très dépendante du choix des coefficients de diffusion utilisés. Hormis l'iridium, qui demeure peu dépendant des différentes conditions d'étude, les autres platinoïdes présentent des coefficients de diffusion qui peuvent amplement varier selon les conditions mises en place (spéciation initiale des platinoïdes, complexation *via* des colloïdes, processus d'aquation ou d'échange de ligands comme des carbonates). Compte tenu de la difficulté à prévoir la

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

spéciation de ces éléments dans l'environnement, les coefficients de diffusion utilisés pour les études *in situ* correspondent à ceux obtenus dans des solutions fraîchement préparées.

Tableau 46 : Coefficients de diffusion des eaux naturelles dopées à 50 ng L⁻¹.

	Elément	AG MP-1	S-920
Sortie du lac de Canteleu	Ir	4,2 ± 0,3 (-30%)	/
	Pd	/	2,5 ± 0,2 (-54%)
	Pt	1,2 ± 0,4 (-75%)	2,3 ± 0,2 (-61%)
	Rh	2,3 ± 0,6 (-58%)	1,8 ± 2 (-52%)
	Ru	2,6 ± 0,6 (-40%)	1,8 ± 0,8 (-47%)
Marque Rivière	Ir	4,2 ± 1 (-30%)	/
	Pd	/	3,8 ± 0,5 (-30%)
	Pt	1,3 ± 0,5 (-73%)	2,8 ± 0,7 (-53%)
	Rh	2,6 ± 0,5 (-52%)	1,7 ± 0,7 (-54%)
	Ru	3 ± 0,8 (-31%)	2,2 ± 0,4 (-35%)
DO du lac Saint Jean	Ir	5 ± 1,1 (-17%)	/
	Pd	/	4,2 ± 0,8 (-23%)
	Pt	1,4 ± 0,4 (-71%)	2,7 ± 0,5 (-55%)
	Rh	1,4 ± 0,2 (-74%)	1,3 ± 0,7 (-65%)
	Ru	1,6 ± 0,2 (-63%)	1,2 ± 0,4 (-65%)

Les pourcentages entre parenthèses indiquent la baisse par rapport aux coefficients du Table 21.
/ signifie non analysé.

Dans cette expérience, en plus de l'effet de vieillissement, de possibles effets d'adsorption sur des colloïdes organiques ou inorganiques peuvent avoir lieu ainsi que la formation de nouveaux complexes organiques et inorganiques en raison de l'utilisation d'une matrice plus complexe que celle étudiée habituellement. Il est une nouvelle fois l'élément le moins impacté par les conditions expérimentales avec des coefficients de diffusion assez proches de ceux obtenus lors de l'expérience de vieillissement ou dans une matrice de type eau minérale. Concernant le palladium, les coefficients de diffusion sont également assez semblables à ces deux autres expériences même si une forte variabilité est observée entre les différents sites. Cependant, nous avons vu précédemment que l'écart type des coefficients de diffusion du palladium est assez important même lorsqu'une expérience est réalisée plusieurs fois dans les mêmes conditions (Tableau 22). Ainsi, il est difficile de se prononcer sur les causes d'un tel écart entre les trois eaux étudiées. Concernant Pt, Rh et Ru, la tendance est similaire pour ces éléments : les valeurs des coefficients de diffusion trouvées avec les deux résines dans les eaux naturelles sont bien plus faibles que celles déterminées dans une solution modèle « fraîche » et même inférieures à celles obtenues après le vieillissement d'une solution de platinoïdes. Cela indique probablement des processus de complexation ou de changement de spéciation de ces espèces dans des eaux chargées en matières et ligands organiques, inorganiques et en colloïdes. Par ailleurs, même si pour le platine les coefficients de diffusion obtenus sont assez similaires pour les trois sites d'étude, le comportement de Rh et Ru apparaît légèrement différent entre les sites. Ces deux éléments ont des constantes d'aquation du même ordre de grandeur. Les coefficients de diffusion obtenus sont du même ordre de grandeur, quelle que soit la résine, pour la Marque Rivière et pour la sortie du lac de Canteleu. En revanche, les coefficients de diffusion pour Ru et Rh sont plus faibles pour le DO du lac Saint Jean. Au cours de l'expérience, les valeurs de pH des 3 sites varient de 7,5 à 8 ; 7,8 à 8,1 et 8,1 à 8,5 pour respectivement la Marque Rivière, la sortie du lac de Canteleu et le DO du lac Saint Jean. Le pH pourrait donc être l'un des facteurs expliquant les différences observées avec la résine AG MP-1 pour les coefficients de diffusion de Rh et Ru même si d'autres facteurs jouent certainement un rôle dans cette baisse significative des coefficients de diffusion et que les incertitudes restent fortes. Avec la résine S-920, la même tendance est observée mais les incertitudes sont trop élevées pour conclure.

En conclusion, les échantillonneurs passifs DGT apparaissent comme des outils pertinents afin de quantifier les platinoïdes dans l'environnement. Leur utilisation a permis de mettre en évidence la présence d'un biais analytique important lors de la quantification directe des platinoïdes en dépit des méthodes d'analyse par IPC-QMS développées pour limiter l'impact des interférences sur leur quantification. Les deux études menées *in situ* ont permis de démontrer la présence de quelques pg L^{-1} de Rh, Ir, Ru dans les eaux. Le palladium est présent en quantité plus importante de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de pg L^{-1} notamment lors de la présence de routes à proximité. Le lessivage des sols par temps de pluie peut donc engendrer un apport ponctuellement quantifiable de Pd. Selon les différents sites d'étude, la concentration en platine varie de quelques centaines de pg L^{-1} au ng L^{-1} . Sa quantification est la plus aisée de façon ponctuelle en raison de l'absence d'interférences significatives (Hf à des concentrations proches du ng L^{-1} dans les eaux douces de surface selon la base de données FOREGS). Les échantillonneurs DGT permettent donc de donner une indication sur sa spéciation et sa labilité par rapport aux concentrations totales trouvées dans les eaux de rivières. Cependant, la méthode DGT est très dépendante du choix des coefficients de diffusion utilisés. Hormis l'iridium qui demeure peu dépendant des différentes conditions d'étude, les autres platinoïdes présentent des coefficients de diffusion qui peuvent amplement varier selon les conditions mises en place (spéciation initiale des platinoïdes, complexation *via* des colloïdes, processus d'aquation ou d'échange de ligands comme des carbonates). Compte tenu de la difficulté de prévoir la spéciation de ces éléments dans l'environnement, les coefficients de diffusion utilisés pour les études *in situ* correspondent à ceux obtenus dans des solutions fraîchement préparées. Ces coefficients correspondent à ceux des espèces les plus labiles et permettent de « minimiser » la labilité obtenue dans les environnements urbains. Par ailleurs, un problème supplémentaire se pose pour la spéciation du platine avec la présence de complexes médicamenteux dans l'environnement liée aux traitements de certains cancers. Ces complexes à base de platine représentent des métabolites supplémentaires pouvant avoir des comportements de diffusion et d'adsorption différents selon les résines utilisées. Cependant, l'utilisation de tels médicaments rend aisée la quantification du platine grâce à leur concentration proche du ng L^{-1} . Le platine pourrait donc devenir un nouveau traceur inorganique intéressant dans le cadre du suivi d'eaux usées traitées ou non traitées sans avoir à effectuer une éventuelle préconcentration. Son utilisation couplée à l'utilisation d'autres traceurs couramment utilisés pour l'étude de STEU (Gd,

Chapitre 5. DGT spécifiques aux éléments du groupe du platine : développement en laboratoire et applications environnementales

conductivité, B, Cl^- , etc.) pourrait donner des informations complémentaires à celles disponibles jusqu'à présent. La description de son comportement dans un cours d'eau (conservatif ou non, corrélation avec d'autres éléments, évolution au cours du temps etc.) doit néanmoins être établie avant de pouvoir s'en servir comme potentiel traceur.

CHAPITRE 6. ÉTUDE DE LA MARQUE RIVIÈRE EN PÉRIODE D'ÉTIAGE : ÉVALUATION DE TRACEURS INORGANIKES D'INTÉRÊT DANS LE CADRE DU SUIVI DE L'IMPACT DES STEU

Chapitre 6. Etude de la Marque Rivière en période d'étiage : Evaluation de traceurs inorganiques d'intérêt dans le cadre du suivi de l'impact des STEU.

Ce chapitre est écrit sous forme d'article dans le but d'être soumis prochainement après certains remaniements. Il est consacré à l'étude de la Marque Rivière décrite dans le Chapitre 3 section I.2. L'étude a été réalisée en période de basses eaux afin d'évaluer l'impact des activités humaines notamment les rejets de STEU. De nombreux paramètres inorganiques et physicochimiques ont été étudiés afin d'obtenir le plus grand nombre d'information sur les modifications subies par ce cours d'eau. Des traitements statistiques tels que des tests d'analyse de variance (ANOVA), des analyses en composantes principales et la détermination de coefficients de corrélation ont pu mettre en évidence des comportements proches pour certains éléments, liés à la présence de STEU ou parfois à des phénomènes naturels. Enfin une analyse plus approfondie sur le platine et d'autres paramètres a été réalisée afin de savoir s'ils pouvaient compléter les traceurs employés actuellement pour suivre les rejets de STEU (Gd, conductivité, Cl⁻, B) et autres systèmes d'assainissement non collectifs (ANC).

I. Introduction

Management of water resources and water quality assessment have become really important topics through the last decades. Indeed, anthropogenic activities have increased sharply leading to high pressure on the environment (Vareda *et al.*, 2019; Vystavna *et al.*, 2013). Modifications of the environment have been demonstrated whatever the compartment studied (*i.e.* air, water or soil) (Gworek *et al.*, 2017; Moldovan, 2007; Da Silveira *et al.* 2011; Leterme *et al.*, 2014; Douay *et al.*, 2007; Donoso *et al.*, 2015). Concerning water, the changes observed originate from really wide sources such as urban, agricultural or industrial activities (Müller *et al.*, 2020). Regardless of the kind of water studied (freshwater or seawater, surface or groundwater), it receives contaminants linked to anthropogenic activities due to infiltrations, atmospheric fallouts, industrial or urban outflows, soil washings, etc. (Moldovan, 2007; Lapworth *et al.*, 2012; Müller *et al.*, 2020). Many tracers allow to give clues on the origin of the contamination such as pharmaceutical compounds for urban pollution (Collado *et al.*,

2014; Lacey *et al.*, 2012) or specific pollutants/elements for industrial contamination related to their sector of activity [e.g. metals for smelters (Prygiel *et al.*, 2015; Saha *et al.*, 2017; Kerfoot *et al.*, 2018), rare earth elements for fluid catalytic cracking (Kulaksiz and Bau, 2013)]. Some tracers are ubiquitous and thus a panel of several tracers must therefore be used for accurately determining the origin of the contamination (Rabiet, 2006; Gasser *et al.*, 2014).

For surface freshwaters such as rivers, one of the most important anthropogenic intakes comes from wastewater treatment plants (WWTPs). Numerous tracers can be used to determine the contribution and the impact of such plants on their surrounding environment (Rabiet *et al.*, 2005; Gasser *et al.*, 2010; Williams *et al.*, 2013; Lockmiller *et al.*, 2019). For instance, boron is known to be a good tracer of domestic water inputs due to its high concentration in Na or Ca-perborates widely used for laundry application (Barber *et al.*, 2006; Guinoiseau *et al.*, 2018). Carbamazepine (an anti-epileptic drug) (Clara *et al.*, 2004; Dickenson *et al.*, 2011), sucralose (sweetener) (Van Stempvoort *et al.*, 2013; Stefania *et al.*, 2019) or caffeine (Buerge *et al.*, 2003; Warner *et al.*, 2019) and other emerging pollutants (Tian *et al.*, 2020) can also be really good tracers of domestic waters. Chloride and nitrate ions have also been reported in literature but as their concentrations can naturally be high in some specific environments, it is sometimes tricky to use them without other tracers (Gasser *et al.*, 2014; Khazaei and Milne-Home, 2017). However, they can be used successfully as co-tracers (Gasser *et al.*, 2014; McCance *et al.*, 2018). Other more recent tracers can discriminate the source of the wastewater inputs such as gadolinium, found in WWTP because of its utilization as contrast agent for Magnetic Resonance Imaging (MRI) application (Bau and Dulski, 1996; Hatje *et al.*, 2016). Its high stability in the environment has been demonstrated so that gadolinium has become a really good indicator of WWTPs outflow (Holzbecher *et al.*, 2005; Lawrence and Bariel, 2010).

The Marque River in Northern France is classified as a highly anthropogenically impacted river and as bad state for environmental (nutrients) and chemical (HAP) issues under the Water Framework Directive (WFD) (data available on <https://www.eau-artois-picardie.fr/>). Understanding the pressure exerted on the Marque River through a linear study is of interest for improving the management of this watercourse and for achieving the objectives set by the WFD. It is particularly crucial during dry events when the flow of the river becomes lower and lower due to climate change. A non-negligible contribution of WWTPs is indeed suspected. A

sampling campaign along the Marque studying a high number of inorganic compounds and physicochemical parameters was therefore performed to determine the behaviour of the Marque River during a low water period in July 2019. The study of various parameters along the river and their correlations allowed understanding how the Marque River is impacted by both natural and anthropogenic inputs through successive dilutions/enrichments of WWTPs outflows or other natural processes such as resuspension/sinking of some elements. Moreover, the efficiency of classical WWTPs tracers combined with additional inorganic tracers, proposed to tackle the issues caused by high WWTPs inputs, was studied to determine in what extent WWTPs change the composition of the Marque River. Particular attention has been paid to platinum, coming from anticancer drugs (Kümmerer and Helmers, 1997; Lenz *et al.*, 2005), in comparison to gadolinium to assess whether it could be a new and reliable inorganic tracer.

II. Materials and Methods

II.1. Sampling site

The Marque River is located in Northern France (Hauts de France region) (Figure 42). The river is 32 kilometers long from Mons-en-Pévèle to Wasquehal. In Wasquehal, the Marque River receives waters from the Deûle thanks to a pumping system and the stream is split into two parts: the channelized Marque from Wasquehal to Marquette-lez-Lille (7.5 km long) feeding the Deûle River and the channel of Roubaix/Spiere (20.4 km long) joining the Scheldt River. The behavior of the Marque River has been already monitored at high frequency through various parameters like pH, electrical conductivity (EC), nutrients (Ivanovsky *et al.*, 2016), Mn (Superville *et al.*, 2018). However, these studies were limited to some specific stations located in the vicinity of the WWTP of Villeneuve-d'Ascq. For the present study, the whole part of the river (from Mons-en-Pévèle to Wasquehal) has been investigated. 23 sampling sites have been selected. 7 sites out of the 23 were sampled directly in the outflow of WWTPs which characteristics are reported in Table 47. The other points have been sampled along the watercourse with the exception of one sampling site corresponding to a tributary of the Marque River: the Zécart stream. Sampling points for the campaign performed in July 16 and 17, 2019 are displayed Figure 42.

Chapitre 6. Etude de la Marque Rivière en période d'étiage : Evaluation de traceurs inorganiques d'intérêt dans le cadre du suivi de l'impact des STEU.

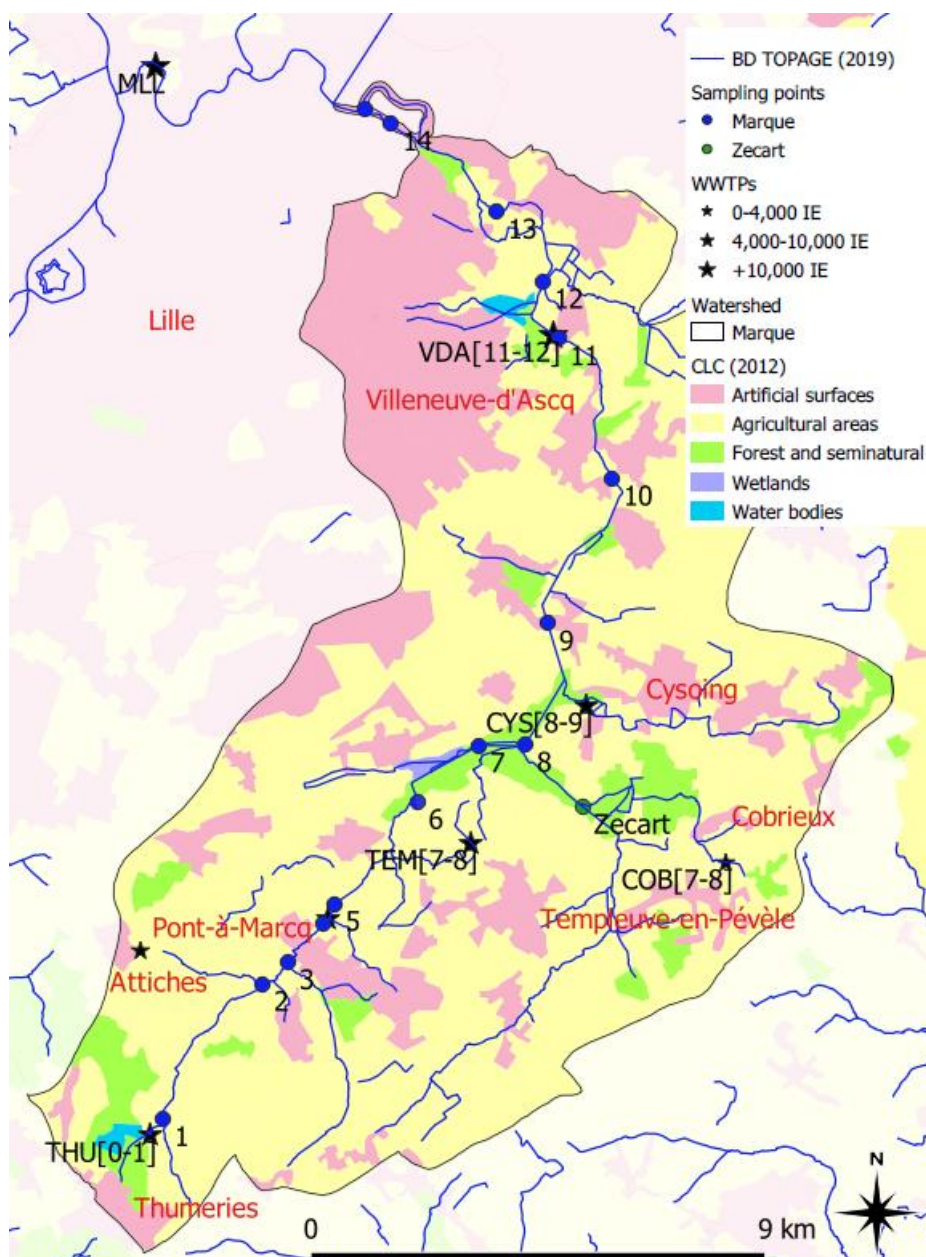


Figure 42: The Marque River and the sampling stations.

For WWTPs [X-Y] means that X is the closest upstream sampling point and Y the closest downstream one.

The Marque River is also monitored by the Artois-Picardie Water Agency and the Regional Directorate for Environment, Development and Housing (DREAL) Hauts-de-France. The two surveyed stations on the Marque River correspond to the sampling stations 5 (Pont-à-Marcq) and 9 (Bouvines). They allow to monitor the daily flow of the Marque River. During the last decade, the yearly flow varied approximately from $12,300 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ (2012) to $24,200 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ (2014) in Pont-à-Marcq and from $29,250 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ (2019) to $88,350 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ (2016, flood event in June) in Bouvines (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>). In 2018, for which the most recent data for WWTPs are available, the flows were respectively $14,770$ and $48,500 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ in Pont à Marcq

Chapitre 6. Etude de la Marque Rivière en période d'étiage : Evaluation de traceurs inorganiques d'intérêt dans le cadre du suivi de l'impact des STEU.

and Bouvines and the WWTPs average contributions over the total water flow were respectively 20% and 14% (Table 47).

Table 47: Characteristics of WWTPs on the Marque River from upstream to downstream.

Cities	Average inflow (m ³ d ⁻¹)	Maximum input load (Inhabitant Equivalent)	Inflow during study (m ³ d ⁻¹) Mean of July 16 & 17 2019
Thumeries	1,400	4,900	570
Attiches	460	2,200	140
Pont-à-Marcq	1,200	4,900	340
Templeuve	1,300	6,200	660
Cobrieux	580	2,300	200
Cysoing	1,800	4,800	760
Villeneuve- d'Ascq	22,000	100,000	12,000
Total	28,740	125,300	14,670

The present study was performed on July 16 & 17, 2019 during a dry event in the Northern France (no precipitation was recorded since June 20, 2019). As a consequence, soil washing from roads or agricultural fields was not expected. Thus, it was likely that the pressure on the Marque River was mainly due to WWTPs outflows, and to a lesser extent to septic tanks and direct exceptional or recurrent untreated sewage discharges. Based on the stations monitored by the DREAL and the flows of WWTPs given by their operators (*i.e.* Noréade and Veolia), it was possible to estimate the contribution of the WWTPs onto the river flow. The daily average flows of the Marque River during the campaign were respectively around 900 m³d⁻¹ (station5) and 8,200 m³ d⁻¹ (station 9) (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>). The first station takes into account the outflows from the WWTPs of Thumeries, Attiches and Pont à Marcq, while the second one takes into account the 3 previously cited WWTPs to which the outflows from WWTPs of Templeuve, Cobrieux and Cysoing are added. Based on the outflows of WWTPs given by the sewer operator system (Noreade) in Table 47, we found that WWTPs discharges contributed to 120% and 33% respectively of the total river flow during the campaign. The first percentage is above 100%, probably due to infiltration of water in the hyporheic zone. Overall, it is obvious that the contribution of WWTPs is really important in the first kilometers

of the Marque River during dry events. This fact was confirmed on the field by the low flow coming from the natural source in Mons-en-Pévèle in comparison with the first WWTP outflow. Between Pont à Marcq and Bouvines several referenced streams or wetland can also contribute to dilute the WWTP outflows. Moreover, exchanges between groundwater and the Marque River cannot be excluded as demonstrated by the BRGM (Crastes de Paulet and Dufrenoy, 2012).

II.2. Chemicals

All solutions were prepared using ultrapure water (Milli-Q gradient, Millipore, $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Mono-elemental standards solutions were purchased either from SCP Science (Courtaboeuf, France) or from Courtage Analyses Services (Mont-Saint-Aignan, France). The stock PGEs multistandard solution [Astasol, 100 mg L^{-1} in 20% HCl (v/v)] and the stock of rare earth elements (REEs) multistandard solution [100 mg L^{-1} in 5% (v/v) HNO_3] used for calibration were obtained from SCP Science. Nitric acid (67-69%, optima and trace metal grade) was purchased from Fisher Scientific (Illkirch, France). Trace metal grade hydrochloric acid (35-38%) and thiourea (>98%) were acquired from Merck (Darmstadt, Germany). Certified water SLRS-6 was purchased from the Canadian National Research Council (NRC-CNRC, Ottawa, Canada). Acetate cellulose filters ($0.45 \mu\text{m}$), polyethersulfone filters ($0.45 \mu\text{m}$) and glass fiber filters ($0.70 \mu\text{m}$) were purchased from Sartorius.

II.3. Sampling strategy

For each site, two high density polyethylene (HDPE) bottles (500mL) precleaned with hydrochloric acid and thiourea were used to perform the sampling. One was dedicated to multimeter sensors for assessing on site the physicochemical parameters (*i.e.* pH, O_2 , temperature, conductivity). The other bottle was used to draw water from the river. According to the parameters studied different protocols were applied for the storage and the treatment of the samples. Filters and syringes were changed after each sampling site and rinsed several times with the sampled water.

Anions - Aliquots of 20 mL of water were filtered through acetate cellulose filter ($0.45\mu\text{m}$) and stored in HDPE scintillation vials at 4°C until analysis.

Rare earth, major and trace metal elements – Aliquots of 15 mL of water were filtered through acetate cellulose filters (0.45 μm), acidified with HNO_3 65% trace metal grade and stored in polypropylene vials at 4°C until analysis.

Platinum group elements (PGEs) - Aliquots of 20 mL of water were filtered through acetate cellulose filters (0.45 μm), acidified with HCl 35-37 % trace metal grade and stored in HDPE scintillation vials at 4°C until analysis. Thiourea was added as a solid to reach a concentration from 6.5 to 13 mmol L^{-1} to avoid potential loss of PGEs (particularly Pd) on the walls of vials. Stability tests performed in our laboratory have confirmed the benefit of adding thiourea in HCl for the conservation of PGEs as seen in Chapter 3 section II.1.2.

Organic carbon - Aliquots of 20 mL of waters were filtered through glass fiber filters (0.70 μm) and stored at 4°C in glass vials previously calcinated at 450°C during at least 4 hours.

Isotopic analyses of water (δD & $\delta^{18}\text{O}$) - HDPE vials were filled to the brim, to avoid the presence of bubble of air, with filtrated water (polyethersulfone filters, 0.45 μm). Samples were sent to the Trent University (Canada) for isotopic analyses.

For all parameters studied, blank samples were analyzed to ensure no contamination occurred. These samples were made with the same acids and materials used on the field. No correction was performed during this study due to blank level representing less than 1% of the concentrations of the elements.

II.4. Instrumentation

Major elements (*i.e.* B, Ca, K, Mg, Na, Sr) were quantified using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES 5110 VDV, Agilent Technologies) calibrated using standard solutions.

Concentrations of REEs, PGEs and trace metal elements were determined using an inductively coupled plasma - single quadrupole mass spectrometer (ICP-MS 7900, Agilent Technologies) equipped with a standard introduction system [borosilicate MicroMist concentric nebulizer (0.4 mL min^{-1}), quartz double pass spray chamber cooled at 2°C, quartz torch (2.5 mm ID) and nickel cones]. X-lenses were selected as ion optic configuration. High purity He (> 99.999%) was used as collision gas in the octopole reaction system (ORS). Kinetic energy discrimination (KED) was also applied. Ion lens parameters were optimized daily. Collision mode preconized

by the provider was used for trace metal elements. For PGEs and REEs strongest He/KED specific modes developed in our laboratory were used (Trommetter *et al.*, 2020; Trommetter *et al.*, 2021). To correct possible additional matrix effects and signal drift, ^{74}Ge , ^{115}In , ^{185}Re and ^{205}Tl were used as internal standards (ISTDs) with online addition of $50\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ stock solution in 2% (v/v) HNO_3 or 2% (v/v) HCl (for PGEs). Concentrations of ISTDs, after dilution in the samples, were around $3.4\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. ISTDs fitting the best with SLRS-6 reference material concentrations were used and chosen according to the experiment. Note that for the calibration curve of PGEs, dilutions of the standard stock solution were performed in 2% (v/v) HCl with 0.13 mmol L^{-1} of thiourea to ensure the stability of PGEs.

Total Organic Carbon (TOC) concentrations were measured using a TOC- V_{CSH} device (Shimadzu). Analyses were performed using the Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC) method, which consists of the elimination of inorganic carbon [mainly (hydrogeno)carbonates] by acidification and sparging before organic carbon measurement. The measurement was performed by NDIR analysis after catalytic oxidation. Potassium hydrogen phthalate was used as calibration standard.

Anions were quantified using an ion chromatography Dionex ICS-5000+ EG device (Thermo Fisher) with an AS18 (4*250 mm) column and an AG18 (4*50 mm) guard column and isocratic KOH (30 mmol L^{-1}) as eluent.

Water Isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and δD , Deuterium) were measured using a Liquid Water Isotope Analyzer (LWIA-24d, Los Gatos Research) at the Water Quality Center (Trent University, Ontario, Canada). The delta notation was calculated relative to the V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water) standard (Equations 17 and 18).

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{V-SMOW}}} - 1 \right) \times 1,000 \quad (\text{Eqn. 17})$$

$$\delta\text{D} = \left(\frac{\left(\frac{\text{D}}{^1\text{H}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{\text{D}}{^1\text{H}} \right)_{\text{V-SMOW}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{Eqn. 18})$$

Analytical recovery was assessed by using three isotopic natural water reference materials (CRMs, Elemental Microanalysis, UK), which cover a broad range of values found in natural waters (Table 48). Averages and standard deviations of each measurement (standards and samples) were calculated based on eight injections (*i.e.*, $n = 8$, 750 nL each). We also used ultra-high purity water (18.2 MΩ.cm) as an in-house standard, which was used together with official CRMs to bracket every two samples to monitor analytical drift. However, no correction was necessary.

Table 48: Analytical recovery of water isotope analysis.

	$\delta^{18}O$			δD		
	Certified values	Measured values	n	Certified values	Measured values	n
Zero natural water (B2192)	$11.3 \pm 1.3 \text{ ‰}$	$12.3 \pm 0.8 \text{ ‰}$	3	$-0.4 \pm 0.1 \text{ ‰}$	$-0.3 \pm 0.3 \text{ ‰}$	3
Medium natural water (B2193)	$-98.3 \pm 1.1 \text{ ‰}$	$-100.0 \pm 3.5 \text{ ‰}$	2	$-12.3 \pm 0.1 \text{ ‰}$	$-12.4 \pm 0.7 \text{ ‰}$	2
Low natural water (B2194)	$-269.1 \pm 1.3 \text{ ‰}$	$-268.4 \pm 1.1 \text{ ‰}$	3	$-33.57 \pm 0.08 \text{ ‰}$	$-33.7 \pm 0.2 \text{ ‰}$	3

Measurements of CRMs were performed several times (n) to be compared to the certified values.

II.5. Statistical treatment and principal component analysis (PCA)

ANOVA tests were performed to highlight significant differences between concentrations observed in WWTPs ($n = 7$) and in the watercourse ($n = 14$). These results were obtained by using R software with the R Commander interface. A hierarchical classification was also carried out to obtain a sharp overview of the characteristics of our sampling sites and to discard outlier points. In addition, FactoMineR package was used to perform PCA and to obtain the associated figures. Before PCA and hierarchical classification, data were standardized to give similar weight to all the parameters. With the exception of Gd, as REEs shown similar behaviour in the watercourse, it was decided to use only the concentrations of one element (Ce) to avoid unbalanced PCA results by introducing 13 similar elements.

III. Results and discussion

III.1. The Marque River behavior: concentrations, evolutions and correlations

III.1.1. Evolution of the parameters along the Marque River

The evolution of the 27 parameters assessed along the Marque is displayed Figure 43. These parameters are the 22 selected for performing PCA (choice explained in section III.2.2.) and some additional interesting elements. In Figure 43, blue dots correspond to the Marque sampling stations, black samples to the WWTPs outflows and the green dot to the Zécart (tributary). The numbering is the same as in Figure 42. Note that the station 4 was considered as an outlier (explanation in section III.2.2.) and so was not displayed on the charts.

Physicochemical parameters – Dissolved oxygen (O_2), total organic carbon (TOC), pH, EC and temperature (T) were recorded. The averaged concentrations and ANOVA test results are displayed in Table 49.

Table 49: Average of physicochemical parameters in WWTPs and watercourse and ANOVA tests.

	O_2 (%)	TOC ($mg\ L^{-1}$)	pH	σ ($\mu S\ cm^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)
WWTP ($n = 7$)	70 ± 15	11.0 ± 3.1	7.8 ± 0.2	1480 ± 93	20.8 ± 1.4
Marque River ($n = 14$)	56 ± 25	8.2 ± 3.1	7.9 ± 0.2	1195 ± 131	18.2 ± 1.8
ANOVA Parameters (f-value / p-value)	2.155 / 0.165	3.946 / 0.057	3.671 / 0.093	$26.38 / 6 \cdot 10^{-5}$	11.88 / 0.004

Among these physicochemical parameters, conductivity appears to be the most suitable tracer of WWTPs discharges. Indeed, conductivity values were significantly different from those determined in the Marque River according to ANOVA test, with p-values < 0.001 . This p value was chosen due to the low number of sampling points to ensure the robustness of the statistical analysis. Higher temperatures in WWTPs could also be noticed even if p-value is only < 0.004 . Such observations have already been noticed in the literature (García-Armisen *et al.*, 2014).

Generally, the human consumption of salt, used in food or as water softener (water hardness close to 40°f in some areas) can explain the higher conductivity found in WWTPs (Yotova *et al.*, 2019; Langhammer and Rödlová, 2013). However, it could be noticed that the conductivity in the Marque River was generally above 1,000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Such values can also be explained by the presence of chalk in groundwater as reported by previous field campaigns performed by the LASIRE with the BRGM. These high conductivity values could also confirm the high impact of WWTPs, particularly in the first kilometers of the Marque River. Concerning the pH, TOC and O₂ values, they were not significantly different in WWTPs and in the Marque River according to the ANOVA tests.

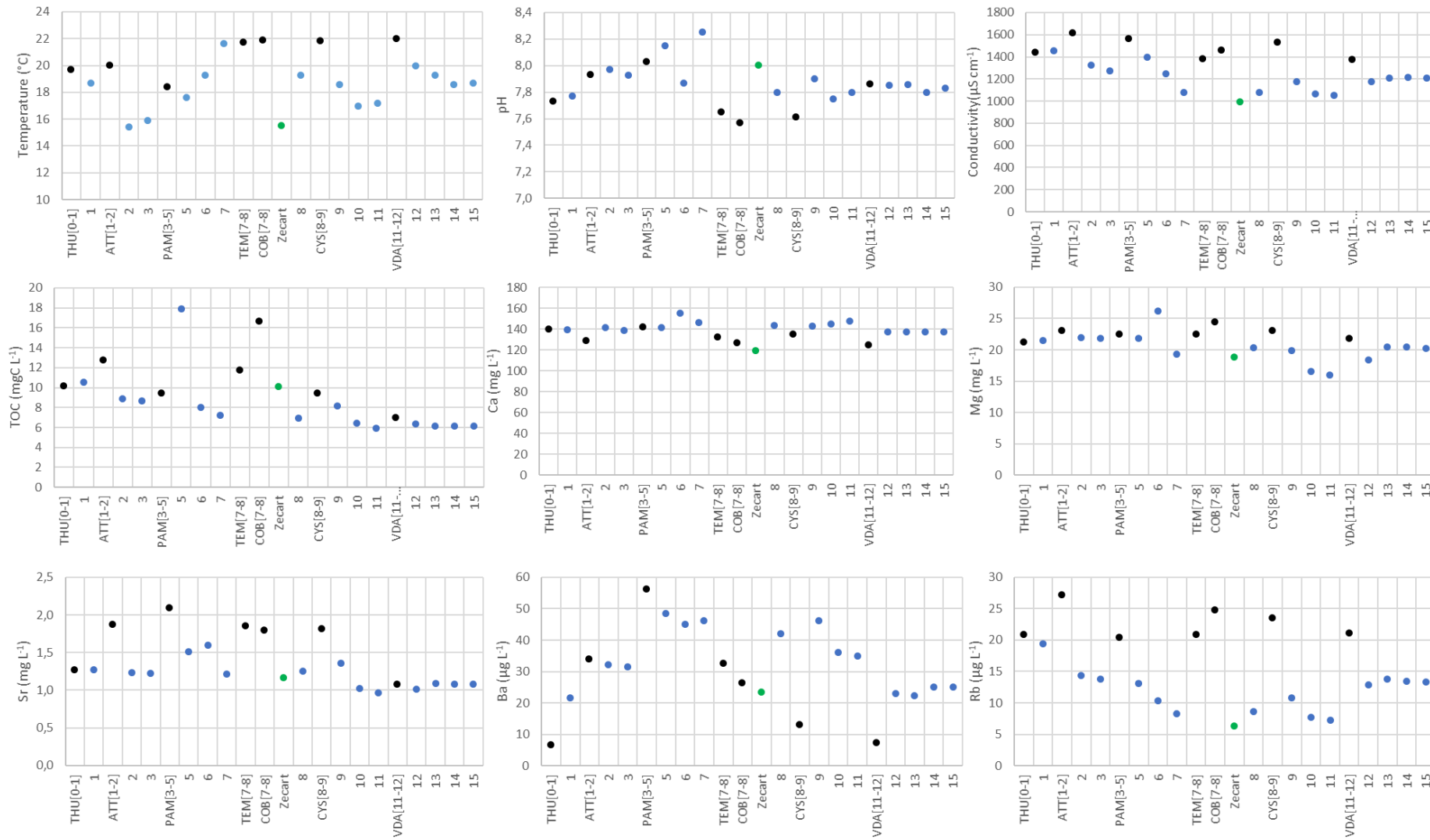
The charts depicted Figure 43 clearly demonstrate the impact of some WWTPs and the dilution of the WWTPs effluent by several tributaries. A general pattern can be assessed from Figure 42 and the conductivity profile (Figure 43). During this study, the sampling point 1 mainly came from THU[0-1] effluent. Thus, in spite of the ATT[1-2] outflow, a dilution was observed at least until the point 3 due to inputs coming from surface tributaries. PAM[3-5] contributed to an increase of the conductivity at the point 5 followed by a continuous decrease till the point 7 likely due to tributaries or inputs from the wetland surrounded the Marque River. The presence of TEM[7-8] did not impact the Marque River likely due to its dilution at the end of the Zécart. COB[7-8] was upstream Zécart sampling point. This WWTP seemed to hardly impact the composition of the Zécart and thus the point 8 was mainly impacted by the natural water coming from the Zécart. CYS[8-9] seemed to slightly impacted Marque River as an increase of the conductivity was observed. An input was once again observed between the points 9 and 10 followed by a stabilization compatible with the absence of surface tributaries. Finally VDA[11-12] strongly impacted the Marque River leading to a significant increase of the conductivity followed by a stabilization for the last sampling points. Finally, the impact of WWTPs on the physicochemical parameters were mainly observable when the outflows of the WWTPs were directly connected to the Marque River (THU[0-1], PAM[3-5] and VDA[11-12]). However, when the WWTPs outflows were further from the Marque River no impact was generally observed.

Alkaline and alkaline earth elements – Alkaline elements (Na, K, Rb, Cs) and alkaline earth elements (Mg, Ca, Sr, Ba) have been analyzed. Concentrations of Ca and Mg were quite constant along the river with standard deviations of 6% and 12 % respectively, while for the

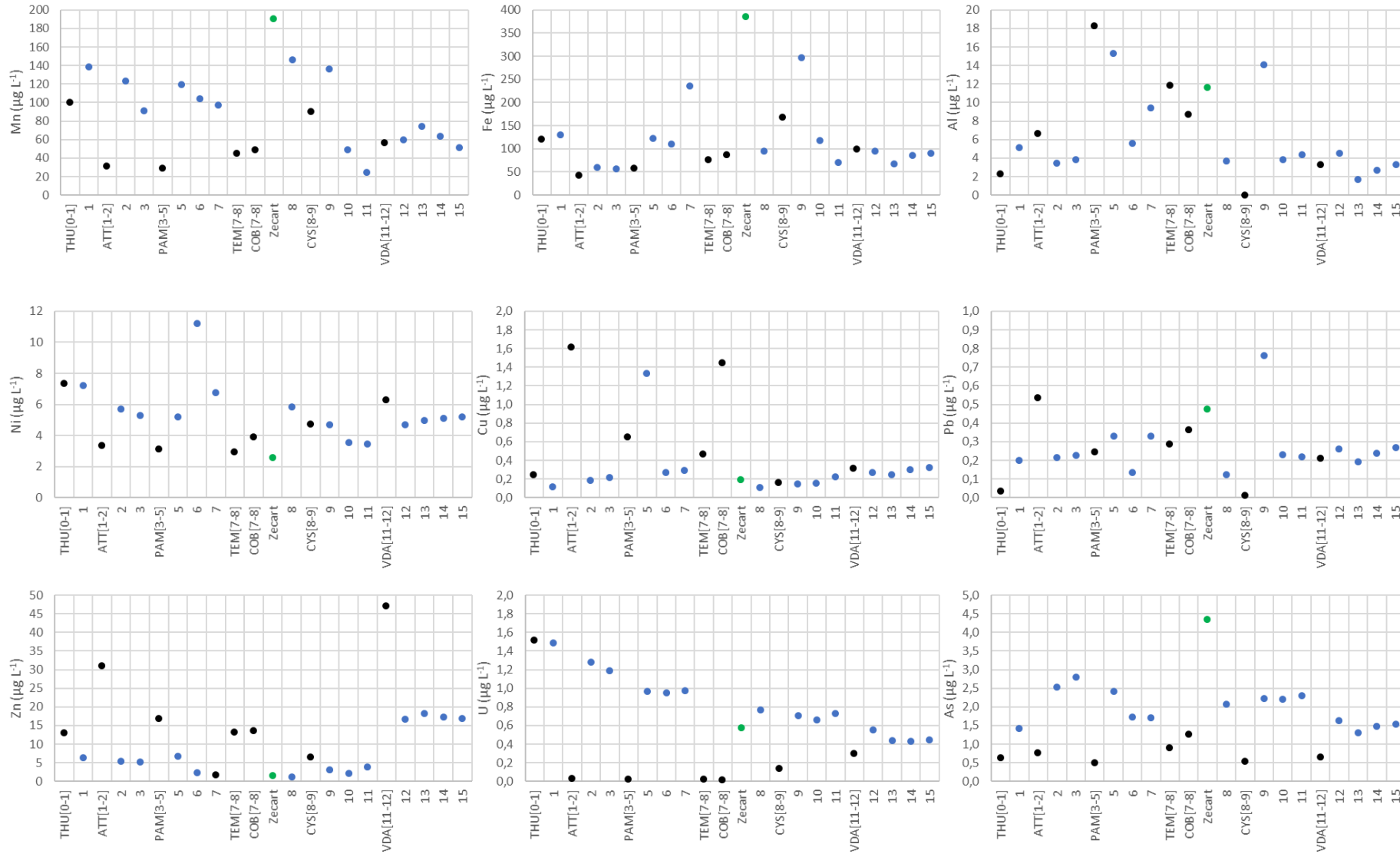
other elements standard deviations ranged from 17% (Sr) to 72% (Cs). ANOVA tests were also performed to evaluate the differences between WWTPs samples and Marque River samples (p-value set at 0.001). Cs, K, Na, Rb, Sr had concentrations significantly higher in WWTPs than in the Marque River. Their profiles of concentrations along the river are close to the profile obtained for conductivity. Slight differences but not significant according to the chosen p-value (0.05), were observed for Mg and Ca. Finally, concentrations of Ba in wastewaters were found to vary significantly from one plant to another and thus no pattern/model for the evolution of barium in the river could be made. Based on these results, it appears that the concentrations of alkaline elements can be more relevant for tracing WWTPs activities than the concentrations of alkaline earth elements in this watershed.

Platinum group elements – 5 out of the 6 elements of this group were analyzed (*i.e.* Ru, Rh, Pd, Ir, Pt). Unfortunately, only the results obtained for Pt can be discussed. Indeed, concentrations of Ir and Ru were too low and close to the instrumental detection limits (*i.e.* below hundreds of pg L^{-1}). Concerning ^{105}Pd and ^{103}Rh , these elements were discarded since they were strongly impacted by $^{88}\text{Sr}^{16}\text{OH}$ and $^{86}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+ / ^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ interferences because of the high concentrations of Sr found in the Marque River. The profile of Pt is depicted Figure 43. Generally, the highest concentrations were found in the WWTPs, reaching punctually dozens of ng L^{-1} . This result probably demonstrates a medical origin for Pt which can be employed as anticancer drug. It is also possible that Pt comes from the grinding of the catalytic converters used in the car industry. However, higher concentrations for the other PGEs would have been expected because of the automotive pollution, particularly for Rh and Pd for which concentrations should be higher or at least at the same order of concentration than those found for Pt (Omrani *et al.*, 2020).

Chapitre 6. Etude de la Marque Rivière en période d'étiage : Evaluation de traceurs inorganiques d'intérêt dans le cadre du suivi de l'impact des STEU.



Chapitre 6. Etude de la Marque Rivière en période d'étiage : Evaluation de traceurs inorganiques d'intérêt dans le cadre du suivi de l'impact des STEU.



Chapitre 6. Etude de la Marque Rivière en période d'étiage : Evaluation de traceurs inorganiques d'intérêt dans le cadre du suivi de l'impact des STEU.

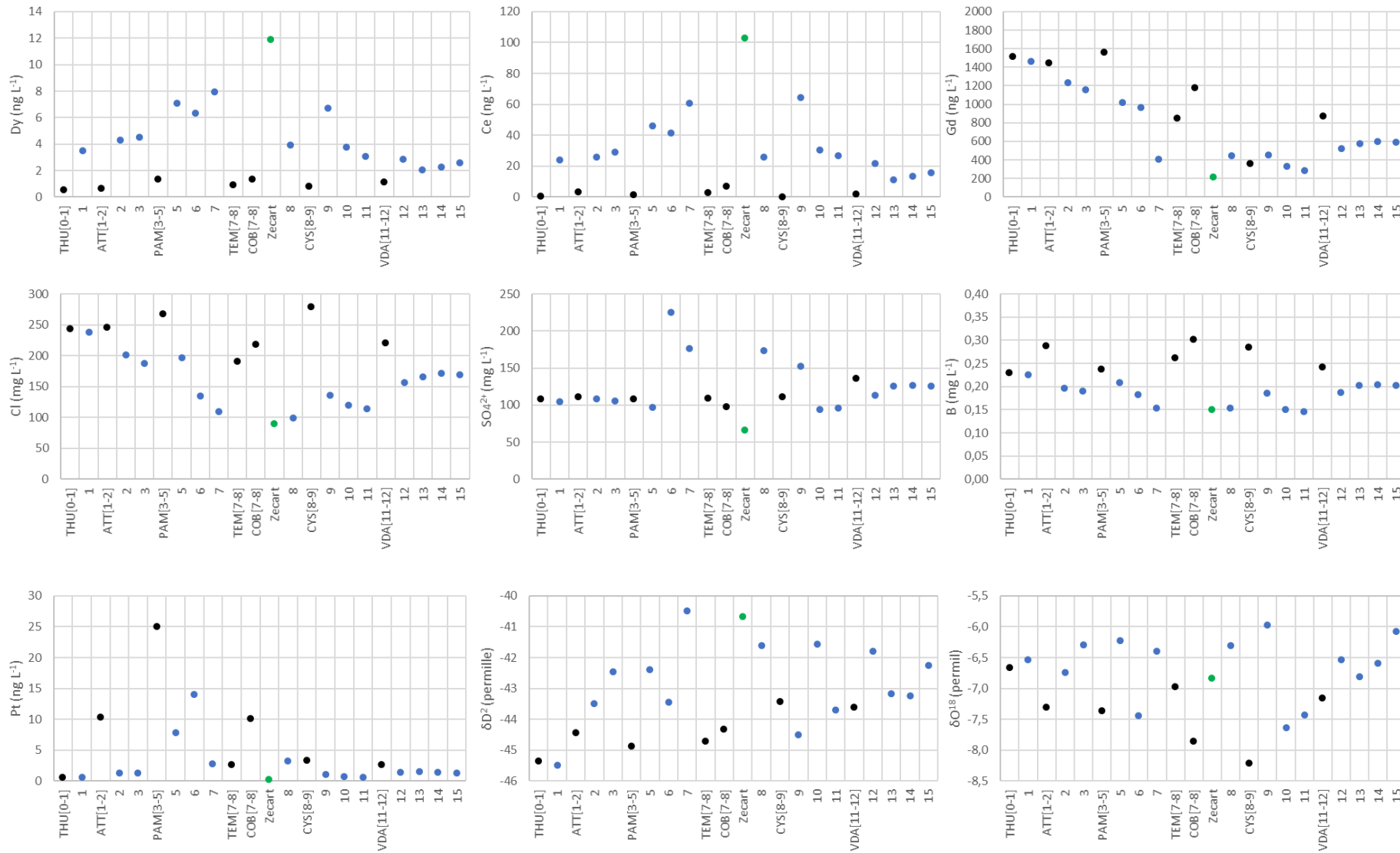


Figure 43: Evolution of 27 parameters along the Marque River.

Rare earth elements and U – In this study, all rare earths elements (except Sc) and U were quantified. Similar patterns were found with concentrations really low in WWTPs by comparison with those quantified in the Marque River (see Figure 43). In the river, REEs concentrations ranged from hundreds of pg L^{-1} to dozens of ng L^{-1} , while U concentration varied from hundreds of ng L^{-1} to few $\mu\text{g L}^{-1}$. However, it can be noticed that some differences exist between the profiles of U and REEs. REEs generally exhibit an enrichment of the normalized concentrations of heavy rare earth elements in comparison to the concentrations of light and medium rare earth elements in the WWTPs outflows (Rabiet *et al.*, 2009; Verplanck *et al.*, 2005 Brito *et al.*, 2018). This trend could also be observed in the present study. However, because of high Gd values, the concentrations of Lu and Yb can be skewed and data are not presented here. Strangely, THU0-1 had the highest concentration of uranium ($1.5 \mu\text{g L}^{-1}$). Such concentration was maybe due to the origin of the drinking water since high concentrations of Ni and V were also observed for this sample. Generally, drinking water comes from underground sources and can therefore be the main source of water in WWTPs. The concentration of U decreased all along the watercourse indicating a dilution of U by the different tributaries of the Marque River (e.g. WWTPs outflow, local groundwater, surface waters). For REEs, the highest concentrations were observed in the tributary of the Marque River, the Zécart. However, it can be noticed that Zécart did not impact significantly the concentrations of REEs in the Marque River. The most probable hypothesis can be an agglomeration of colloids occurring between the Zécart station and the point 9. In Zécart, concentrations of REEs, Fe, Al and Ti were indeed significantly higher than in the Marque River. Nevertheless, the concentration of these elements decreased between the points 7 and 8. Al, Fe and Ti are known for being strongly correlated with the colloidal fraction and REEs are generally adsorbed onto Al, Mn or Fe (oxy)hydroxides (Davranche *et al.*, 2004 & 2005; Marmolejo-Rodríguez *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2017). An agglomeration of particulate matter may thus occur. Even if in 6 WWTPs the concentrations of U were far below the ones observed in the Marque River, the result of the ANOVA test did not show significant differences due to the high concentration of U in THU[0-1]. For REEs, the concentrations of Y and Ho had p-value < 0.001 . Other REEs had p-value < 0.002 , indicating significant differences between the concentrations in WWTPs and in the Marque River. REEs should appear as good tracers for determining the presence of WWTPs. However, their concentrations also seem to be highly controlled by exchanges with particulate matter present in the watercourse. As for As, the

concentrations of REEs were at least twice higher for the point 1 than for the THU[0-1] sample which could only be explained by some interactions between the watercourse and the soils/surface sediments. By contrast with some other trace elements (see thereafter), WWTPs did not seem to impact significantly the evolution of the REEs and U concentrations along the Marque River even for WWTPs rejecting directly in the Marque River. For instance, in this study, the concentrations of REEs were constant for the three first stations while a decrease of conductivity was observed indicating a likely similar composition of REEs in particulate matter or soils. An increase of the concentrations of REEs was observed for the points 5 and 7 indicating a new source of the REEs (maybe coming from wetland for the point 7). Finally, a decrease was observed between the points 9 and 10 as for the conductivity. Dilution by the tributaries or dilution and agglomeration of inorganic colloids could be responsible for such a decrease.

Among the REEs, one exception should be highlighted: Gd. It is now well established that Gd can be a relevant tracer for WWTPs inputs due to the high stability of the Gd-based contrast agents used for MRI (Holzbecher *et al.*, 2005). Contrary to the other REEs elements, its maximal levels were generally recorded in WWTPs outflows with concentrations ranging from 360 to 1,560 ng L⁻¹. Thus, the evolution of the concentration of gadolinium was found to be totally different from those observed for the other rare earth elements. Moreover, its concentrations were much higher ranging from hundreds of ng L⁻¹ to several µg L⁻¹ during the campaign. Contrary to the other REEs, the concentration of gadolinium was lower in the Zécart (a 7km long tributary less impacted than the Marque River by anthropogenic activities) than in the Marque River. The evolution of its concentrations was almost the same than the one depicted for the conductivity. Two major differences could be observed: PAM[3-5] strangely did not seem to impact the point 5 and CYS[8-9] did not induce increase of the concentration of Gd. If the second observation can be explained by the similar concentrations of Gd for the point 8 and CYS[8-9], the first observation is more difficult to justify. The lack of information due to contamination of the point 4 is damaging in this case.

Anions – The concentrations of chloride ion were higher in WWTPs except for TEM[5-6]. Along the river, concentrations of chloride were hardly variable in comparison with other anions like fluoride ones. Nitrites were not quantified due to an analytical interference induced by the high level of carbonate ions. Concentrations of sulphate ions were quite constant at the

beginning and did not seem to be impacted by WWTPs as the concentrations of sulphate ions were quite similar in the Marque River and in WWTPs samples. Finally, phosphate ions did not show a particular trend. Indeed, 3 WWTPs had really high concentrations while the 4 others removed efficiently phosphate ions during the wastewater treatment process.

Boron – Boron has already been reported as a good tracer for domestic water due to its use in laundry inducing high concentrations of this element in WWTPs outflows (Guinoiseau *et al.*, 2018). ANOVA test (p -value < 0.001) and the profile obtained during this study (see Figure 43) confirmed its potential to highlight the impact of WWTPs. The profile of concentration of boron followed a similar trend than those of other tracers such as EC (correlation of 0.9).

Additional elements – This section regroups a wide variety of families. Some elements had very variable concentrations into WWTPs and no particular trend along the Marque River could be observed (*i.e.* Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Al, W, Zr, Pb, Sb, Ti). It appeared that sometimes, one of the sampling sites exhibited unusual concentration (at least twice higher than the average in the watercourse samples) with no particular explanation. However, these “hot spots” were not necessary the same depending on the elements studied. Other elements exhibited slightly different concentrations in WWTPs compared with natural waters, according to their p -value between 0.001 and 0.01 (*e.g.* Zn and Bi with higher concentrations in WWTPs, V with lower concentrations). Zn is well known for being a major contaminant in water (Müller *et al.*, 2020) due to its ubiquist use (industry, pipelines or rooftops). Bi is used in cosmetics and plastics, which can partly explain its relatively high concentrations, although unknown sources have been also underlined (Fuerhacker *et al.*, 2001; Amneklev and Sörme, 2015). V concentrations were probably linked to geological background as similarities are found with U (Campbell *et al.*, 2015b) and Ni (Moskalyk and Alfantazi, 2003). Finally, some elements had concentrations significantly different between the WWTPs outflows and the Marque River samples (*e.g.* As, Cr or Sn). Chromium (Kanagaraj *et al.*, 2008; Baral *et al.*, 2006) and tin (Fent, 1996; Chahinian *et al.*, 2013; Pougnet *et al.*, 2014) are used in various industries, which may explain the higher concentrations observed in the WWTPs. The low levels of As in WWTPs are likely due to the low concentration of this element in the chalk aquifer [As is below $2 \mu\text{g L}^{-1}$ in drinking water according to the regional health agency (ARS) data] and/or to an efficient removal of As through flocculation processes and the removal of orthophosphates by ferric chloride addition (Ociński *et al.*, 2016). As, which is often associated to Mn in literature

(Bacquart *et al.*, 2015; Gorny *et al.*, 2015), follows the same trend than this element, as expected. As could be a good candidate for tracing WWTPs outflows. However, its concentration like other trace metal elements is mainly dependent of the particulate matter or the interaction with the riverbed. While for many elements (*i.e.* major elements), their concentrations found in THU[0-1] and in site 1 were similar showing no additional tributary, some elements showed different behaviours such as As or Pb, Cu, Zn, Al, Mn, etc. probably due to internal processes such as (de)sorption onto sediments, biological uptakes, diffusion at the water-sediment interface, etc. Based on these observations, it appears difficult to select accurate tracers for assessing the impact of WWTPs on the Marque River among these elements.

Overall, this screening highlights the behaviour of a large number of elements along the Marque River. Some elements can be used as relevant tracers for discriminating natural/anthropogenic sources (for short scale at least), due to significant differences observed between their concentrations in WWTPs outflows and in natural samples. In this study, it is the case for EC, Rb, Cl, Gd, B, As, B, Cl, Cr, Cs, Ho, K, Na, Rb, Sn, Sr and Y. For better understanding the impact of each element on the environment and the correlations existing between some elements, a principal component analysis has been performed, taking into account all the sampling sites.

III.1.2. Outliers, PCA and correlations between the selected parameters

Before analyzing the data thoroughly, a hierarchic classification was carried out to determine potential outliers (Figure 44). The sample corresponding to the upstream of Pont-à-Marcq WWTP (sampling point 4), was found significantly different from the others. Indeed, this point was characterized by very high concentrations of Gd, Pt, Al, Ti, Cu, TOC (from 4 to 20 times above the average) and a low percentage of dissolved oxygen (14% vs 60% on average). This point was normally supposed to belong to the group of watercourse samples, but the hierarchical classification indicated behaviour close to that observed for WWTPs samples. However, significant differences were still observable between WWTPs samples and this outlier. A punctual contamination, probably originating from untreated wastewaters, was suspected. Confirmations were given by the sewer system operator (Noréade) on the accidental raw wastewater input at this location. To confirm the punctuality of this event,

additional withdrawal was performed one week later. The results obtained, showing no abnormalities, confirmed the exceptional nature of the phenomenon.

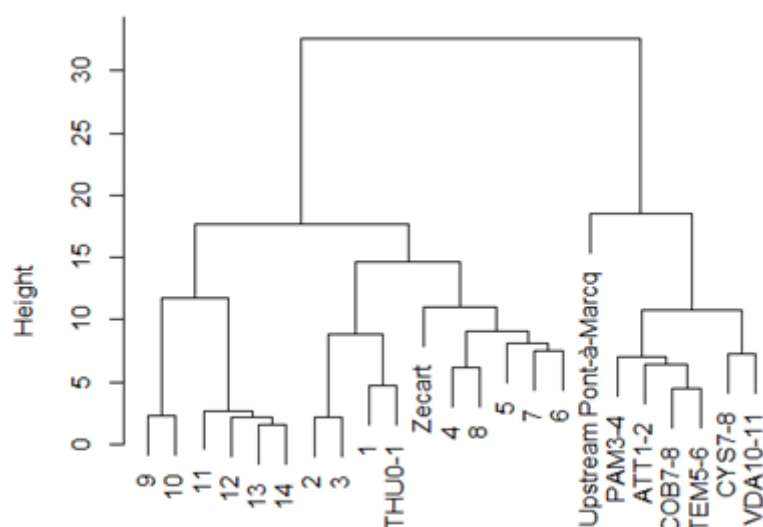


Figure 44: Cluster dendrogram obtained with hierarchical classification for the Marque River.

PCA allows to have a better understanding and visualization of the distribution of the sampling points and the elements influencing the most the Marque River behaviour. A global PCA (with all the parameters collected with the exception of REEs described in Section II.5) was performed using the R software with the FactoMineR extension in order to find statistical links between the studied parameters and to reduce the number of parameters. This reduction was intended to provide a better visualization and understanding of the results. It was decided to keep 22 parameters of interest. As one of the aims of the study was to find potentially new inorganic tracers for assessing the origin of contaminated water, the selection of the most suitable parameters was done by selecting: (i) parameters already known for being good tracers of WWTPs effluents or physicochemical parameters (*i.e.* B, Cl⁻, EC, Gd, Temperature, pH, TOC); (ii) elements often studied in literature in case of punctual contaminations (*i.e.* Al, As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn); and (iii) other elements belonging to technology critical elements or showing interesting behaviour in the global PCA (*i.e.* Ba, Pt, Ce, Sr, SO₄²⁻, U, δ D).

A PCA based on the 22 elements, including all the sampling points was performed. The results are shown through factor map and PCA graph of variables (Figure 45).

Chapitre 6. Etude de la Marque Rivière en période d'été : Evaluation de traceurs inorganiques d'intérêt dans le cadre du suivi de l'impact des STEU.

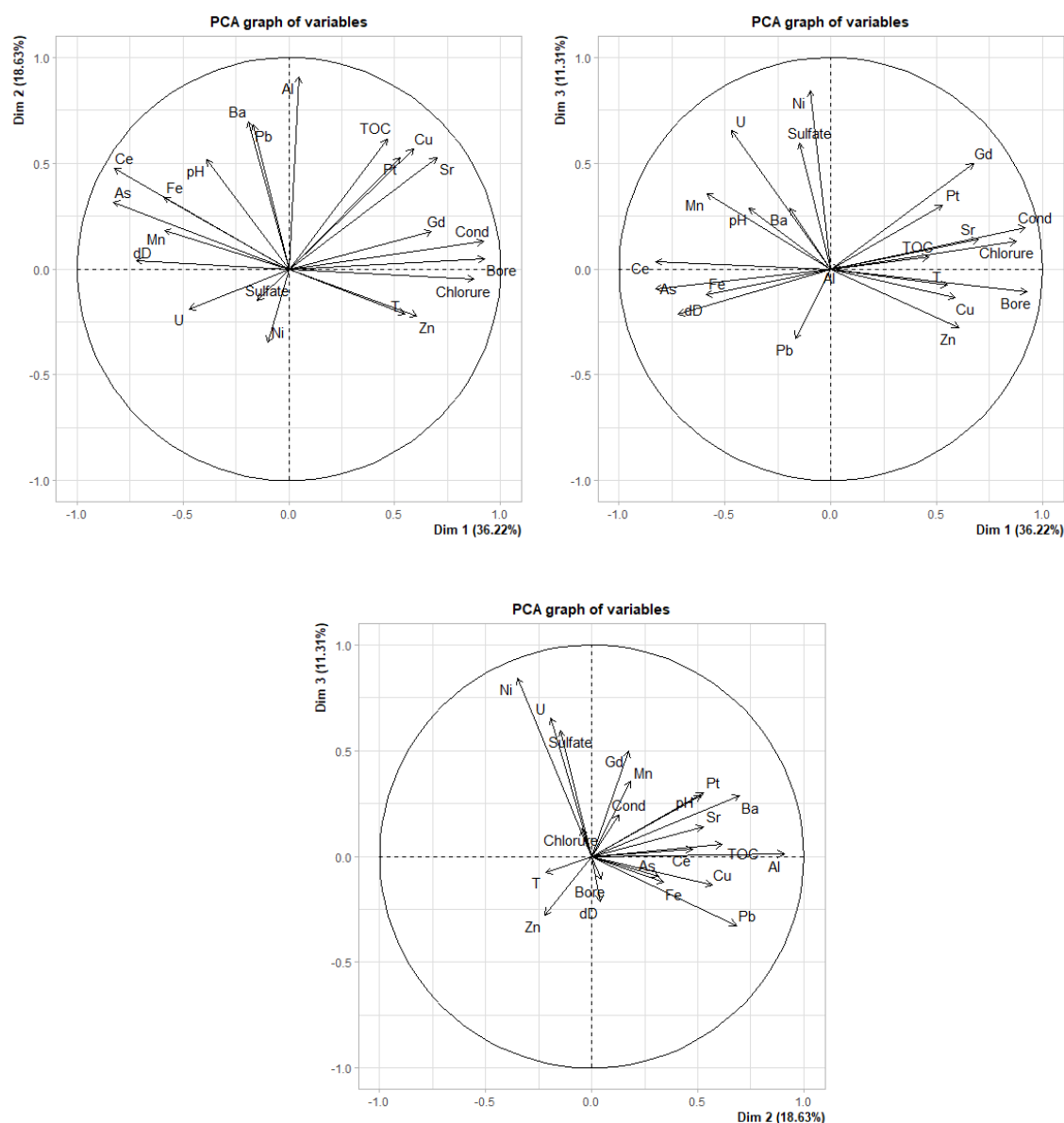


Figure 45: Distribution of the elements after PCA ($n = 21$).

Three dimensions were taking into account for classifying the selected parameters. Indeed, dimensions 1 and 2 accounted for only 55% of the variability which was not sufficiently representative. Adding the third dimension allowed to reach 66% of the total variability. In order to determine to which parameters each axis corresponded; a map factor was performed to understand the distribution of the sampling points. This distribution is represented Figure 46.

According to Figure 46, it was easy to determine that the first dimension was strongly linked to the WWTPs discharges. As expected, Zécart, the less impacted sampling point by anthropogenic activity, was the more anti-correlated with WWTPs. This correlation between

Chapitre 6. Etude de la Marque Rivière en période d'étiage : Evaluation de traceurs inorganiques d'intérêt dans le cadre du suivi de l'impact des STEU.

the first dimension and the WWTPs outflow was also visible on Figure 45 highlighting a strong correlation of parameters such as EC, Gd, Cl or B on this axis. Figure 45 also enable us to deduce which elements were correlated/anti-correlated with the WWTPs effluent and also the elements not really impacted by WWTPs. The results are summarized in Table 50.

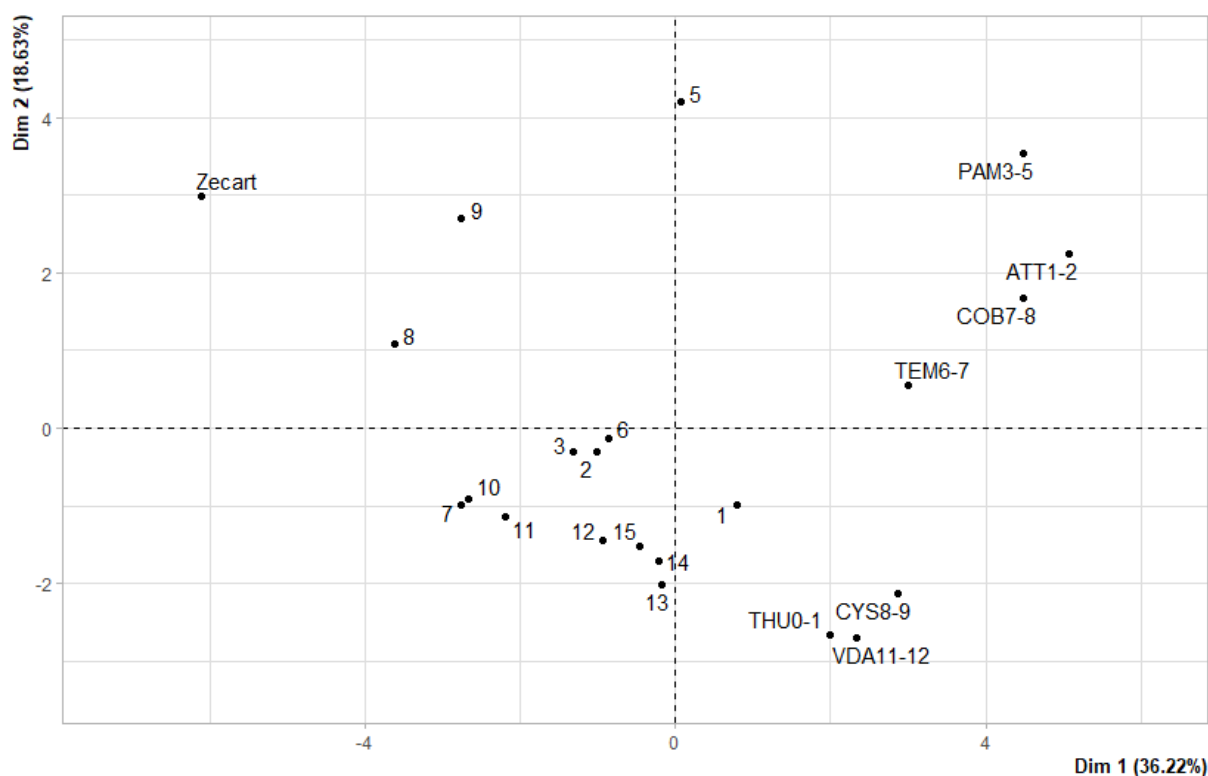


Figure 46: Distribution of the sampling point on the different axis.

Table 50: Classification of the selected parameters onto the dimension 1 according to their coefficients.

Correlation with Dimension 1	Strongly negative (-1 to -0.75)	Negative (-0.75 to -0.5)	None (-0.5 to 0.5)	Positive (0.5 to 0.75)	Strongly positive (0.75 to 1)
Elements	Ce, As	Fe, Mn, δD	Ba, Pb, Al, U, TOC, pH, Ni, SO_4^{2-}	Pt, T, Zn, Cu, Sr, Gd	EC, B, Cl ⁻

It is interesting to notice that some elements or parameters (Zn, Cu, Sr, Pt or even the temperature), less reported in the literature, may also be of interest as they also seem to be highly influenced by WWTPs. However, in natural environment the influence of WWTPs did not appear clearly maybe due to the non-conservative behaviour of these elements. It could be also pointed out that the decrease of the concentrations for some elements might also be

a good evidence of the presence of WWTPs effluents. Indeed, elements like REEs or As are not really present in the effluents of WWTPs due to their removal during the treatment processes or lower concentration in the drinking water than in the environment. These elements can thus also be potential tracers. This results also confirmed the ANOVA test results in Section III.2.1. The first dimension has been clearly defined (dimension impacted by WWTPs inputs). However, the second and third dimensions appeared to be more complex to interpret. In both case these dimensions were difficult to define because of the absence of a clear trend.

The second dimension might be related to the speciation variability of the elements according to the water evolution (*e.g.* precipitation, redox conditions, etc.). Indeed, EC, B, Cl⁻ or δD are normally considered as conservative parameters and it can be observed that they are hardly impacted by the second dimension. Gd is also sometimes considered as conservative, as Gd in some waters mainly comes from anthropogenic activities such as in the Marque River (Kulaksiz and Bau, 2007). The percentages of natural Gd have been calculated with Gd_N, Nd_N, and Dy_N, the concentrations of gadolinium, neodymium and dysprosium normalized with the concentrations of European shale.

$$\%Gd_{Nat} = \frac{(0,4 * Nd_N + 0,6 * Dy_N)}{Gd_N} * 100 \quad (\text{Eqn. 19})$$

The results indicate that the percentage of natural Gd (Figure 47) in the Marque River did not exceed 2% (5.5% in Zécart) (see Equation 19). This small percentage might explain why a small fraction of Gd is also slightly more impacted by the second dimension than EC for instance.

On the third dimension; Co, U, V and in a lesser extent Ni were correlated. One hypothesis could be the source of WWTPs water (and drinking water). In THU[0-1], the origin was probably different and could influence the evolution of these elements along the Marque River.

Finally, correlation coefficients values for the selected elements and the studied sites are displayed Table 51 and are in agreement with the PCA results (*i.e.* good correlation for WWTPs tracers).

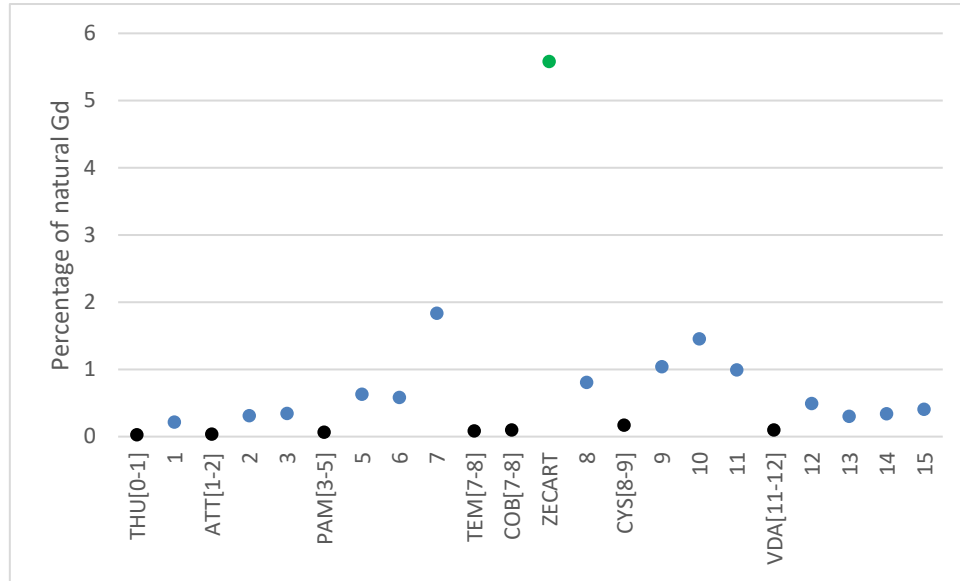


Figure 47: Percentage of Gd naturally present in the Marque River.

The PCA has confirmed the strong influence of WWTPs (through the dimension 1) onto the Marque River behaviour as this dimension represents 36% of the variability. Correlations between some elements have been highlighted. Finally, it should now be interesting to compare the classical tracers of WWTPs along the Marque River such as EC, B, Cl^- with less classical elements.

III.2. Determination of the WWTPs impact using inorganic tracers

III.2.1. Conventional tracers used for WWTPs discharges

Gd anomaly – Gd anomaly (Gd^*) is calculated using Equation 20 (Hissler *et al.*, 2015; Louis *et al.*, 2020):

$$\text{Gd}^* = \frac{\text{Gd}_N}{0.4 \cdot \text{Nd}_N + 0.6 \cdot \text{Dy}_N} \quad (\text{Eqn. 20})$$

With Gd_N , Nd_N , and Dy_N the concentrations of gadolinium, neodymium and dysprosium normalized with the concentrations of European shale. The Figure 48 represents the evolution of the anomaly along the Marque River.

Table 51: Correlation for all the samples (R critical = 0.54, confidence interval 99%).

	B	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	δD	Sr	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ba	Pb	U	Ce	Gd	Pt	T	pH	EC	TOC
B																						
Cl ⁻	0.86																					
SO ₄ ²⁻	-0.22	-0.29																				
δD	-0.65	-0.70	0.10																			
Sr	0.71	0.59	0.01	-0.48																		
Al	0.03	-0.02	-0.10	-0.08	0.50																	
Mn	-0.38	-0.32	0.11	0.28	-0.20	0.09																
Fe	-0.35	-0.42	-0.01	0.37	-0.15	0.33	0.67															
Ni	-0.14	-0.02	0.74	-0.07	-0.15	-0.32	0.30	-0.06														
Cu	0.59	0.38	-0.22	-0.22	0.58	0.40	-0.34	-0.28	-0.27													
Zn	0.54	0.48	-0.08	-0.31	0.08	-0.14	-0.52	-0.39	-0.10	0.34												
As	-0.70	-0.70	-0.19	0.60	-0.46	0.15	0.60	0.52	-0.13	-0.23	-0.58											
Ba	-0.33	-0.32	0.33	0.17	0.32	0.67	0.02	0.02	-0.05	0.22	-0.44	0.24										
Pb	-0.04	-0.25	-0.10	0.03	0.10	0.60	0.12	0.46	-0.40	0.35	0.02	0.33	0.38									
U	-0.49	-0.19	0.14	0.06	-0.48	-0.21	0.56	0.12	0.59	-0.42	-0.47	0.38	-0.02	-0.23								
Ce	-0.67	-0.70	0.07	0.58	-0.31	0.38	0.70	0.82	0.02	-0.22	-0.57	0.85	0.35	0.50	0.33							
Gd	0.56	0.72	-0.11	-0.68	0.50	0.17	-0.14	-0.48	0.21	0.45	0.31	-0.42	0.00	-0.10	0.18	-0.46						
Pt	0.36	0.38	0.19	-0.29	0.75	0.54	-0.31	-0.27	0.02	0.52	0.15	-0.36	0.54	0.03	-0.39	-0.23	0.50					
T	0.58	0.33	0.33	-0.24	0.36	-0.08	-0.36	-0.12	0.14	0.23	0.45	-0.76	-0.26	-0.13	-0.47	-0.48	0.02	0.15				
pH	-0.45	-0.26	0.17	0.44	-0.11	0.46	0.28	0.27	0.09	0.09	-0.10	0.37	0.54	0.33	0.27	0.55	0.02	0.19	-0.34			
EC	0.90	0.96	-0.18	-0.72	0.74	0.12	-0.30	-0.43	0.00	0.55	0.46	-0.69	-0.16	-0.12	-0.24	-0.65	0.79	0.51	0.37	-0.21		
TOC	0.58	0.43	-0.35	-0.30	0.62	0.50	0.09	0.00	-0.16	0.79	0.00	-0.04	0.12	0.24	-0.10	-0.02	0.50	0.35	0.13	0.00	0.58	

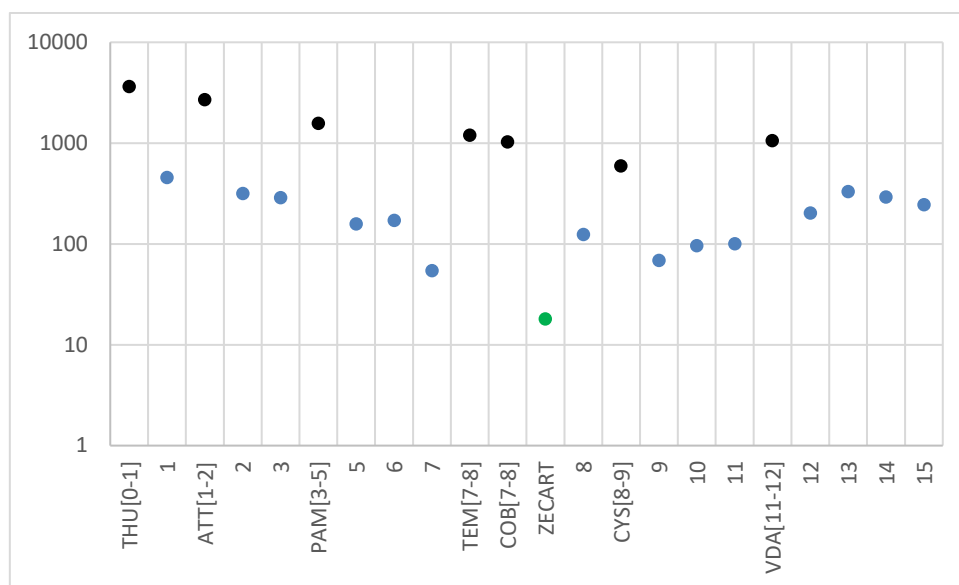


Figure 48: Evolution Gd* (logarithmic scale) along the Marque River.

The WWTPs were really discriminated compared with the other stations along the river. The station located in the Zécart stream had a Gd* value above 10, the lowest one for the Marque River. This station was only impacted by COB[7-8] (and eventually by some septic tanks) and Gd* was not really significant for the Zécart contrary to the other WWTPs on the Marque River. Usually anomaly value is compared with a value obtained with the concentration found in a pristine environment, determined at the watercourse origin. However, the Marque River was already impacted by WWTP at its source. In literature, when Gd* is above 1.4-1.8, an anthropogenic effect could be highlighted (Rabiet, 2006; Louis *et al.*, 2020). This chart clearly demonstrates a high impact of WWTPs and possibly the impact of septic tanks discharges and exceptional (such as the outlier point 4) or recurrent direct untreated sewage discharges onto the Marque River.

Concentrations of chloride and conductivity – The Marque River is a fresh river and chloride concentrations are not expected to be high. Even if the Marque River was found to be strongly impacted from its source by WWTPs outflows, the results of the Section III.2.1 shown significant differences between concentrations of chlorides in WWTPs and those found in the Marque River. Conductivity was also the only physicochemical parameter significantly different test between WWTPs and natural samples according to ANOVA. Both parameters still appeared interesting for assessing the contribution of WWTPs. However, the high

concentrations found at the beginning of the Marque River due to high WWTPs inputs limited the enrichment observed (Figure 43).

Rb/Sr ratios and concentrations of rubidium – Rb/Sr ratio is sometimes used to determine the influence of WWTPs because rubidium is more concentrated in WWTPs outflows than Sr (Nirel and Revaclier, 1999; Rabiet, 2006). In the case of such representation, an increase of the Rb/Sr values is expected for each sampling point just downstream a WWTP. Figure 49 represents the ratio for the different sampling points and the evolution of the concentration of rubidium.

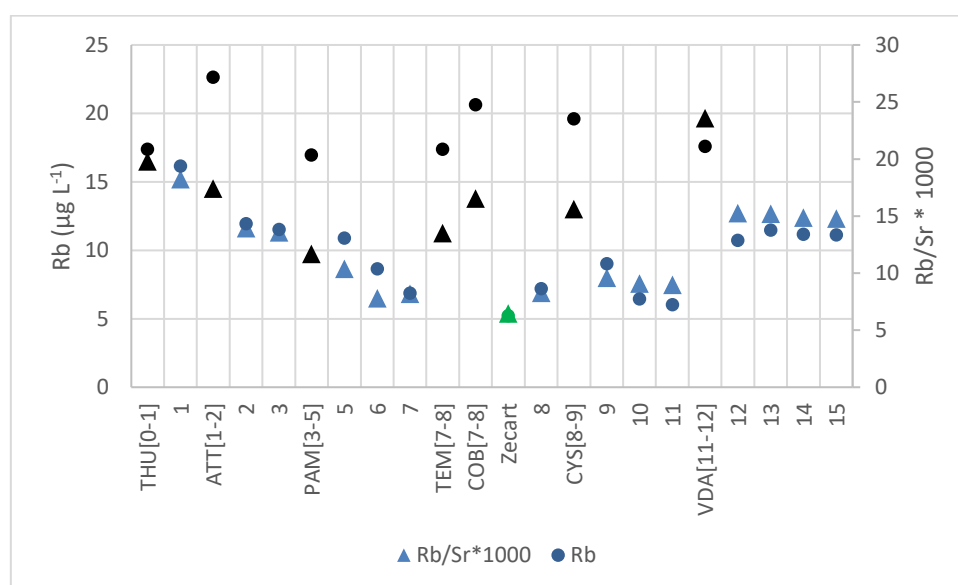


Figure 49: Evolution of Rb (dots) and Rb/Sr ratio (triangles) along the Marque River.

In the case of the Marque River strongly impacted by WWTPs, this ratio does not seem of interest. The ratios varied from 9.7 to 19.6 in the wastewaters according to the plants. Thus, in some natural samples, the ratio Rb/Sr was higher than in WWTPs outflows. The concentration of Rb alone could however be a good tracer for discriminating WWTPs and Marque samples confirming literature studies (Nirel and Revaclier, 1999; Rabiet, 2006) showing high concentrations in WWTPs (see Figure 49). However, despite its high value, an increase of the concentration of Rb was not necessarily observed downstream a WWTP maybe due to a non-conservative behaviour. However, even for Gd and EC, increase of concentration after WWTPs were not always observed.

III.2.2. Assays for selecting other tracers of WWTPs discharges.

These assays were based on the results obtained around Villeneuve-d'Ascq for several reasons. For this point, WWTP discharged directly in the Marque River allowing a direct calculation of the contribution of the outflow. According to Figure 42, two others stations could be of interest: THU[0-1] and PAM[3-5]. Unfortunately, because of the dry event, no upstream station was available for Thumeries (THU[0-1]). For Pont à Marcq (PAM[3-5]), as discussed in Section III.1, a contamination for the upstream station was so significant that this point was discarded. As the Marque River was really impacted by the WWTPs, the concentrations of some conventional tracers in the Marque River were sometimes close to that found in WWTPs (e.g. concentrations of Gd, Rb/Sr) and some behaviours are still difficult to explain. For this reason, the use of new inorganic tracers is studied in this section. The contribution of the WWTP can be calculated using Equation 21:

$$\text{Contribution (\%)} = \frac{[A]_{\text{downstream}} - [A]_{\text{upstream}}}{[A]_{\text{WWTP}} - [A]_{\text{upstream}}} * 100 \quad (\text{Eqn. 21})$$

With [A] representing the concentration of the studied parameter.

However, for calculating such contribution, the studied element needs to have a conservative behaviour. Indeed, if physicochemical reactions occur or if another source brings additional contamination to the river, the contribution will be skewed. The expected contribution was calculated based on Gd, Cl⁻ and EC parameters known for being conservative. Sr/Rb ratio was not used as it had been proved to be not reliable for this study. The values of contributions obtained for the other parameters were thus compared with these expected contributions.

For the upstream station, the "VDA upstream" one was chosen. For the WWTP we focused on the station of VDA[11-12] and for the downstream stations, 3 (12, 13, 15) were used to evaluate the evolution of the contribution and so the potential conservative or non-conservative behaviour of the studied parameters. The three considered parameters (Gd, Cl⁻ and EC) shown contributions, calculated thanks to the Equation 21, between 39-41% for the closest downstream station, 48-49% for the second station and 49-52% for the further one. The first station was located at 1.4km (point 12 in Figure 42) of the WWTP effluent. Thus, the mixing between WWTP outflow and the water was normally completed. The other stations were at 4 km and 7.7 km (point 13 and 15 in Figure 42) of the WWTP outflow. The gap between

the contributions of the WWTP calculated for the points 12 and 13 could be explained by another discharge of contaminated water before the point 13. On the field and on Figure 42, a tributary can clearly be observed. Thus, this discharge can partly skew the calculation of WWTP contribution. Elements were considered suitable for the contribution calculation when the calculated values were around values obtained with the three references parameters ($\pm 5\%$). For the points 13 and 15, only the elements considered as suitable for the station 12 due to similar mixing process are presented. Suitable elements by station are summarized in Table 52.

Table 52: Assessment of the conservative behaviour of several elements in comparison with Cl^- , Gd and EC.

Point 12	Point 13	Point 15
B, F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Ca, K, Mg, Na, Sr, Ni, As, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, U, Pt, O_2 , TOC	F^- , Ca, K, Na, Ni, Rb, Ba, Pt	Ca, K, Na, As, Rb, Mo

From this table, we can notice that really few elements can be used for calculating the contribution of WWTPs at long distance. These parameters are the chloride and nitrate anions, some major elements (Na, Ca, K and Rb) and two other parameters Gd and EC. For calculating contribution at short distance some parameters like F^- , Ni, Ba and Pt could be added to the list of suitable elements. Strangely, boron, which is often used as tracers for WWTPs effluent, has led to a slight overestimation of the contribution (60% vs 50% for the other classical tracers). Such overestimation can be explained by other sources of boron (Hasenmueller and Criss, 2013). Boron isotopic analyses have not been performed in this study but could help in this case to understand the origin of this element. We could observe different behaviours among the discarded parameters in stations 13 or 15 but selected in station 12. Ba, Pt, Cs and TOC showed a diminution of their concentrations probably due to adsorption phenomenon or degradation in the case of the TOC. The other elements displayed an increase followed by a stabilization or a slight decrease with the exception of Ni for which the concentration followed to increase. The conservative behaviour of Pt at short distance was confirmed by additional experiments (section III.3.3) taking into account the concentrations of Gd and Pt.

Other ratios were also investigated for discriminating efficiently WWTPs outflows and natural samples. Instead of the ratio Rb/Sr, we proposed here the use of a B/Rb ratio. This ratio was quite constant in the 7 WWTPs varying from 10.6 to 12.5 contrary to the Rb/Sr ratios. The higher the ratio, the less impacted the river by WWTPs inputs (Figure 50). This ratio allows discriminating efficiently the WWTPs from the natural samples.

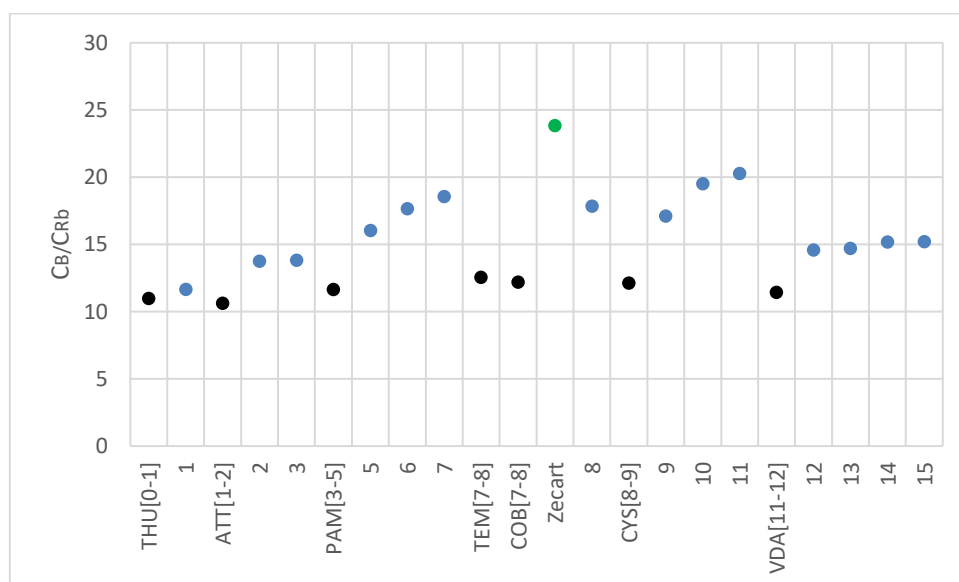


Figure 50: Evolution of B/Rb ratio along the Marque River.

Water isotopes were also analyzed. Correlations were performed with all elements and no correlation was found for $\delta^{18}\text{O}$. On the contrary, as shown in Table 51, δD showed a significant anticorrelation with the usual tracers of WWTPs discharges. The evolution of δD is shown in Figure 43.

In general, δD values were below -44 (except CYS[7-8] and VDA[10-11]) and the Marque River samples were above -44 (except 8). Its use might be of interest in determining WWTP discharges. Moreover, we could observe that the value of δD for point 13 was close to that of VDA[11-12] while for point 12, the value was close to the least contaminated sampling site (characterized by the lowest values of EC and Gd). This change of δD value could indicate an additional input coming from WWTP or non-treated outflow. Looking at the profiles of Gd, Cl^- and EC (Figure 43), a slight difference between points 12 and 13 are already observed, but not as significant as the variation of δD . However, point 11 also had a similar δD as the VDA treatment plant, but in this case no other parameters showed the presence of outflow from

the treatment plant. This parameter could be interesting for tracing WWTP outflow but a better understanding of its variation is needed.

The representation of δD as a function of $\delta^{18}O$ can also be studied and is shown in Figure 51.

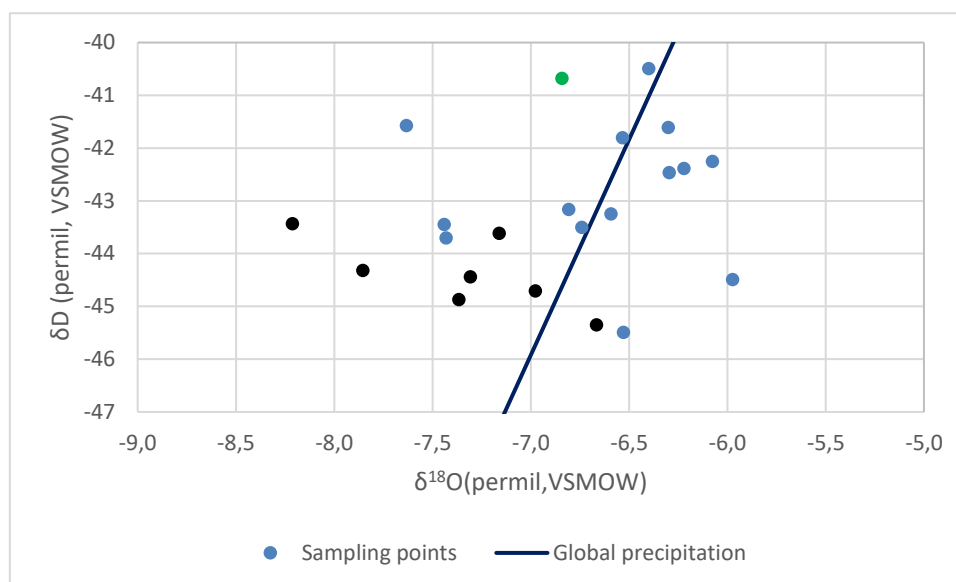


Figure 51: Representation of water isotopes for the samples and the global precipitation.

The average isotopic composition of precipitation in the world is calculated using the equation given by Rozanski *et al.* (1993).

The same pattern was generally observed for WWTPs samples with $\delta^{18}O$ lower than expected for precipitation. Only THU[0-1] had a different behaviour. This difference should again strengthen the hypothesis of another origin of the water for this station. The water in WWTPs comes mainly from drinking water which is groundwater. An isotopic analysis of the groundwater of the chalk aquifer should have been performed to validate this hypothesis. Three water samples had a behaviour close to that observed for the treatment plants. For points 10 and 11 the explanation was probably the same. A significant decrease in values was observed for a large number of parameters between points 9 and 10 showing that dilution occurred. Two hypotheses can be proposed. Dilution may come from (i) the two surface tributaries shown in Figure 42 and/or (ii) an exchange with groundwater. The increase of the concentrations of calcium, the decrease of temperatures, the decrease of the concentrations of REE possibly due to their low concentrations in groundwater (Munemoto *et al.*, 2015; Johannesson *et al.*, 1997) and the decrease of the values for $\delta^{18}O$ may validate the hypothesis of groundwater input from hyporheic zone possibly coupled with an infiltration upstream of this zone. However, δD which is often used as a tracer for groundwater input (Johannesson *et*

al., 1997) did not seem to confirm this hypothesis with a value different from those observed in wastewater treatment plants. Point 6 also behaved similarly to WWTPs. High values for some elements (Ni, Pt, SO_4^{2-} , etc.) were observed but no explanation could be given for these inputs. For the last sampling points, the continuous increase of $\delta^{18}\text{O}$ might indicate evaporation due to the high temperature.

III.2.3. Is a relationship exist between Pt and Gd elements?

A particular focus was performed on these elements. Both are described as Technology Critical Elements (COST TD1407) (Cobelo-García *et al.*, 2015). In addition, these elements can have a common source which is medical field due to the utilization of Gd-based contrast agents for MRI and Pt-based anticancer drugs. It should then be interesting to find a relation between these elements. However, their concentrations in wastewaters were found to be highly variable. Indeed, ratios of Gd to Pt were calculated in the different WWTPs. These ratios varied from 60 (PAM[3-5]) to 2,800 (WWTP THU[0-1]). Various hypothesis can be put forward to explain such differences: (i) differences in the processes applied for wastewater treatment allowing a higher removal of Pt (as Gd is consider as conservative); and (ii) a locally different proportion of people treated for cancer diseases with platinum-based drugs and for people undergoing MRI. For the first hypothesis, sampling of the inflow and outflow of the different WWTPs could be of interest. In the literature, some publications have shown a decrease of the concentration of platinum between the outflow and inflow (Monteiro *et al.*, 2017; Isidori *et al.*, 2016) while others have pointed out no differences (Goullé *et al.*, 2011). The ratio found in the studied WWTP did not seem to be impacted by the punctuality of the sampling. Indeed, grab sampling was performed ($n=5$) for VDA[11-12] over 3 weeks in July 2019 and the Gd/Pt ratio was found to vary from 270 to 340. In this WWTP, concentrations of Gd and Pt were also quite constant (varying from 830 to 980 ng L^{-1} and from 2.6 to 3.2 ng L^{-1} for Gd and Pt respectively). Additional grab samplings was performed ($n=5$) in the same period in another WWTP (MLL), the biggest WWTP in Hauts-de-France region. In this WWTP, concentrations of Gd and Pt were much variable ranging respectively from 870 to 1,670 ng L^{-1} and from 7.7 to 15.2 ng L^{-1} . The ratios obtained were thus different from those obtained in VDA[11-12] but remained quite constant over time, varying from 100 to 130 over the 3 weeks. Additionally, stability tests for short distances were also conducted for these two WWTPs by sampling one

point upstream, the WWTP effluent and four points downstream (the last station was not more than 1.5 km away from the WWTP discharge). The results are shown in Table 53.

Table 53: Variation of Gd/Pt ratios for short distance.

	Ratio Gd/Pt VDA WWTP	Ratio Gd/Pt MLL WWTP
Upstream	290 (-50 m)	143 (-75 m)
Downstream 1	293 (85 m)	134 (45 m)
Downstream 2	310 (250 m)	120 (195 m)
Downstream 3	292 (550 m)	124 (335 m)
Downstream 4	294 (825 m)	118 (1,400 m)

Values under brackets indicate the distance from the WWTP outflow.

From these results, we observed similar Gd/Pt ratios for the 4 downstream sampling points showing a conservative behaviour of Pt at short scale. There was not so much information about platinum drug stability in natural river flow (Curtis *et al.*, 2010; Turner and Mascorda, 2015; Lenz *et al.*, 2007b). It is well known that degradations of anticancer Pt-drugs occur in body and during WWTPs processes (Di Pasqua *et al.*, 2012; Hann *et al.*, 2005). The short-term stability added with the non-conservative behaviour of Pt at longer scale should indicate an adsorption process of Pt on organic matter (Wood *et al.*, 1990b; Cobelo-García *et al.*, 2007) or a stabilization with inorganic species (correlation with sulphate ions in section III.2.2) which could occur but not instantaneously.

Gd/Pt ratios could be a relevant parameter to determine the sources of a pollution but also the change of speciation that could occur after the mixing of WWTP discharge in the river flow. The common source of Gd and Pt is really interesting and the fact that Pt can also come from catalytic converters abrasion can be a way for the discrimination of WWTPs effluent and rainwater intakes. Gd and Pt are two elements easily quantifiable by ICP-MS because their interferences are not really concentrated. The ratios were quite constant over time (for each WWTP separately), in dry condition. Further experiments like high frequency sampling should be performed to see in what extent rainwater falls can modify (i) the ratio in WWTP; (ii) the conservative behaviour of Pt on short scale; and (iii) the ratio in the Marque River. Based on previous studies, the concentrations of Pt are expected to increase, during the first rains, due to the intake from soil washing containing Pt particles coming from automotive catalytic

converters (Monteiro *et al.*, 2017; Laschka and Nachtwey, 1997). Such studies have been performed only on WWTP but assessing the change of platinum behaviour between dry and rainy weather along a riverbed could be of interest for understanding the sources of the pollution.

IV. Conclusion

The Marque River is strongly impacted by WWTPs running out their outflows in the watershed during dry event. This conclusion is firstly based on flow calculation thanks to the data furnished by the WWTP owners and the flow determined by two monitoring stations along the river. The evolution of some parameters along the river has also been studied and PCA analysis has been performed and confirmed the results obtained with the flow calculation. Indeed, the presence of WWTPs has been found to be one of the main parameters for explaining the changes of the concentrations of elements along the Marque River (35% of the global variability). Moreover, the PCA treatment has allowed to determine which elements are positively or negatively correlated with the presence of WWTPs (EC, Gd, B, Cl⁻, δ D) and the existence of correlations for other elements linked to similar adsorption properties (As, Ce, Fe, Mn). Contribution of the WWTP VDA has been assessed using parameters already proposed in the literature based on their conservative behaviour. This WWTP contributes to 50% of the downstream flow of the Marque River according to the calculation. Other elements have been evaluated with the aim to find new inorganic tracers applicable in case of WWTPs contaminations. Numerous elements have been found to be reliable for the calculation of the WWTP contribution on short scale (less than 2km). For long scale studies, no element has been found really interesting. Nevertheless, B/Rb ratios and the use of δ D values have been proposed for a better discrimination of WWTPs discharges and natural samples. Finally, even if Pt is non-conservative (at long scale) its use to determine the origin of the effluent or to understand adsorption process which can occur is still applicable by calculating Gd/Pt ratios. Such ratios are very variable from one plant to another but seem to remain relatively constant in the same WWTP over time in dry periods. Further investigations have to be performed to assess the influence of rainfalls on the stability of Pt and on the ratios of Gd/Pt

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions et Perspectives

Au cours de cette thèse, de nombreux travaux analytiques ont été menés afin de quantifier de manière précise, sensible et juste un certain nombre d'éléments d'intérêt critique pour la technologie comme les terres rares ou les platinoïdes à l'exception de l'osmium. Un développement analytique conséquent a été réalisé afin d'obtenir des méthodes de quantification les plus robustes possible pour les deux familles étudiées. Les différentes étapes de ce travail en laboratoire et leurs objectifs ont été schématisés Figure 52.

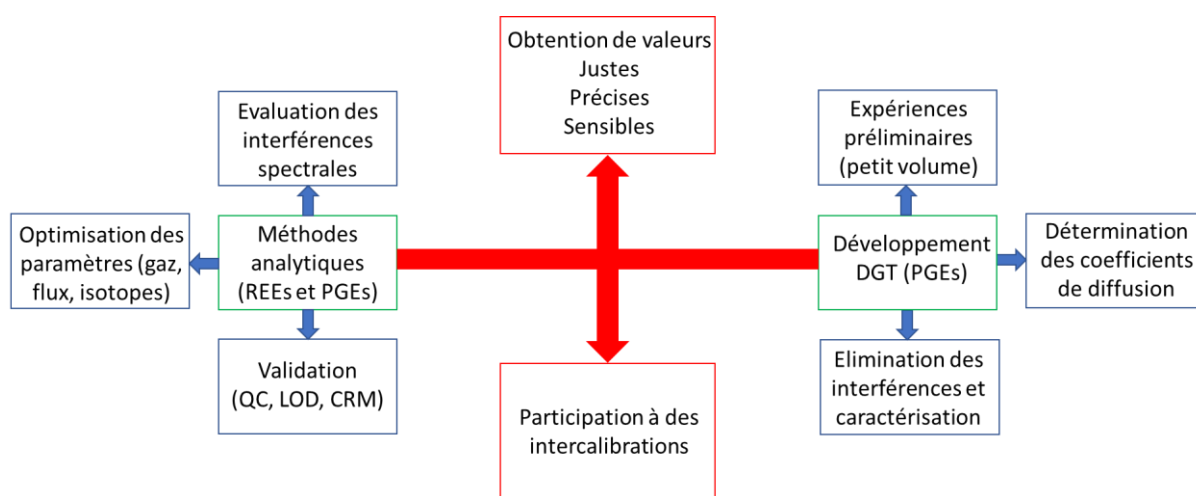


Figure 52 : Synthèse schématique du développement réalisée en laboratoire.

Les axes principaux de recherche (vert), les résultats (bleu) et les objectifs (rouge) sont représentés.

Dans le cas des terres rares, l'accent a été particulièrement mis sur le développement d'une méthode de quantification par ICP-MS en utilisant la cellule de collision intégrée à l'appareil. Un ajustement judicieux des flux d'hélium et des différences de tension entre la cellule de collision et l'analyseur quadripolaire (discrimination en énergie cinétique) a été réalisé pour chacun des éléments étudiés. Cette méthode analytique a été approfondie afin de connaître ses limites d'utilisation. La détermination des limites de détection ou des ratios maximaux $\frac{C_{\text{interfèrent}}}{C_{\text{Élément d'intérêt}}}$ à partir desquels on observe une surestimation des concentrations de plus de 10% a notamment été effectuée. Cette quantification ne nécessite pas de corrections mathématiques ni de préconcentration ce qui permet un gain de temps et de justesse non négligeable. En se basant sur des données issues d'une base européenne géochimique de référence (FOREGS), il a été mis en évidence que la méthode était applicable pour la majorité des éléments étudiés même dans le cas de l'euprium dans les sédiments et certaines eaux. Quelques limites ont cependant été soulignées notamment pour des eaux très fortement

impactées par des rejets de STEU ou des eaux présentant des caractéristiques géochimiques particulières (forte concentration en Sr ou Ba par exemple).

En parallèle, une méthode analytique sur l'ICP-MS pour les platinoïdes a également été développée. Il a été toutefois très vite mis en évidence que la présence en quantité importante d'interférents tels que le strontium dans le milieu constituait un frein pour la quantification directe de ces éléments à l'état d'ultra-traces. Un système de préconcentration a donc été envisagé afin de réduire l'importance des interférences. En lieu et place d'un système de préconcentration classique en laboratoire, nécessitant de grand volume d'eau parfois compliqué à récolter et à traiter, un système de préconcentration *in situ* utilisant la technique des échantillonneurs passifs dits DGT a été employée. Le protocole de confection des DGT a été élaboré entièrement durant cette thèse. Cette confection a débuté par le choix des résines utilisées (AG MP-1, une résine échangeuse d'anion fonctionnalisée avec des amines quaternaires et S-920, une résine chélatante et échangeuse d'anion fonctionnalisée avec des ions thiouronium). Plusieurs paramètres (cinétique et sélectivités d'accumulation, élution, etc.) ont ensuite été étudiés avant de déterminer les coefficients de diffusion propres aux deux résines sélectionnées. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux publiés dans une seule étude de la littérature axée sur Pd, Pt et Rh. Les coefficients de diffusion pour deux nouveaux éléments ont par ailleurs été déterminés (Ir, Ru). Pour la première fois, les coefficients de diffusion de trois médicaments anticancéreux à base de platine ont été déterminés. Les résultats ont montré une différence d'adsorption significative des résines vis-à-vis de ces différents médicaments. La résine AG MP-1 s'est montrée généralement moins efficace pour adsorber ce type de composés (coefficients de diffusion variant de $2,5 \cdot 10^{-7}$ à $3,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$) que la S-920 (coefficients de diffusion variant de $1 \cdot 10^{-6}$ à $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$).

En plus du développement en laboratoire, des études de terrains multiples et variées ont été effectuées afin de pouvoir appliquer les résultats obtenus en laboratoire sur des échantillons environnementaux, but ultime de ce travail. Les différentes étapes de ces études sur le terrain et leurs objectifs ont été schématisés Figure 53.

Conclusions et Perspectives

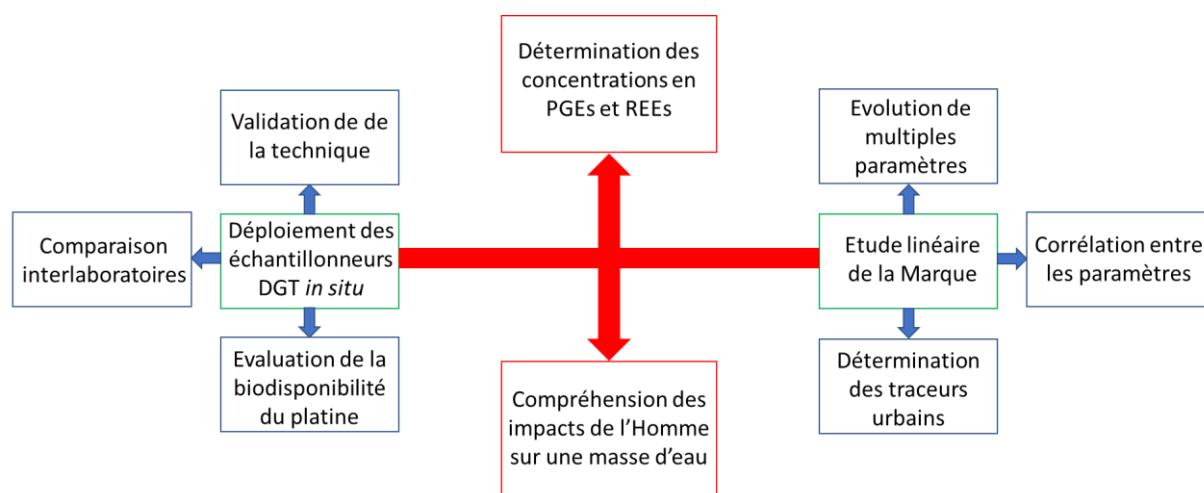


Figure 53 : Synthèse schématique des études réalisées sur le terrain.

Les axes principaux de recherche (vert), les résultats (bleu) et les objectifs (rouge) sont représentés.

Des campagnes de mesure *in situ*, une première pour ce type de technique employée pour la quantification des platinoïdes, ont été réalisées. La première étude, réalisée en collaboration avec la Vrije Universiteit Brussel (Belgique) a permis de mettre en évidence des résultats concordants pour le platine. Pour d'autres éléments comme le rhodium, des différences ont pu être observées et les explications de telles différences restent en cours de discussion même si certaines hypothèses peuvent d'ores et déjà être avancées (protocoles d'élution différents, différence d'appareillage utilisé avec pour conséquence des interférences possiblement non résolues dans certains cas, etc.). La deuxième étude, réalisée dans les 2 principales STEU de la métropole Lilloise (Marquette-lez-Lille et Villeneuve-d'Ascq) a permis de déterminer des concentrations en Ir, Rh et Ru pouvant descendre jusqu'à quelques pg L^{-1} . L'importance de la technique DGT a notamment été mise en évidence pour la quantification du rhodium et du palladium, pour lesquels les mesures ponctuelles par ICP-MS sont sujettes à des interférences très fortes d'oxydes de strontium. Des différences obtenues sur les concentrations en platine ont également été relevées au cours des différentes expériences sur le terrain. Ces différences observées ont ouvert la porte à des analyses complémentaires sur les médicaments anticancéreux. Il a été suggéré que des différences de spéciation et/ou de dégradation des principes actifs anticancéreux selon les saisons (avril vs juillet) ou les milieux (la Marque Rivière vs effluents directs de STEU) peuvent influencer sur les mesures par DGT.

Enfin, la Marque Rivière a été étudiée sur l'ensemble de son linéaire afin de déterminer les impacts des STEU présentes sur le bassin versant de ce cours d'eau en période de fort étiage (juillet 2019). Il résulte de cette étude que ce cours d'eau, soumis à la DCE et devant atteindre

en 2027 un bon état chimique avec un objectif moins strict concernant l'état écologique, est très fortement impacté par la pollution urbaine liée aux STEU. La première partie de la Marque est principalement alimentée par des effluents issus de STEU, la source se trouvant à Mons-en-Pévèle étant pratiquement à sec. Cette partie est caractérisée notamment par des valeurs très élevées de conductivité (supérieure à $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$) et de concentrations élevées en bore, chlorure et gadolinium, tous connus pour être des marqueurs de rejets de STEU. Une dilution des effluents de ces stations est ensuite observée dans un second tronçon de la rivière. Cette dilution est liée à un apport d'eaux souterraines et/ou d'eaux provenant de zones humides jouxtant la Marque Rivière. L'un des objectifs de cette étude de terrain était de vérifier l'efficacité des traceurs d'effluents de STEU utilisés couramment dans la littérature et de trouver de nouveaux traceurs en s'intéressant particulièrement au platine et aux terres rares. Le rubidium, le bore et le gadolinium se sont avérés être des traceurs particulièrement efficaces afin de discriminer les eaux naturelles des eaux de STEU. D'autres paramètres comme la concentration en ions chlorures, la conductivité ou le ratio Rb/Sr peuvent être suivis mais ne mettent pas toujours en évidence la présence de STEU à cause des fortes concentrations observables dès le début de la Marque Rivière. De nouveaux facteurs ont été proposés, notamment un ratio B/Rb (plus discriminant que le rapport Rb/Sr généralement proposé) assez constant dans les différentes STEU et supérieur aux valeurs des échantillons naturels. Les isotopes de l'eau ont également été étudiés et pourraient donner des indications intéressantes quant à la présence d'ANC ou d'échanges avec des eaux souterraines. De même, un ratio Gd/Pt pourrait se révéler être un rapport intéressant afin d'identifier un apport d'eaux pluviales ou encore pour déterminer des processus d'adsorption/précipitation le long du cours d'eau. En effet, sur de courtes distances, les concentrations en médicaments à base de platine et en complexes de gadolinium sont relativement stables. Pour des distances plus longues, le rapport Gd/Pt pourrait augmenter du fait du comportement conservatif des complexes de Gd contrairement aux médicaments à base de platine (en se basant sur la stabilité dans le corps humain). Cependant, ce ratio n'a pas été étudié plus en détail au cours de cette étude et seul des résultats préliminaires ont pu être mis en évidence. Parmi ces résultats on retrouve des ratios Gd/Pt très différents d'une STEU à une autre mais également des ratios Gd/Pt assez constants, environ 10% de variation, au cours du temps pour une même STEU sans apport d'eaux pluviales.

Cette étude ouvre de nombreuses perspectives tant sur l'aspect de la quantification de tels éléments que sur leur devenir dans l'environnement. Tout d'abord, les méthodes analytiques mises en place au cours de cette thèse pourraient encore être améliorées et transposables avec un matériel plus performant. Le LASIRE va en effet se munir d'un système de désolvatation en 2021. De tels systèmes d'introduction permettent de diminuer la présence d'interférences de type (hydr-)oxydes et d'augmenter la sensibilité des mesures par ICP-MS.

Concernant le développement des échantillonneurs passifs DGT, les premiers résultats obtenus sur le terrain permettent de valider l'applicabilité de la technique aux très faibles concentrations environnementales. Cependant, de nombreuses questions concernant notamment la spéciation des platinoïdes restent en suspens. Dans cette étude, il a été choisi de ne se baser que sur les coefficients de diffusion des espèces les plus labiles c'est-à-dire les espèces chlorocomplexées. Or, le platine dans l'eau peut se retrouver sous formes de nanoparticules métalliques, de complexes hydroxylés ou de complexes mixtes de chlorures et d'hydroxydes. De plus, son degré d'oxydation peut varier selon le type d'eau étudié. Le rhodium peut également changer de spéciation au cours du temps passant de complexes exclusivement chlorés à des espèces mixtes d'hydroxydes et de chlorures. Une telle évolution peut impacter la diffusion de l'élément au sein du gel. Enfin, une partie pourrait également être dédiée à la spéciation des médicaments anticancéreux à base de platine. Il a été montré que des comportements différents d'adsorption pouvaient être observés selon les résines et les médicaments étudiés. Cependant, la spéciation des médicaments en sortie de STEU n'est sans doute pas la même que celle obtenue lors des expériences réalisées en laboratoire pour déterminer les coefficients de diffusion (dégradations biologiques par le corps humain non prises en compte, transformations dans le réseau, lors des traitements en STEU...). Des études à des concentrations aussi basses que celles utilisées au cours de l'étude semblent difficiles pour mieux comprendre la spéciation de ces médicaments. Cependant, une étude combinant couplage HPLC-ICP-MS et échantillonneurs passifs DGT pourrait être envisagée avec des concentrations proche du $\mu\text{g L}^{-1}$. Cette étude, pour laquelle la variation de nombreux paramètres (pH, concentration en chlorure, temps de vieillissement des médicaments) peut être envisagée, pourrait non seulement mettre en évidence les différents métabolites des anticancéreux mais aussi expliquer les différences d'adsorption observées selon les résines et les médicaments. L'incertitude totale de la technique reste également à approfondir. Dans

cette thèse, les incertitudes étaient surtout estimées en fonction de la variation du nombre de répliques (nombre d'échantillonneurs DGT exposés). Lorsque la variabilité des répliques est forte celle-ci contribue majoritairement à l'incertitude totale. Cependant, pour le platine de faibles écarts types ont parfois été observés minimisant de ce fait l'incertitude. La prise en compte d'autres types d'incertitudes comme ceux du coefficient de diffusion ou du facteur d'élution peuvent alors permettre de mieux estimer l'incertitude totale.

Enfin, un plus grand nombre d'analyses *in situ* pourrait être réalisé afin de mieux comprendre le devenir des platinoïdes, des terres rares et des composés médicamenteux à base de Gd et Pt dans l'environnement. La première étude sur la Marque Rivière a mis en avant un certain nombre de tendances. Cependant, une seule étude réalisée par temps sec n'est pas suffisante pour comprendre finement les apports et processus ayant lieu dans cette rivière. D'autres études le long de la Marque Rivière pourraient être effectuées à différentes saisons, avec des conditions météorologiques contrastées. En effet, si les STEU ont été identifiées comme le principal facteur de variation de la concentration des éléments dans la Marque Rivière par temps sec, d'autres facteurs pourraient également être importants dans des conditions différentes (lessivage des champs, utilisation de pesticides à des saisons précises, etc.). Des études DGT pour la quantification des platinoïdes pourraient être réalisées simultanément afin de déterminer les concentrations des platinoïdes non quantifiables par des études ponctuelles (Ir, Pd, Rh, Ru). Il serait également intéressant d'inclure d'autres traceurs de rejets urbains non étudiés dans ce manuscrit (caféine, sucralose, isotope du bore, etc.) pour aller plus loin dans la discrimination entre les apports des STEU et les apports des ANC, voire des fuites ou des problèmes ponctuels dans les réseaux d'eaux usées. Ce projet pourrait au final conduire à la mise en place d'une stratégie avancée pour l'étude d'autres cours d'eau, soumis à des problèmes de pollutions urbaines, souvent complexes et hétérogènes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- ABBOTT A. N., HALEY B. A., MCMANUS J., REIMERS C. E., CLARE E. [2015] .- The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 154**, pp. 186-200
- ABDOU M. [2018] .- Cycles biogéochimiques du platine dans les environnements côtiers .- Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 275 p.
- ABDOU M., DUTRUCH L., SCHÄFER J., ZALDIBAR B., MEDRANO R., IZIGARRE U., GIL-DÍAZ T., BOSSY C., CATROUILLET C., HU R., COYNEL A., LERAT A., COBELO-GARCÍA A., BLANC G., SOTO M. [2018] .- Tracing platinum accumulation kinetics in oyster *Crassostrea gigas*, a sentinel species in coastal marine environments .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 615**, pp. 652-663
- ABDOU M., SCHÄFER J., HU R., GIL-DÍAZ T., GARNIER C., BRACH-PAPA C., CHIFFOLEAU J.-F., CHARMASSON S., GINER F., DUTRUCH L., BLANC G. [2019] .- Platinum in sediments and mussels from the northwestern Mediterranean coast: Temporal and spatial aspects .- *Chemosphere*, **Vol. 215**, pp. 783-792
- ABDULBUR-ALFAKOURY E., VAN ZUTPHEN S., LEERMAKERS M. [2019] .- Development of the diffusive gradients in thin films technique (DGT) for platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) in natural waters .- *Talanta*, **Vol. 203**, pp. 34-48
- AIDE M. T., AIDE C. [2012] .- Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis .- *ISRN Soil Science*, **Vol. 2012**, pp. 1-11
- AKAGI T. [2013] .- Rare earth element (REE)-silicic acid complexes in seawater to explain the incorporation of REEs in opal and the “leftover” REEs in surface water; New interpretation of dissolved REE distribution profiles .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 113**, pp. 174-192
- AKSENTOV K. I., SATTAROVA V. V. [2016] .- Geochemistry of rare earth elements in the modern sediments of Amur Bay (*the Japan/East Sea*) .- *Russian Geology and Geophysics*, **Vol. 57 (7)**, pp. 1040-1047
- ALAKANGAS L. J., MATHURIN F. A., FAARINEN M., WALLIN B., ÅSTRÖM M. E. [2014] .- Sampling and characterizing rare earth elements in groundwater in deep-lying fractures in granitoids under *in situ* high-pressure and low-redox conditions .- *Aquatic Geochemistry*, **Vol. 20 (4)**, pp. 405-418
- ALBERTO M. E., LUCAS M. F., PAVELKA M., RUSSO N. [2008] .- The degradation pathways in chloride medium of the third generation anticancer drug oxaliplatin .- *The Journal of Physical Chemistry. B*, **Vol. 112**, pp. 10765-10768
- ALIBO D. S., NOZAKI Y. [1999] .- Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 63 (3-4)**, pp. 363-372
- ALMÉCJA C., SHARMA M., COBELO-GARCÍA A., SANTOS-ECHANDÍA J., CAETANO M. [2015] .- Osmium and platinum decoupling in the environment: Evidences in intertidal sediments (Tagus Estuary, SW Europe) .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 49 (11)**, pp. 6545-6553
- ALONSO E., SHERMAN A. M., WALLINGTON T. J., EVERSON M. P., FIELD F. R., ROTH R., KIRCHAIN R. E. [2012] .- Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 46 (6)**, pp. 3406-3414
- American Geological Institut [1997] .- Dictionary of mining, mineral and related terms .- 646 p.

- AMNEKEV J., SÖRME L., AUGUSTSSON A., BERGBÄCK B. [2015] .- The increase in bismuth consumption in sewage sludge .- *Water, Air and Soil Pollution*, **Vol. 226 (4)**, pp. 1-11
- AMYOT M., CLAYDEN M. G., MACMILLAN G. A., PERRON T., ARSCOTT-GAUVIN A. [2017] .- Fate and trophic transfer of rare earth elements in temperate lake food webs .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 51 (11)**, pp. 6009-6017
- ANDERSSON K., DAHLQVIST R., TURNER D., STOLPE B., LARSSON T., INGRI J., ANDERSSON P. [2006] .- Colloidal rare earth elements in a boreal river: changing sources and distributions during the spring flood .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 70 (13)**, 3261-3274
- ARDINI F., SOGGIA F., RUGI F., UDISTI R., GROTTI M. [2010] .- Conversion of rare earth elements to molecular oxide ions in a dynamic reaction cell and consequences on their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 25 (10)**, pp. 1588-1597
- ARIES S., VALLADON M., POLVÉ M., DUPRÉ B. [2000] .- A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples .- *Geostandards Newsletter*, **Vol. 24 (1)**, pp. 19-31
- ARSLAN Z., OYMAK T., WHITE J. [2018] .- Triethylamine-assisted $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coprecipitation/preconcentration for determination of trace metals and rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 1008**, pp. 18-28
- ARTLET S., CREUTZENBERG O., KOCK H., LESVEN K., NACHTIGALL D., HEINRICH U., RÜHLE T., SCHLÖGL R. [1999] .- Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 228 (2-3)**, pp. 219-242
- AUBERT D., STILLE P., PROBST A., GAUTHIER-LAFAYE F., POURCELOT L., DEL NERO M. [2002] .- Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 66 (19)**, pp. 3339-3350
- AZAROUAL M., ROMAND B., FREYSSINET P., DISNAR J.-R. [2001] .- Solubility of platinum in aqueous solutions at 25°C and pHs 4 to 10 under oxidizing conditions .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 65 (24)**, pp. 4453-4466
- BACQUART T., FRISBIE S., MITCHELL E., GRIGG L., COLE C., SMALL C., SARKAR B. [2015] .- Multiple inorganic toxic substances contaminating the groundwater of Myingyan Township, Myanmar: Arsenic, manganese, fluoride, iron and uranium .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 517**, pp. 232-245
- BALARAM V. [2019] .- Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact .- *Geoscience Frontiers*, **Vol. 10 (4)**, pp. 1285-1303
- BALTZER N., COPPONNEX T. [2014] .- Precious metals for biomedical applications .- *Cambridge: Elsevier Science and Technology*, 236 p.
- BANAKAR V. K., HEIN J. R., RAJANI R. P., CHODANKAR A. R. [2007] .- Platinum group elements and gold in ferromanganese crusts from Afanasiy-Nikitin seamount, equatorial Indian Ocean: Sources and fractionation .- *Journal of Earth System Science*, **Vol. 116 (1)**, pp. 3-13
- BARAL A., ENGELKEN R., STEWART P. [2006] .- Chromium-based regulations applicable to metal finishing industries in the United States; A policy assessment .- *Review of Policy Research*, **Vol. 23 (1)**, 21 p.

- BARANOV V. I., BANDURA D. R., TANNER S. D. [2000] .- Reaction cell approach to the oxide problem .- presented at Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Ft. Lauderdale, Florida, Book of abstracts, p. 375
- BARBANTE C., COZZI G., CAPODAGLIO G., VAN DE VELDE K., FERRARI C., VEYSSEYRE A., BOUTRON C. F., SCARPONI G., CESCONE P. [1999] .- Determination of Rh, Pd, and Pt in polar and alpine snow and ice by double-focusing ICPMS with microconcentric nebulization .- *Analytical Chemistry*, **Vol. 71 (19)**, pp. 4125-4133
- BARBANTE C., VEYSSEYRE A., FERRARI C., VAN DE VELDE K., MOREL C., CAPODAGLIO G., CESCONE P., SCARPONI G., BOUTRON C. [2001] .- Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium and rhodium .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 35 (5)**, pp. 835-839
- BARBER L. B., MURPHY S. F., VERPLANCK P. L., SANDSTROM M. W., TAYLOR H. E., FURLONG E. T. [2006] .- Chemical loading into surface water along a hydrological, biogeochemical, and land use gradient; a holistic watershed approach .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 40 (2)**, pp. 475-486
- BARREAU M. [2017] .- Etude de la réduction catalytique sélective (SCR) des Nox par un mélange éthanol-ammoniac .- Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 243 p.
- BAU M. [1999] .- Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 63 (1)**, pp. 67-77
- BAU M., DULSKI P. [1996] .- Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters .- *Earth and Planetary Science Letters*, **Vol. 143 (1-4)**, pp. 245-255
- BAU M., SCHMIDT K., PACK A., BENDEL V., KRAEMER D. [2018] .- The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 90**, pp. 142-149
- BAYON G., BIROT D., BOLLINGER C., BARRAT J. A. [2011] .- Multi-element determination of trace elements in natural water reference materials by ICP-SFMS after Tm addition and iron co-precipitation .- *Geostandards and Geoanalytical Research*, **Vol. 35 (1)**, pp. 145-153
- BECKER J. S. [2007] .- Inorganic Mass Spectrometry principles and applications .- Wiley, 514 p.
- BECKER S., DIETZE H.-J. [1997] .- Double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry for highly sensitive multi-element and isotopic analysis .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 12 (9)**, pp. 881-889
- BEGUM Z., BALARAM V., AHMAD, S. M., SATYANARAYANAN M., GNANESHWAR R. [2007] .- Determination of trace and rare earth elements in marine sediment reference materials by ICP-MS: comparison of open and closed acid digestion methods .- *Atomic Spectroscopy*, **Vol. 28 (2)**, pp. 41-50
- BELL D. N., LIU J. J., TINGLE M. D., MCKEAGE M. J. [2006] .- Specific determination of intact cisplatin and monohydrated cisplatin in human plasma and culture medium ultrafiltrates using HPLC on-line with inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Journal of Chromatography B*, **Vol. 837 (1)**, pp. 29-34
- BELLES A., ALARY C., CRIQUET J., BILLON G. [2016] .- A new application of passive sampler as indicators of *in-situ* biodegradation processes .- *Chemosphere*, **Vol. 164**, pp. 347-354
- BENGUEREL E., DEMOPOULOS G. P., HARRIS G. B. [1996] .- Speciation and separation of rhodium (III) from chloride solutions: a critical review .- *Hydrometallurgy*, **Vol. 40 (1)**, pp. 135-152

- BENNETT W. W., TESDALE P., PANTHER J. G., WELSH D. T., JOLLEY D. F. [2011] .- Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradient in thin films: Selective binding of As^{III} by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel .- *Analytical Chemistry*, **Vol. 83**, pp. 8293-8299
- BERGAMO A., GAIDDON C., SCHELLENS J. H. M., BEIJNEN J. H., SAVA G. [2012] .- Approaching tumour therapy beyond platinum drugs: status of the art and perspectives of ruthenium drug candidates .- *Journal of Inorganic Biochemistry*, **Vol. 106 (1)**, pp. 90-99
- BERNAGAUD A.-S., CONCHE F., TOURNADRE P., DURAND J.-F., BRETIN T. [2011] .- Etude accidentologique sur les voies rapides urbaines de type autoroutier françaises dans le cadre de la refonte de l'ICTAVRU .- CERTU/CETE
- BERNSTEIN E. J., SCHMIDT-LAUBER C., KAY J. M. D. [2012] .- Nephrogenic systemic fibrosis: A systemic fibrosing disease resulting from gadolinium exposure .- *Best Practice and Research: Clinical Rheumatology*, **Vol. 26 (4)**, pp. 489-503
- BERTINE K. K., KOIDE M., GOLDBERG E. D. [1993] .- Aspects of rhodium marine chemistry .- *Marine Chemistry*, **Vol. 42 (3)**, pp. 199-210
- BERTINE K. K., KOIDE M., GOLDBERG E. D. [1996] .- Comparative marine chemistries of some trivalent metals-bismuth, rhodium and rare earth elements .- *Marine Chemistry*, **Vol. 53 (1)**, pp. 89-100
- BESSE J.-P., LATOUR J.-F., GARRIC J. [2012] .- Anticancer drugs in surface waters. What can we say about the occurrence and environmental significance of cytotoxic, cytostatic and endocrine therapy drugs? .- *Environment International*, **Vol. 39 (1)**, 73-86
- BIDDAU R., BENSIMON M., CIDU R., PARRIAUX A. [2009] .- Rare earth elements in groundwater from different Alpine aquifers .- *Chemie der Erde*, **Vol. 69 (4)**, pp. 327-339
- BIRKA M., ROSCHER J., HOLTKAMP M., SPERLING M., KARST U. [2016b] .- Investigating the stability of gadolinium based contrast agents towards UV radiation .- *Water Research*, **Vol. 91**, pp. 244-250
- BIRKA M., WEHE C. A., HACHMÖLLER O., SPERLING M., KARST U. [2016a] .- Tracing gadolinium-based contrast agents from surface water to drinking water by means of speciation analysis .- *Journal of Chromatography A*, **Vol. 1440**, pp. 105-111
- BIRKE M., RAUCH U., STUMMEYER J., LORENZ H., KEILERT B. [2018] .- A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the change of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013 .- *Journal of Geochemical Exploration*, **Vol. 187**, pp. 72-96
- BLINOVA I., LUKJANOVA A., MUNA M., VIJA H., KAHRY A. [2018] .- Evaluation of the potential hazard of lanthanides to freshwater microcrustaceans .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 642**, pp. 1100-1107
- BLINOVA I., MUNA M., HEINLAAN M., LUKJANOVA A., KAHRU A. [2020] .- Potential hazard of lanthanides and lanthanide-based nanoparticles to aquatic ecosystems: data gaps, challenges and future research needs derived from bibliometric analysis .- *Nanomaterials*, **Vol. 10**, 328
- BOILY J.-F., SEWARD [2002] .- Hydrolysis and precipitation of Pd(II) in 0.6 m NaCl .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 66**, A88
- BOILY J.-F., SEWARD T. M., CHARNOCK J. M. [2007] .- Hydrolysis and precipitation of Pd(II) in 0.6 mol kg⁻¹ NaCl: A potentiometric spectrophotometric, and EXFAS study .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 71 (20)**, pp. 4834-4845

- BOLEA-FERNANDEZ E., BALCAEN L., RESANO M., [2017] .- Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 32 (9)**, pp. 1660-1679
- BONNAIL E., PÉREZ-LÓPEZ R., SARMIENTO A., NIETO J. M., DEL VALLS T. A. [2017] .- A novel approach for acid mine drainage pollution biomonitoring using rare earth elements bioaccumulated in the freshwater clam *Corbicula fluminea* .- *Journal of Hazardous Materials*, **Vol. 338**, pp. 466-471
- BORGMANN Y., COUILLARD Y., DOYLE P., DIXON D. G. [2005] .- Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyalella Azteca* at two levels of water hardness .- *Environmental Toxicology and Chemistry*, **Vol. 24 (3)**, pp. 641-652
- BORREGO J., LOPEZ-GONZALEZ N., CARRO B., LOZANO-SORIA O. [2004] .- Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain) .- *Marine Pollution Bulletin*, **Vol. 49 (11-12)**, pp. 1045-1053
- BOUGHRIET A., PROIX N., BILLON G., RECOURT P., OUDDANE B. [2007] .- Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments (Northern France): concentration levels and chemical fractionation .- *Water, Air and Soil Pollution*, **Vol. 180**, pp. 83–95
- BOUISSOU-SCHURTZ C., HOUETO P., GUERBET M., BACHELOT M., CASELLAS C., MAUCLAIRE A.-C., PANETIER P., DELVAL C., MASSET D. [2014] .- Ecological risk assessment of the presence of pharmaceutical residues in a French national water survey .- *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **Vol. 69 (3)**, pp. 296-303
- BOUVET D., MICHALOWICZ A., CRAUSTE-MANCIET S., CURIS E., NICOLIS I., OLIVI L., VLAIC G., BROSSARD D., PROVOST K. [2006] .- EXAFS characterization of oxaliplatin anticancer drug and its degradation in chloride media .- *Journal of Synchrotron Radiation*, **Vol. 13 (6)**, pp. 477-483
- BOWLES J. F. W., BOWLES J. H., GIZE A. P. [2018] .- C₁₄₋₂₂ n-alkanes in soil from the Freetown Layered intrusion, Sierra Leone: Products of Pt catalytic breakdown of natural longer chain n-alkanes? .- *Minerals*, **Vol. 8 (3)**, 105
- BRAND S. J., ERASMUS J. H., LABUSCHAGNE M., GRABNER D., NACHEV M., ZIMMERMANN S., WEPENER V., SMIT N., SURES B. [2019] .- Bioaccumulation and metal-associated biomarker responses in a freshwater mussel, *Dreissena polymorpha*, following short-term platinum exposure .- *Environmental Pollution*, **Vol. 246**, pp. 69-78
- BRAUN J.J., VIERS J., DUPRÉ B., POLVÉ B., NDAM J., MULLER J. P. [1998] .- Solid/Liquid fractionation in the Lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions .- *Geochimica et Cosmochimica*, **Vol. 62 (2)**, pp. 273-299
- BRELLE J., BLATTER A., ZIEGENHAGEN R. [2009] .- Precious palladium-aluminium-based alloys with high hardness and workability .- *Platinum Metals Review*, **Vol. 53 (4)**, pp. 189-197
- BRGM [2017a] .- Le platine .- Fiche de synthèse sur la criticité des métaux
- BRGM [2017b] .- Le palladium .- Fiche de synthèse sur la criticité des métaux
- BRIOSCHI L., STEINMANN M., LUCOT E., PIERRET M. C., STILLE P., PRUNIER J., BADOT P. M. [2013] .- Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE .- *Plant Soil*, **Vol. 366 (1-2)**, pp. 143-163

- BRITO P., PREGO R., MIL-HOMENS M., CAÇADOR I, CAETANO M. [2018] .- Sources and distribution of yttrium and rare earth elements in surface sediments from Tagus estuary, Portugal .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 621**, 317-325
- BRU K., CHRISTMANN P., LABBÉ J.-F., LEFEBVRE G. [2015] .- Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares, Rapport public .- BRGM/RP-65330-FR, 194 p.
- BRUGGER J., ETSCHMANN B., GROSSE C., PLUMRIDGE C., KAMINSKI J., PATERSON D., SHAR S. S., TA C., HOWARD D. L., DE JONGE M. D., BALL A. S., REITH F. [2013] .- Can biological toxicity drive the contrasting behavior of platinum and gold in surface environments? .- *Chemical Geology*, **Vol. 343**, pp. 99-110
- BUERGE I. I., POIGER T., MÜLLER M. D., BUSER H.-R. [2003] .- Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 37 (4)**, pp. 691-700
- BWIRE OJAMBO S., BERRY LYONS W., WELCH K. A, POREDA R. J., JOHANNESSON K. H. [2003] .- Strontium isotopes and rare earth elements as tracers of groundwater-lake water interactions, Lake Naivasha, Kenya .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 18 (11)**, pp. 1789-1805
- BYRNE R. H., YAO W. [2000] .- Formation of palladium (II) hydroxychloride complexes and precipitates in sodium chloride solutions and seawater .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 64 (24)**, pp. 4153-4156
- CAMERON E. M., HATTORI K.H. [2005] .- Chapter 13: PGE in geochemical Exploration in Exploration for platinum-group Element deposits .- *James E. Mungall*, Oulu, Finland 2007
- CAMPBELL K. M., GALLEGOS T., LANDA E. R. [2015b] .- Biogeochemical aspects of uranium mineralization, mining, milling, and remediation .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 57**, pp. 206-235
- CAMPBELL S. G., REITH F., ETSCHMANN B., BRUGGER J., MARTINEZ-CRIADO G., GORDON R. A., SOUTHAM G. [2015a] .- Surface transformations of platinum grains from Fifield, New South Wales, Australia .- *American Mineralogist*, **Vol. 100 (5)**, pp. 1236-1243
- CANTRELL K. J., BRYNE R. H. [1987] .- Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 51 (3)**, pp. 597-605
- CAO Y., XU L., KUANG Y., XIONG D., PEI R. [2017] .- Gadolinium-based nanoscale MRI contrast agents for tumor imaging .- *Journal of Materials Chemistry B*, **Vol. 5 (19)**, pp. 3331-3361
- CARAVAN P., ELLISON J. J., MCMURRY T. J, RANDBALL B. L. [1999] .- Gadolinium(III) chelates as MRI contrast agents : Structure, dynamics, and applications .- *Chemical Reviews*, **Vol. 99 (9)**, pp. 2293-2352
- CARDELLI R., VANNI G., MACHINI F., SAVIOZZI A. [2017] .- Characterization and origin of organic and inorganic pollution in urban soils in Pisa (Tuscany, Italy) .- *Environmental Monitoring and Assessment*, **Vol. 189 (11)**, pp. 1-17
- CARVALHO L., MONTEIRO R., FIGUEIRA P., MIEIRO C., PEREIRA E., MAGALHÃES V., PINHEIRO L., VALE C. [2019] .- Rare earth elements in mud volcano sediments from the Gulf of Cadiz, South Iberian Peninsula .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 652**, pp. 869-879
- CASAGRANDE D. J., GRONLI K., SUTTON N. [1980] .- The distribution of sulfur and organic matter in various fractions of peat: origins of sulfur in coal .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 44**, pp. 25-32

- CELO V., DABEK-ZLOTORZYNSKA E., ZHAO J., OKONSKAIA I., BOWMAN D. [2011] .- An improved method for determination of lanthanoids in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with high matrix introduction system .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 706 (1)**, pp. 89-96
- CENSI P., SPOSITO F., INGUAGGIATO C., ZUDDAS P., INGUAGGIATO S., VENTURI M. [2018] .- Zr, Hf and REE distribution in river water under different ionic strength conditions .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 645**, pp. 837-853
- CENSI P., ZUDDAS P., RANDAZZO L. A., SAIANO F., MAZZOLA S., ARICÒ P., CUTTITTA A., PUNTURO R. [2010] .- Influence of dissolved organic matter on rare earth elements and yttrium distribution in coastal waters .- *Chemistry in Ecology*, **Vol. 26 (2)**, pp. 123-135
- CENTERWALL C. R., GOODISMAN J., KERWOOD D. J., DABROWIAK J. C. [2005] .- Cisplatin carbonato complexes. Implications for uptake, antitumor properties, and toxicity .- *JACS*, **Vol. 127 (37)**, pp. 12768-12769
- CERUTTI S., SALONIA J. A., GÁSQUEZ J. A., OLSINA R. A., MARTINEZ L. D. [2003] .- Determination of scandium in river water by ICP-OES with flow-injection on-line preconcentration using knotted reactor and ultrasonic nebulization .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 18 (10)**, pp. 1198-1201
- CHAHINIAN N., BANCON-MONTIGNY C., BRUNEL V., AUBERT G., SALLES C., MARCHAND P., RODIER C., SEIDEL J. L., GAYRARD E., HERNANDEZ F., PERRIN J. L. TOURNOUD M. G. [2013] .- Temporal and spatial variability of organotin in an intermittent Mediterranean river .- *Journal of Environmental Management*, **Vol. 128**, pp. 173-181
- CHAILLOU G., ANSCHULZ P., LAVAUX G., BLANC G. [2006] .- Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France) .- *Marine Chemistry*, **Vol. 100 (1-2)**, pp. 39-52
- CHANDRASEKARAN K., KARUNASAGAR [2016] .- Dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of platinum group elements (Pd, Os, Ir and Pt) and selected transition elements (Ag, Cd, Ta and Re) at parts per trillion levels in water and their determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 31 (5)**, pp. 1131-1140
- CHAPUS L. [2007] .- Organisation de nanoparticules de métaux nobles : application à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à l'électrochimie .- Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 188 p.
- CHARLOT G. [1963] .- L'analyse qualitative et les réactions chimiques en solution .- Masson et cie
- CHEFF D. M., HALL M. D. [2017] .- A drug of such damned nature. 1 Challenges and opportunities in translational platinum drug research .- *Journal of Medicinal Chemistry*, **Vol. 60 (11)**, pp. 4517-4532
- CHEN C., LI X., ZHAO D., LI H+Y., SHI H., MA G., SU Z. [2017] .- Precise control of agarose media pore structure by regulating cooling rate .- *Journal of Separation Science*, **Vol. 40 (22)**, pp. 4467-4474
- CHEN C., SEDGWICK P. N., SHARMA M. [2009] .- Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination .- *PNAS*, **Vol. 106 (19)**, pp. 7724-7728
- CHEN Y., FABBRICINO M., BENEDETTI M. F., KORSHIN G. V. [2015] .- Spectroscopic *in situ* examination of interactions of rare earth ions with humic substances .- *Water Research*, **Vol. 68**, pp. 273-281
- CHUNG C.-H., BRENNER I., YOU C.-F. [2009] .- Comparison of microconcentric and membrane-desolvation sample introduction systems for determination of low rare earth element concentrations in surface and subsurface waters using sector field inductively plasma mass spectrometry .- *Spectrochimica Acta Part B*, **Vol. 64**, pp. 849-856

- CICCHELLA D., DE VIVO B., LIMA A. [2003] .- Palladium and platinum concentrations in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 308 (1)**, pp. 121-131
- CLARA M., STRENN B., KREUZINGER N. [2004] .- Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration .- *Water Research*, **Vol. 38 (4)**, pp. 947-954
- CLARISSE O., FOUCHER D., HINTELMANN H. [2009] .- Methylmercury speciation in the dissolved phase of a stratified lake using the diffusive gradient in thin film technique .- *Environmental Pollution*, **Vol. 157 (3)**, pp. 987-993
- COBELO-GARCÍA A. [2013] .- Kinetics effects on the interactions of Rh (III) with humic acids as determined using a size-exclusion chromatography (SEC) .- *Environmental Science Pollution Ressources*, **Vol. 20**, pp. 2330-2339
- COBELO-GARCÍA A., FILELLA M. [2017] .- Electroanalytical techniques for the quantification of technology-critical elements in environmental samples .- *Current Opinion in Electrochemistry*, **Vol. 3 (1)**, pp. 78-90
- COBELO-GARCÍA A., FILELLA M., CROOT P., FRAZZOLI C., DU LAING G., OSPINA-ALVAREZ N., RAUCH S., SALAUN P., SCHÄFER J., ZIMMERMANN [2015] .- COST action TD 1407: network on technology-critical elements (NOTICE) – from environmental processes to human health threats .- *Environmental Science and Pollution Research*, **Vol. 22**, pp. 15188-15194
- COBELO-GARCÍA A., LÓPEZ-SÁNCHEZ D. E., ALMÉCIJA C., SANTOS-ECHEANDÍA J. [2013] .- Behavior of platinum during estuarine mixing (Pontevedra, Ria, NW Iberian Peninsula) .- *Marine Chemistry*, **Vol. 150**, pp. 11-18
- COBELO-GARCÍA A., LÓPEZ-SÁNCHEZ D. E., SCHÄFER J., PETIT J. C. J., BLANC G., TURNER A. [2014] .- Behavior and fluxes of Pt in the macrotidal Gironde Estuary (SW France) .- *Marine Chemistry*, **Vol. 167**, pp. 93-101
- COBELO-GARCÍA A., TURNER A., MILLWARD G. [2008] .- Fractionation and reactivity of platinum group elements during estuarine mixing .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 42 (4)**, pp. 1096-1101
- COBELO-GARCÍA A., TURNER A., MILLWARD G.E., COUCEIRO F. [2007] .- Behaviour of palladium (II), platinum (IV) and rhodium (III) in artificial and natural waters: influence of reactor surface and geochemistry on metal recovery .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 585 (2)**, pp. 202-210
- COLLADO N., RODRIGUEZ-MOZAZ S., GROS M., RUBIROLO A., BARCELÓ D., COMAS J., RODRIGUEZ-RODA I., BUTTIGLIERI G. [2014] .- Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system .- *Environmental Pollution*, **Vol. 185**, pp. 202-212
- COLODNER D. [1991] .- The marine geochemistry of rhenium, iridium and platinum .- these de Doctorat, Woods Hole Oceanographic Institution Massachusetts Institute of Technology, 273 p.
- COLOMBO C., OATES C.J., MONHEMIUS A.J., PLANT J.A [2008] .- Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment .- *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **Vol. 8 (1)**, pp. 91-101
- COMES [2018] .- Note de position sur la criticité des métaux pour l'économie française
- CONNELLY N. G., DAMHUS T., HARTSHORN R. M., HUTTON A. T. [2005] .- Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC recommendations 2005 .- *The Royal Society of Chemistry* available from: http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf, Access date: June 11, 2020

- COSDEN J. M., BYRNE R. H. [2003] .- Comparative geochemistries of Pd^{II} and Pt^{II}: formation of mixed hydroxochloro and chlorocarbonato-complexes in seawater .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 67 (7)**, pp. 1331-1338
- COVERDALE J. P. C., BRIDEWATER H.E., SONG J.-I., SMITH N. A., BARRY N. P. E., BAGLEY I., SADLER P. J., ROMERO-CANELÓN I. [2018] .- *In vivo* selectivity and localization of reactive oxygen species (ROS) induction by osmium anticancer complexes that circumvent platinum resistance .- *Journal of medicinal chemistry*, **Vol. 61 (20)**, p. 9246-9255
- COWLEY A. .- PGM market report February 2020 .- *Johnson Matthey*, 46 p.
- CRADDock P. R., BACH W., SEEWALD J. S., ROUXEL O. J., REEVES E., RIVEY M. K. [2010] .- Rare earth element abundances in hydrothermal fluids from the Manus Basin, Papua New Guinea: indicators of sub-seafloor hydrothermal processes in back-arc basins .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 74 (19)**, pp. 5494-5513
- CRASTES DE PAULET F., DUFRENOY R. [2012] .- Apport des jaugeages de la Marque à la compréhension de la réalimentation du Carbonifère. Rapport final .- BRGM/RP-61431-FR, 17 p.
- CURIS E., PROVOST K., BOUVET D., NICOLIS I., CRAUQTE-MANCIET S., BROSSARD D., BÉNAZETH S. [2001] .- Carboplatin and oxaliplatin decomposition in chloride medium, monitored by XAS .- *Journal of Synchrotron Radiation*, **Vol. 8 (2)**, pp. 716-718
- CURTIS L., TURNER A., VYAS N., SEWELL G. [2010] .- Speciation and reactivity of cisplatin in river water and seawater .- *Environmental Science and Technology* **Vol. 44 (9)**, pp. 3345-3350
- DA SILVEIRA R. P., DE CASTRO RODRIGUES A. P., SANTELLI R. E., CORDEIRO R. C., BIDONE E. D. [2011] .- Mass balance in the monitoring of pollutants in tidal rivers of the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil .- *Environmental Monitoring and Assessment*, **Vol. 181 (1)**, pp. 165-173
- DAOUK S., CHÈVRE N., VERNAZ N., VIDMER C., DAALI Y., FLEURY-SOUVERAIN S. [2016] .- Dynamics of active pharmaceutical ingredients loads in a Swiss university hospital wastewaters and prediction of the related environmental risk for the aquatic environment .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 547**, pp. 244-253
- DARRAH T. H., PRUTSMAN-PFEIFFER J. J., POREDA R. J., CAMPBELL E. M., HAUSCHKA P. V., HANNIGAN R. E. [2009] .- Incorporation of excess gadolinium into human bone from medical contrast agents .- *Metallomics*, **Vol. 1 (6)**, pp. 479-448
- DAVISON W. [2016] .- Diffusive gradient in thin-films for environmental measurements .- Cambridge, Environmental Chemistry, 310 p.
- DAVISON W., ZHANG H. [1994] .- *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels .- *Nature*, **Vol. 367 (6463)**, pp. 546-548
- DAVRANCHE M., POURRET O., GRUAU G., DIA A. [2004] .- Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide .- *Journal of Colloid and Interface Science*, **Vol. 277 (2)**, pp. 271-279
- DAVRANCHE M., POURRET O., GRUAU G., DIA A., LE COZ-BOUHNICK M. [2005] .- Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression .- *Geochimica et Cosmochimica*, **Vol. 69 (20)**, pp. 4825-4835
- DE BAAR H. J. W., BACON M. P., BREWER P. G., BRULAND K. W. [1985] .- Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 49 (9)**, pp. 1943-1959
- DE HOFFMANN E., STROOBANT V. [2005].- Spectrométrie de masse 3^{ème} édition .- *Dunod*, 440 p.

- DE VOS W., TARVAINEN T., *et al.* [2006] .- Geochemical Atlas of Europe. Part 2 – Interpretation of Geochemical Maps, Additional tables, Figures, Maps and Related Publications .- Geological Survey of Finland, Otamedia Oy, Espoo, 692pp.
- DEASY C., QUINTON J. N. [2010] .- Use rare earth oxides as tracers to identify sediments sources areas for agricultural slopes .- *Solid Earth*, **Vol. 1 (1)**, pp. 111-118
- DEN OUDEN [1995] .- Aquatisch ecotoxicologisch onderzoek van zeldzame aardmetalen .- Student report H. L. O. under the supervision of Hooftman, R. N., TNO-MW Delft
- DESPREZ A., DEMARE D., JEAN-SORO L., PERU D., BOUET S. [2016] .- Analysis of platinum group elements (PGE) in road dust CRM using the Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS in MS/MS mode .- *Agilent Technologies*, environmental analysis
- DI PASQUA A. J., CENTERWALL C. R., KERWOOD D. J., DABROWIAK J. C. [2009] .- Formation of carbonato and hydroxo complexes in the reaction of platinum anticancer drugs with carbonate .- *Inorganic Chemistry*, **Vol. 48 (3)**, pp. 1192-1197
- DI PASQUA A. J., GOODISMAN J., DABROWIAK J. C. [2012] .- Understanding how the platinum anticancer drug carboplatin works: from the bottle to the cell .- *Inorganica Chimica Acta*, **Vol. 389**, pp. 29-35
- DI PASQUA A. J., KERWOOD D., SHI Y., GOODISMAN J., DABROWIAK [2011] .- Stability of carboplatin and oxaliplatin in their infusion solutions is due to self-association .- *Dalton Transactions: an International Journal of Inorganic Chemistry*, **Vol. 40 (18)**, pp. 4821-4825
- DICK D., WEGNER A., GABRIELLI P., RUTH U., BARBANTE C., KRIEWS M. [2008] .- Rare earth elements determined in Antarctic ice by inductively coupled plasma – Time of flight, quadrupole and sector field-mass spectrometry: An inter-comparison study .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 621 (2)**, pp. 140-147
- DICKENSON E. R. V., SNYDER S. A., DELKA D. L., DREWES J. E. [2011] .- Indicator compounds for assessment of wastewater effluent contributions to flow and water quality .- *Water Research*, **Vol. 45 (3)**, pp. 1199-1212
- DJINGOVA R., HEIDENREICH H., KOVACHEVA P., MARKERT B. [2003] .- On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 489 (2)**, pp. 245-251
- DONOSO N., BOETS P., MICHELS E., GOETHALS P. L. M., MEERS E. [2015] .- Environmental Impact Assessment (EIA) of effluents from constructed wetlands on water quality of receiving watercourses .- *Water, Air and Soil Pollution*, **Vol. 226 (7)**, pp. 1-18
- DOUAY F., PRUVOT C., ROUSSEL H., CIESIELSKI H., FOURRIET H., PROIX N., WATERLOT C. [2007] .- Contamination of urban soils in an area of Northern France polluted by dust emissions of two smelters .- *Water, Air and Soil Pollution*, **Vol. 188 (1-4)**, pp. 247-260
- DU Z., HOUK R. S. [2000] .- Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 15 (4)**, pp. 383-388
- DUBIELLA-JACKOWSKA A., POLKOWSKA Z., NAMIEŚNIK J. [2007] .- Platinum group elements : A challenge for environmental analytics .- *Polish Journal of Environmental Studies*, **Vol 16 (3)**, pp. 329-345
- DUBIELLA-JACKOWSKA A., POLKOWSKA Z., NAMIEŚNIK J. [2009] .- Environmental fate of traffic-derived platinum group metals .- *Polish journal of environmental studies*, **Vol. 39 (4)**, pp. 251-271

- DULSKI P. [1994] .- Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry .- *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **Vol. 350**, pp. 194-203
- DULSKI P. [2001] .- Reference materials for geochemical studies: new analytical data by ICP-MS and critical discussion of reference values .- *Geostandards Newsletter*, **Vol 25 (1)**, pp. 87-125
- EASTON C., TURNER A., GRAHAM S. [2011] .- An evaluation of the toxicity and bioaccumulation of cisplatin in the marine environment using the macroalga, *Ulva lactuca*, .- *Environmental Pollution*, **Vol. 159 (12)**, pp. 3504-3508
- EK K. H., MORRISON G. M., RAUCH S. [2004] .- Environmental routes for platinum group elements to biological materials – a review .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 334**, pp. 21-38
- ELOVSKIY E. V. [2015] .- Mathematical elimination of spectral interferences in the direct determination of rare-earth elements in natural waters by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry .- *Journal of Analytical Chemistry*, **Vol. 70**, pp. 1654–1663
- EL-RAMADY H. R. [2010] .- Ecotoxicology of rare earth elements: Effects of rare earth elements (REEs) on soil and plant and Ecotoxicology of REE-fertilizers .- *Verlad Dr. Müller*, 92 p.
- ELY J. C., NEAL C. R., O'NEILL J. A., JAIN J. C. [1999] .- Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS) .- *Chemical Geology*, **Vol. 157 (3-4)**, pp. 219-234
- EPOV V. N., TAYLOR V., LARIVIÈRE D., EVANS R. D., CORNETT R. J. [2003] .- Collision cell chemistry for the analysis of radioisotopes by inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **Vol. 258**, pp. 473-480
- FALANTIN C. [2017] .- Influence du soufre sur la complexation de cations métalliques par la matière organique dissoute : du milieu naturel au modèle .- Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, 202 p.
- FALTA T., HEFFETER P., MOHAMED A., BERGER W., HANN S., KOELLENSPERGER G. [2011] .- Quantitative determination of intact cisplatin in cell models by LC-ICP-MS .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 26 (1)**, pp. 109-115
- FALTA T., KOELLENSPERGER G., STANDLER A., BUCHBERGER W., MADER R. M., HANN S. [2009] .- Quantification of cisplatin, carboplatin and oxaliplatin in spiked human plasma samples by ICP-SFMS and hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) combined with ICP-MS detection .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 24 (10)**, pp. 1336-1342
- FALTER R., WILKEN R.-D. [1999] .- Determination of carboplatinum and cisplatinum by interfacing HPLC with ICP-MS using ultrasonic nebulisation .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 225 (1)**, pp. 167-176
- FAVAS P. J. C., PRATAS J., D'SOUZA R., VARUN M., PAUL M. S. [2018] .- Biomonitoring of rare earth elements by aquatic mosses in a mining region .- *Journal of Biotechnology*, **Vol. 280**, S48
- FENT K. [1996] .- Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 185 (1-3)**, pp. 151-159
- FERNÁNDEZ-GÓMEZ C., DIMOCK B., HINTELMANN H., DÍEZ S. [2011] .- Development of the DGT technique for Hg measurement in water: Comparison of three different types of samplers in laboratory assays .- *Chemosphere*, **Vol. 85 (9)**, pp. 1452-1457

- FERREIRA C. M. H., PINTO I. S. S., SOARES E. V., SOARES H. M. V. M. [2015] .- (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review .- *RSC Advances*, **Vol. 5 (39)**, pp. 30989-31003
- FIKET Ž., MIKAC N., KNIEWALD G. [2017] .- Mass fractions of forty-six major and trace elements, including rare earth elements, in sediment and soil reference materials used in environmental studies .- *Geostandards and Geoanalytical Research*, **Vol. 41 (1)**, pp. 123-135
- Finnigan Mat GmbH, ICP-MS interference table, 1995
- FISHER A., KARA D. [2016] .- Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 935**, pp. 1-29
- FISHMAN T., MYERS R. J., RIOS O., GRAEDEL T. E. [2018] .- Implications of emerging vehicle technologies on rare earth supply and demand in the United States .- *Resources*, **Vol. 7**, 9
- FLETCHER N. C. [2006] .- Noble Metals .- *Annual Reports Section "A" (Inorganic chemistry)*, **Vol. 102 (1)**, pp. 274-307
- FOLENS K., MORTIER S. T., BAETEN J., COUVREUR K., MICHELET R., GERNAEY K. V., DE BEER T., DU LAING G., NOPENS I. [2016] .- Modelling and sensitivity analysis of urinary platinum excretion in anticancer chemotherapy for the recovery of platinum .- *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **Vol. 4**, pp. 46-56
- FOLENS K., VAN ACKER T., BOLEA-FERNANDEZ E., CORNELIS G., VANHAECKE F., DU LAING G., RAUCH S. [2018] .- Identification of platinum nanoparticles in road dust leachate by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 615**, pp 849-856
- FONG C. [2015] .- Molecular mechanisms of cytotoxic side effects of platinum anti-cancer drugs – a molecular orbital study .- HAL <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01183282v2>
- FRANK S. N., SINGER C., SURES B. [2008] .- Metallothionein (MT) response after chronic palladium exposure in the zebra mussel, *Dreissena polymorpha* .- *Environmental Research*, **Vol. 108 (3)**, pp. 309-314
- FRITSCHÉ J., MEISEL T. [2004] .- Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS .- *Science of The Total Environment*, **Vol. 325 (1)**, pp. 145-154
- FROELICH P. N., HAMBRICK G. A., ANDREAE M. O., MORTLOCK R. A. [1985] .- The geochemistry of inorganic germanium in natural waters .- *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **Vol. 90**, pp. 1133-1141
- FUERHACKER M., SCHARF S., PICHLER W., ERTL T., HABERL R. [2001] .- Sources and behaviour of bismuth active substances (BiAS) in a municipal sewage treatment plant .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 277 (1)**, pp. 95-100
- FUJIMORI E., NAGATA S., KUMATA H., UMEMURA T. [2019] .- Investigation of adverse effect of coexisting aminopolycarboxylates on the determination of rare earth elements by ICP-MS after solid phase extraction using an iminodiacetate-based chelating-resin .- *Chemosphere*, **Vol. 214**, pp. 288-294
- GABRIELLI P., VARGA A., BARBANTE C., BOUTRON C., COZZI G., GASPARI V., PLANCHON F., CAIRNS W., HONG S. M., FERRARU C., CAPODAGLIO G. [2004] .- Determination of Ir and Pt down to the sub-femtogram per gram level in polar ice by ICP-SFMS using preconcentration and a desolvation system .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 19 (7)**, pp. 831-837

Références bibliographiques

- GAMMONS C. H. [1996] .- Experimental investigations of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: V. Equilibria between platinum metal, Pt(II), and Pt(IV) chloride complexes at 25°C to 300°C .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 60 (10)**, pp. 1683-1694
- GAMMONS C. H., WOOD S. A., NIMICK D. A. [2005] .- Diel behavior of rare earth elements in a mountain stream with acidic to neutral pH .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 69 (15)**, pp. 3747-3758
- GARBÁN G, MARTÍNEZ S. M. [2006] .- Distribution of germanium in sediments and sedimentary rock: Applications as an indicator of geochemical processes .- *Interciencia*, **Vol. 31 (12)**, pp. 861-866
- GARCÍA-ARMISEN T, INCEOĞLU O., OUATTARA N. K., ANZIL A., VERBANCK M. A., BRION N., SERVAIS P. [2014] .- Seasonal variations and resilience of bacterial communities in a sewage polluted urban river .- *PloS one*, **Vol. 9 (3)**, p.e92579
- GARMO Ø. A., LEHTO N. J., ZHANG H., DAVISON W., ROYSET O., STEINNES E. [2006] .- Dynamic aspects of DGT as demonstrated by experiments with lanthanide complexes of a multidentate ligand .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 40 (15)**, pp. 4754-4760
- GARMO Ø. A., RØYSER O., STEINNES E., FLATEN T. P. [2003] .- Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements .- *Analytical Chemistry*, **Vol. 75 (14)**, pp. 3573-3580
- GASSER G., PANKRATOV I., ELHANANY S., GLAZMAN H., LEV O. [2014] .- Calculation of wastewater effluent leakage to pristine water sources by the weighted average of multiple tracer approach .- *Water Resources Research*, **Vol. 50 (5)**, pp. 4269-4282
- GASSER G., RONA M., VOLOSHENKO A., SHELKOV R., TAL N., PANKRATOV I., ELHANANY S., LEV O. [2010] .- Quantitative evaluation of tracers for quantification of wastewater contamination of potable water sources .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 44 (10)**, pp. 3919-3925
- GERBER W. J., KOCH K. R., ROHWER H. E., HOSTEN E. C., GESWINDT T. E. [2010] .- Separation and quantification of $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ ($n = 0-6$) complexes, including stereoisomers, by mean of ion-pair HPLC-ICP-MS .- *Talanta*, **Vol. 82 (1)**, pp. 348-358
- GERMUND T. [2004] .- Rare earth elements in soil and plant systems – A review .- *Plant and Soil*, **Vol. 267 (1-2)**, pp. 191-206
- GILL L. W., BABECHUK M. G., KAMBER B. S., MCCORMACK T., MURPHY C. [2018] .- Use of trace and rare earth elements to quantify autogenic and allogenic inputs within a lowland karst network .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 90**, pp. 101-114
- GÖB S., LOGES A., NOLDE N., BAU M., JACOB D. E., MARKL G. [2013] .- Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water-rock interaction .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 33**, pp. 127-152
- GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ B. [2004] .- Preconcentration and separations procedures for the spectrochemical determination of platinum and palladium .- *Microchimica Acta*, **Vol. 147**, pp. 189-210
- GOLUNSKI S. E. [2007] .- Why use platinum in catalytic converters ? .- *Platinum Metals Revue*, **Vol. 51 (3)**, p. 162
- GÓMEZ B., PALACIOS M.A., GÓMEZ M., SANCHEZ J.L., MORRISON G., RAUCH S., MCLEOD C., MA R., CAROLI S., ALIMONTI A., PETRUCCI F., BOCCA B., SCHRAMMEL P., ZISCHKA M., PETTERSON C., WASS U. [2002] .- Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 299 (1-3)**, pp. 1-19

Références bibliographiques

- GONZÁLEZ V., VIGNATI D. A. L., LEYVAL C., GIAMBERINI L. [2014] .- Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: are they a uniform group beyond chemistry .- *Environmental Interntional*, **Vol. 71**, pp. 148-157
- GONZÁLEZ V., VIGNATI D. A. L., PONS M.-N., MONTARGES-PELLETIER E., BOJIC C., GIAMBERINI L. [2015] .- Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms .- *Environmental pollution*, **Vol. 199**, pp. 139-147
- GORBATENKO A. A., REVINA E. I. [2015] .- Review of instrumental methods for determination of rare earth elements .- *Inorganic Materials*, **Vol. 51**, pp. 1375–1388
- GORNY J. [2015] .- Régulation des réactions d'oxydo-réduction chimique (arsenic et chrome) dans les sédiments fluviaux de la Marque: de l'expérimentation à la modélisation .- Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, 257 p.
- GORNY J., LESVEN L., BILLON G., DUMOULIN D., NOIRIEL C., PIROVANO C., MADÉ [2015] .- Determination of total arsenic using a novel Zn-ferrite binding gel for DGT techniques: application to the redox speciation of arsenic in river sediments .- *Talanta*, **Vol. 188**, pp. 890-898
- GOULLÉ J.P., LACROIX C., SAUSSEREAU E., MAHIEU L., BOUIGE D., SPIROUX J., GUERBET M. [2011] .- Intérêt du dosage de quatre éléments minéraux dans les eaux usées pour le suivi des activités médicales .- *Annales de Toxicologie Analytique*, **Vol. 23 (2)**, pp. 53-59
- GOYKHMANN N., DROR I., BERKOWITZ B. [2019] .- Transport of platinum-based pharmaceuticals in water-saturated sand and natural soil: carboplatin and cisplatin species .- *Chemosphere*, **Vol. 219**, pp. 390-399
- GRAHAM M. A., LOCKWOOD G.F., GREENSLADE D., BRIENZA S., BAYSSAS M., GAMELIN E. [2000] .- Clinical pharmacokinetics of oxaliplatin: a critical review .- *Clinical Cancer Research*, **Vol. 6 (4)**, pp. 1205-1218
- GROBNER T. [2006] .- Gadolinium-a specific trigger for the development of nephrogenic fibrosing dermopathy and nephrogenic systemic fibrosis .- *Nephrology, Dialysis, Transplantation*, **Vol. 21 (4)**, pp. 1104-1108
- GROS M., LORAND J. P., LUGUET A. [2002] .- Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; The NiS dissolution step revisited .- *Chemical Geology*, **Vol. 185 (3-4)**, pp. 179-190
- GROSS J. H. [2004], Mass Spectrometry a Textbook .- *Springer*, 968 p.
- GROTE M., SANDROCK M., KETTRUP A. [1990] .- Matrix effects of dehydrodithizone modified polymers on the sorption and desorption of precious metals .- *Reactive Polymers*, **Vol. 13 (3)**, pp. 267-290
- GU Z., WANG X., GU X., CHENG J., WANG L., DAI L., CAO M. [2001] .- Determination of stability constants for rare earth elements and fulvic acids extracted from different soils .- *Talanta*, **Vol. 53 (6)**, pp. 1163-1170
- GUÉNET H., DEMANGEAT E., DAVRANCHE M., VANTELON D., PIERSON-WICKMANN A.-C., JARDÉ E., BOUHNICK-LE COZ M., LOFTI E., DIA A., JESTIN J. [2018] .- Experimental evidence of REE size fraction redistribution during redox variation in wetland soil .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 631-632**, pp. 580-588
- GUIBAL R., BUZIER R., LISSALDE S., GUIBAUD G. [2019] .- Adaptation of diffusive gradients in thin films techniques to sample organic pollutants in the environment: an overview of o-DGT passive samplers .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 693**, 133537

- GUINOISEAU D., LOUVAT P., PARIS G., CHEN J.-B., CHETELAT B., ROCHER V., GUÉRIN S., GAILLARDET J. [2018] .- Are boron isotopes a reliable tracer of anthropogenic inputs to rivers over time? .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 626**, pp. 1057-1068
- GWENZI W., MANGORI L., DANHA C., CHAUKURA N., DUNJANA N., SANGANYADO E. [2018] .- Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 636**, pp. 299-313
- GWOREK B., DMUCHOWSKI W., BACZEWSKA A. H., BRAGOSZEWSKA P., BEMOWSKA-KATABUN O., WRZOSEK-JABUBOWSKA J. [2017] .- Air contamination by mercury, emissions and transformation – a Review .- *Water, Air and Soil Pollution*, **Vol. 228 (4)**, pp. 1-31
- HALEY B.A., KLINKHAMMER G. P., MCMANUS J. [2004] .- Rare earth elements in pore waters of marine sediments .- *Geochima et Cosmochimica Acta*, **Vol. 68 (6)**, pp. 1265-1279
- HALEY T.J. [1979] .- Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths .- Karl A. Gschneidner, Jr., LEROY E., Eds North-Holland Publishing Company, **Vol. 4**, Chapter 40, pp. 553-585
- HANN S., KOELLENSPERGER G., KANITSAR K, STINGEDER G. [2001] .- ICP-SFMS determination of palladium using IDMS in combination with on-line and off-line matrix separation .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 16 (9)**, pp. 1057-1063
- HANN S., KOELLENSPERGER G., STEFÁNKA Zs. STINGEDER G., FÜRHACKER M., BUCHBERGER W., MADER R. M. [2003] .- Application of HPLC-ICP-MS to speciation of cisplatin and its degradation products in water containing different chloride concentrations and in human urine .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 18 (11)**, pp. 1391-1395
- HANN S., STEFÁNKA Zs., LENZ K., STINGEDER G. [2005] .- Novel separation method for highly sensitive speciation of cancerostatic platinum compounds by HPLC-ICP-MS .- *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **Vol. 381**, pp. 405-412
- HARKINS W. D. [1917] .- The evolution of the elements and the stability of complex atoms. I. A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms .- *Journal of American Chemical Society*, **Vol. 39 (5)**, pp. 856-879
- HARRINGTON C. F., WALTER A., NELMS S., TAYLOR A. [2014] .- Removal of the gadolinium interference from the measurement of selenium in human serum by use of collision cell quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (Q-ICP-MS) .- *Annals of Clinical Biochemistry*, **Vol. 51 (3)**, pp. 386-391
- HARRIS D. C. [2007] .- Atomic spectroscopy .- in: Quantitative Chemical analysis (7th ed.) .- New-York : Freeman, pp. 453-474
- HASENMUELLER E. A., CRISS R. E. [2013] .- Multiple sources of boron in urban surface waters and groundwaters .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 447**, pp. 235-247
- HASKIN L. A., FREY F. A., SCHMITT R. A., SMITH R. H. [1966] .- Meteoritic, solar and terrestrial rare-earth distributions .- *Physics and Chemistry of the Earth*, **Vol. 7**, pp. 167-321
- HATJE V., BRULAND K.W., FLEGAL A. R. [2016] .- Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and Rare Earth Element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 50 (8)**, pp. 4159-4168
- HELMECZI E., WANG Y. BRINDLE I. D. [2016] .- A novel methodology for rapid digestion of rare earth elements ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry .- *Talanta*, **Vol. 160**, pp. 521-527

Références bibliographiques

- HENRIQUES B., COPPOLA F., MONTEIRO R., PINTO J., VIANA T., PRETTI C., SOARES A., ROSA F., PEREIRA E. [2019] .- Toxicological assessment of anthropogenic Gadolinium in seawater: Biochemical effects in mussels *Mytilus galloprovincialis* .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 664**, pp. 626-634
- HENRÍQUEZ-HERNÁNDEZ L. A., BOADA L. D., CARRANZA C., PÉREZ-ARELLANO J. L., GONZÁLEZ-ANTUÑA A., CAMACHO M., ALMEIDA-GONZÁLEZ M., ZUMBADO M., LUZARDO O. P. [2017] .- Blood levels of toxic metals and rare earth elements commonly found in e-waste may exert subtle effects on hemoglobin concentration in sub-Saharan immigrants .- *Environment International*, **Vol. 109**, pp. 20-28
- HERRMANN H., NOLDE J., BERGER S., HEISE S. [2016] .- Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria .- *Ecotoxicology and environmental safety*, **Vol. 124**, pp. 213-238
- HISSLER C., HOSTACHE R., IFFLY J.F., PFISTER L., STILLE P. [2015] .- Anthropogenic rare earth element fluxes into floodplains: Coupling between geochemical monitoring and hydrodynamic sediment transport modelling .- *C. R. Geoscience*, **Vol. 347 (5-6)**, pp. 294-303
- HISSLER C., STILLE P., GUIGNARD C., IFFLY J. F., PFISTER L. [2014] .- Rare earth elements as hydrological tracers of anthropogenic and critical zone contributions: a case study at the Alzette River basin scale .- *Procedia Earth and Planetary Science*, **Vol. 10**, pp. 349-352
- HISSLER C., STILLE P., IFFLY J. F., GUIGNARD C., CHABUAUX F., PFISTER L. [2016] .- Origin and Dynamics of Rare Earth Elements during Flood Events in Contaminated River Basins: Sr-Nd-Pb Isotopic Evidence .- *Environmental Sciences and Technologies*, **Vol. 50 (9)**, pp. 4624-4631
- HODGE V., STALLARD M., KOIDE M., GOLDBERG E. D. [1986] .- Determination of platinum and iridium in marine waters, sediments, and organisms .- *Analytical Chemistry*, **Vol. 58 (3)**, pp. 616-620
- HOGGARD N., RODITI G. H. [2017] .- T1 hyperintensity on brain imaging subsequent to gadolinium-based contrast agent administration: What do we know about intracranial gadolinium deposition? .- *British Journal of Radiology*, **Vol. 90 (1069)**, 20160590
- HOLZBECHER E., KNAPPE A., PEKDEGER A. [2005] .- Identification of degradation characteristics – exemplified by Gd-DTPA in a large experimental column .- *Environmental Modeling and Assessment*, **Vol. 10 (1)**, pp. 1-8
- HORSFALL Jr. M., SPIFF A. I. [2005] .- Adsorption of transition metals in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* Hook f) waste .- *Chemistry and Biodiversity*, **Vol. 2 (9)**, pp. 1266-1276
- HU B., HE M., CHEN B., JIANG Z. [2016] .- Separation/preconcentration techniques for rare earth elements analysis, Handbook of Rare Earth Elements: Analytics, *De Gruyter Reference*, pp. 14-73
- HUHEEY J., KEITER E. A., KEITER R. L. [1996] .- Chimie Inorganique .- De Boeck université, 105 p.
- INGUAGGIATO C., CENSI P., ZUDDAS P., D’ALESSANDRO W., BRUSCA L., PECORAINO G., BELLOMO S. [2016] .- Zirconium-hafnium and rare earth signatures discriminating the effect of atmospheric fallout from hydrothermal input in volcanic lake water .- *Chemical geology*, **Vol. 433**, pp. 1-11
- ISIDORI M., LAVORGNA M., RUSSO C., KUNDI M., ŽEGURA B., NOVAK M., FILIPIČ M., MIŠÍK M., KNASMUELLER S., DE ALDA M. L., BARCELÓ D., ŽONJA B., ČESEN M., ŠČANČAR J., KOKSJEK T., HEATH E. [2016] .- Chemical and toxicological characterization of anticancer drugs in hospital and municipal wastewaters from Slovenia and Spain .- *Environmental Pollution*, **Vol. 219**, pp. 275-287
- ISO 13528 [2005] .- Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons .- International Organization for Standardization, 66pp.

- IVANOVSKY A. [2016] .-Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu récepteur en zone urbaine. Cas de rejets dans la Marque à Villeneuve d'Ascq .- Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, 207 p.
- IVANOVSKY A., CRIQUET J., DUMOULIN D., ALARY C., PRYGIEL J., DUPONCHEL L., BILLON G. [2016] .- Water quality assessment of a small peri-urban river using low and high frequency monitoring .- *Environmental Science: Processes and Impacts*, **Vol. 18 (5)**, pp. 624-637
- JACHUŁA J., KOŁODYŃSKA D., HUBICKI Z. [2012] .- Sorption of Zn(II) and Pb(II) ions in the presence of the biodegradable complexing agent of a new generation .- *Chemical Engineering Research and Design*, **Vol. 90 (10)**, pp. 1671-1679
- JACKSON B. P., LIBA A., NELSON J. [2015] .- Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 30 (5)**, pp. 1179-1183
- JARVIS K. E. [1990] .- A critical evaluation of two sample preparation techniques for low-level determination of some geologically incompatible elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry .- *Chemical Geology*, **Vol. 83 (1-2)**, pp. 89-103
- JARVIS K. E., GRAY A. L., MCCURDY E. J. [1989] .- Avoidance of spectral interference on europium in inductively coupled plasma mass spectrometry by sensitive measurement of the doubly charged ion .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 4 (8)**, pp. 743-747
- JARVIS K.E., PARRY S.J., PIPER J.M. [2001] .- Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 35 (6)**, pp. 1031-1036
- JOHANNESSON K. H., BERRY LYONS W., STETZENBACH K. J., BYRNE R. H. [1995] .- The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of PO_4^{3-} and CO_3^{2-} in limiting dissolved rare earth concentrations: A review of recent information .- *Aquatic Geochemistry*, **Vol. 1**, pp. 157-173
- JOHANNESSON K. H., STETZENBACH K. J., HODGE V. F. [1997] .- Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 61 (17)**, pp. 3605-3618
- JOHANNESSON K. H., TANG J., DANIELS J. M., BOUNDS W. J., BURDIGE D. J. .- [2004] .- Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA .- *Chemical Geology*, **Vol. 209 (3-4)**, pp. 271-294
- JOHNSON A.C., OLDENKAMP R., DUMONT E., SUMPTER J. P. [2013] .- Predicting concentrations of the cytostatic drugs cyclophosphamide, carboplatin, 5-fluorouracil and capecitabine throughout the sewage effluents and surface waters of Europe .- *Environmental Toxicology and Chemistry*, **Vol. 32 (9)**, pp. 1954-1961
- JUNG H.-S., LIM D., JEONG D.-H., XU Z., TI T. [2016] .- Discrimination of sediment provenance in the Yellow Sea: Secondary grain-size effect and REE proxy .- *Journal of Asian Earth Sciences*, **Vol. 123**, pp. 78-84
- KALBITZ K., SCHWESIG D., WANG W. [2008] .- Effects of platinum from vehicle exhaust catalyst on carbon and nitrogen mineralization in soils .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 405 (1)**, pp. 239-245

Références bibliographiques

- KAN S. F., TANNER P.A. [2004] .- Determination of platinum in roadside dust, samples by dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 19 (5)**, pp 639-643
- KANAGARAJ J., CHANDRA BABU N. K., MANDAL A. B. [2008] .- Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution .- *Journal of Cleaner Production*, **Vol. 16 (16)**, pp. 1807-1813
- KARANDASHEV V. K., ZHERNOKLEEVA K. V., KARPOV Y. A. [2013] .- Use of doubly charged ions in the determination of certain rare earth elements in neodymium, samarium, europium, and their compounds by inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Inorganic Materials*, **Vol. 49**, pp. 1303–1308
- KAWABE I. [1996] .- Convex tetrad effect variations in REE abundances of « North American shale composite » and « Post-Archean Australian average shale » .- *Geochemical Journal*, **Vol. 30(3)**, pp. 149-153
- KELLAND L. R., FARRELL N. [2000] .- Platinum-based drugs in cancer therapy .- *Cancer Drug Discovery and Development*, 341 p.
- KERFOOT W. C., URBAN N. R., MCDONALD C. P., ZHANG H., ROSSMANN R., PERLIINGER J. A., KHAN T., HENDRICKS A., PRIYADARSHINI M., BOLSTAD M. [2018] .- Mining legacy across a wetland landscape: high mercury in Upper Peninsula (Michigan) rivers, lakes and fish .- *Environmental Science: Processes and Impacts*, **Vol. 20 (4)**, pp. 708-733
- KHANGAROT B. S. [1991] .- Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm *Tubifex tubifex* .- *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **Vol. 46 (6)**, pp.906-912
- KHANGAROT B. S., DAS S. [2009] .- Acute toxicity of metals and reference toxicants to a freshwater ostracod, *Cypris subglobosa Sowerby*, 1840 and correlation to EC50 values of other test models .- *Journal of Hazardous Contaminants*, **Vol. 172 (2-3)**, pp. 641-649
- KHAZAEI E., MILNE-HOME W. [2017] .- Applicability of geochemical techniques and artificial sweeteners in discriminating the anthropogenic sources of chloride in shallow groundwater north of Toronto, Canada .- *Environmental Monitoring and Assessment*, **Vol. 189 (5)**, 218
- KIELHORN J., MELBER C., KELLER D., MANGELSDORF I. [2002] .- Palladium – a review of exposure and effects to human health .- *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **Vol. 205 (6)**, pp. 417-432
- KIFFLE D., SVERDRUP H., KOCA D., WIBETOE [2013] .- A simple assessment of the global long term supply of the rare earth elements by using a system dynamics model .- *Environment and Natural Resources Research*, **Vol. 3 (1)**, pp. 77-91
- KIM I., KIM G., CHOY E. J. [2015] .- The significant inputs of trace elements and rare earth elements from melting glaciers in Antarctic coastal waters .- *Polar Research*, **Vol. 34 (1)**, 24289
- KIM R., NAM Y. [2013] .- Novel platinum black electroplating technique improving mechanical stability .- 35th annual international conference of the IEEE engineering in medicine and biology society (EMBC), **Vol. 2013**, pp. 184-187
- KIMOTO A., NEARING M. A., SHIPITALO M. J., POLYAKOV V. O. [2006] .- Multi-year tracking of sediment sources in a small agricultural watershed using rare earth elements .- *Earth Surface Processes and Landforms*, **Vol. 31 (14)**, pp. 1763-1774

- KOEHLÉ V., COSSU-LEGUILLE C., PAIN-DEVIN S., SIMONIN C., BERTAND C., SOHM B., MOUNEYRAC C., DEVIN S., GIAMBÉRINI L. [2018] .- Genotoxicity and physiological effects of CeO₂ NPs on a freshwater bivalve (*Corbicula fluminea*) .- *Aquatic Toxicology*, **Vol. 198**, pp. 141-148
- KOMENDOVA R. [2020] .- Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples .- *Trends in Analytical Chemistry*, **Vol. 122**, 115708
- KOTZÉ E., SCHUTH S., GOLDMANN S., WINKLER B., BOTCHARNIKOV R. E., HOLTZ F. [2019] .- The mobility of palladium and platinum in the presence of humic acids: An experimental study .- *Chemical Geology*, **Vol. 514**, pp. 65-78
- KOVACHEVA P., DJINGOVA R. [2002] .- Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 464 (1)**, pp. 7-13
- KRAUSE W. [2003] .- Contrast agents I - Magnetic resonance imaging .- *Science*, 249 p.
- KRUGER P.C., SCHELL L.M., STARK A. D., PARSONS P. J. [2010] .- Lanthanide distribution in human placental tissue by membrane desolvation-ICP-MS .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 25 (8)**, pp. 1298-1307
- KUBRAKOVA I. V., FORTYGIN A.V., KOSHCHEEVA I. Y., TYUTYUNNIK O. A., MIRONENKO M.V. [2011] .- Migration of platinum, palladium, and gold in the water systems of platinum deposits .- *Geochemistry International*, **Vol. 49 (11)**, pp. 1072-1084
- KUBRAKOVA I. V., KOSHCHEEVA I. Y., TYUTYUNNIK O. A., ASAVIN A. M. [2010] .- Role of organic matter in the accumulation of platinum in oceanic ferromanganese deposits .- *Geochemistry International*, **Vol. 48 (7)**, pp. 655-663
- KUBRAKOVA I. V., NIKULIN A. V., KOSHCHEEVA I. Y., TYUTYUNNIK O. A. [2012] .- Platinum metals in the environment: content, determination, behaviour in natural systems .- *Chemistry for Sustainable Development*, **Vol. 20**, pp. 593-603
- KULAKSIZ S., BAU M. [2007] .- Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea .- *Earth and Planetary Science Letters*, **Vol. 260 (1-2)**, pp. 361-371
- KULAKSIZ S., BAU M. [2011] .- Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere .- *Environment International*, **Vol. 37 (5)**, pp. 973-979
- KULAKSIZ S., BAU M. [2013] .- Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers .- *Earth and Planetary Science Letters*, **Vol 362**, pp. 43-50
- KÜMMERER K., HELMERS E. [1997] .- Hospital effluents as a source for platinum in the environment .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 193 (3)**, pp. 179-184
- KÜMMERER K., HELMERS E., HUBNER P., MASCART G., MILANDRI M., REINTHALER F., ZWAKENBERG M. [1999] .- European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 225 (1)**, pp. 155-165
- KÜNNEMEYER J., TERBORG L., NOWAK S., SCHEFFER A., TELGMANN L., TOKMAK F., GÜNSEL A., WIESMÜLLER G., REICHEL T., KARST U. [2008] .- Speciation analysis of gadolinium-based MRI contrast agents in blood plasma by hydrophilic interaction chromatography/electrospray mass spectrometry .- *Analytical Chemistry*, **Vol. 80 (21)**, pp. 8163-8170

- KURVET I., JUGANSON K., VIJA H., SIHMTMÄE, BLINOVA I, SYVERTSEN-WIIG G., KAHRU A. [2017] .- Toxicity of nine (doped) rare earth metal oxides and respective individual metals to aquatic microorganisms *Vibrio fischeri* and *Tetrahymena thermophila* .- *Materials*, **Vol. 10 (7)**, 754
- LABBÉ J. F., DUPUY J.-J. [2014] .- Panorama 2012 du marché des platinoïdes, rapport public .- *BRGM*, 215 p.
- LACEY C., BASHA S., MORISSEY A., TOBIN J. M. [2012] .- Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater process streams in Dublin, Ireland .- *Environmental Monitoring and Assessment*, **Vol. 184 (2)**, pp. 1049-1062
- LANG P. F., SMITH B. C. [2010] .- Ionization Energies of Lanthanides .- *Journal of Chemical Education*, **Vol. 87 (8)**, pp. 875-881
- LANGHAMMER J., RÖDLOVÁ [2013] .- Changes in water quality in agricultural catchments after deployment of wastewater treatment plant .- *Environmental Monitoring and Assessment*, **Vol. 185 (12)**, pp. 10377-10393
- LAPWORTH D. J., BARAN N., STUART M. E., WARD R. S. [2012] .- Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence .- *Environmental Pollution*, **Vol. 163**, pp. 287-303
- LASCHKA D., NACHTWEY M. [1997] .- Platinum in municipal sewage treatment plants .- *Chemosphere*, **Vol. 34 (8)**, pp. 1803-1812
- LAVEUF C., CORNU S. [2009] .- A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes .- *Geoderma*, **Vol. 154 (1-2)**, pp. 1-12
- LAWRENCE M. G., BARIEL D. G. [2010] .- Tracing treated wastewater in an inland catchment using anthropogenic gadolinium .- *Chemosphere*, **Vol. 80 (7)**, pp. 794-799
- LAWRENCE M. G., GREIG A., COLLERSON K., KAMBER B. S. [2006] .- Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 21 (5)**, pp. 839-848
- LAWRENCE M. G., KAMBER B. S. [2006], The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing-revisited, *Marine Chemistry*, **Vol. 100 (1-2)**, pp. 147-161
- LAWRENCE M. G., KAMBER B. S. [2007] .- Rare earth element concentrations in the natural water reference materials (NRCC) NASS-5, CASS-4 and SLEW-3 .- *Geostandards and Geoanalytical Research*, **Vol. 31 (2)**, pp. 95-103
- LE ROUX C. J., KRIEK R. J. [2017] .- A detailed spectrophotometric investigation of the complexation of palladium(II) with chloride and bromide .- *Hydrometallurgy*, **Vol. 169**, pp. 447-455
- LEE C.-T. A., WASSERBERG G. J., KYTE F. T. [2003] .- Platinum group elements in marine sediments across the Cretaceous-Tertiary boundary: Constraints on Re-PGE transport in marine environment .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 67 (4)**, pp. 655-670
- LEFEBVRE E., LEGUBE B. [1993] .- Coagulation-flocculation by ferric chloride of some organic compounds in aqueous solution .- *Water Research*, **Vol. 27**, pp. 433-447
- LEIKIN A. Y., KARANDASHEV V. K., LISOVSKII S. V., VOLKOV I. A. [2015] .- The application of collision/reaction cell for detection of impurity elements in rare earth metals by ICP-MS analysis .- *Inorganic Materials*, **Vol. 51 (14)**, pp. 1389-1393

- LENZ K., MAHNIK S. N., WEISSENBACHER N., MADER R. M., KRENN P., HANN S., KOELLENSPERGER G., UHL M., KNASMÜLLER S., FERK F., FUERHACKER M. [2007a] .- Monitoring removal and risk assessment of cytostatic drugs in hospital wastewater .- *Water Science and Technology*, **Vol. 55 (12)**, pp. 141-148
- LENZ K., HANN S., KOELLENSPERGER G., STEFANKA Zs., STINGEDER G., WEISSENBACHER N., MAHNIK S. N., FUERHACKER M. [2005] .- Presence of cancerostatic platinum compounds in hospital wastewater and possible elimination by adsorption to activated sludge .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 345 (1-3)**, pp. 141-152
- LENZ K., KOELLENSPERGER G., HANN S., WEISSENBACHER N., MAHNIK S. N., FUERHACKER M. [2007b] .- Fate of cancerostatic platinum compounds in biological wastewater treatment of hospital effluents .- *Chemosphere*, **Vol. 69 (11)**, pp. 1765-1774
- LERAT-HARDY A., COYNEL A., DUTRUCH L., PERETO C., BOSSY C., GIL-DIAZ T., CAPDEVEILLE M.-J., BLANC G., SCHÄFER J. [2019] .- Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 656**, pp. 409–420
- LEŚNIEWSKA B. A., GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ B., RUSZCZYŃSKA A., BULSKA E., HULANICKI A. [2006] .- Elimination of interferences in determination of platinum and palladium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 564 (2)**, pp. 236-242
- LETERME B., BLANC P., JACQUES D. [2014] .- A reactive transport model for mercury fate in soil-application to different anthropogenic pollution sources .- *Environmental Science and Pollution Research*, **Vol 21 (21)**, pp. 12279-12293
- LI J. H., BYRNE R.H. [1990] .- Amino acid complexation of palladium in seawater .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 24 (7)**, pp. 1038-1041
- LI R., YANG W., SU Y., LI Q., GAO S., SHANG J. K. [2014] .- Ionic potential : a general material criterion for the selection of highly efficient arsenic adsorbents .- *Journal of Materials Science & Technology*, **Vol. 30 (10)**, pp. 949-953
- Li Y., GUO W., WU Z., JIN L., Ke Y., GUO Q., HU. S. [2016] .- Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation .- *Microchemical Journal*, **Vol. 126**, pp.194-199
- LIU H., POURRET O., GO H., BONHOURE J. [2017] .- Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: model development and application to groundwater .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 87**, pp. 158-166
- LIU Q, LIN J., JIANG P., ZHANG J., ZHU L., GUO Z. [2002] .- Monitoring the reactions of the anticancer drug carboplatin with the chemopreventive agent selenomethionine by electrospray mass spectrometry and [¹H, ¹⁵N] HSCQ NMR spectroscopy .- *European Journal of Inorganic Chemistry*, **Vol. 2002 (8)** , pp. 2170-2178
- LIU Z., ROMERO-CANELÓN I, HABTEMARIAM A., CLARKSON G. J., SADLER P. J. [2013] .- Potent half-sandwich iridium (III) anticancer complexes containing C^N-chelated and pyridine ligands .- *Organometallics*, **Vol. 33 (19)**, pp. 5324-5333
- LLOYD-JONES P. J., RANGEL-MENDEZ J. R., STREAT M. [2004] .- Mercury sorption from aqueous solution by chelating ion exchange resins, activated carbon and a biosorbent .- *Process Safety and Environmental Protection*, **Vol. 82 (4)**, pp. 301-311

- LOCKMILLER K. A., WANG K., FIKE D. A., SHAUGHNESSY A. R., HASENMUELLER E. A. [2019] .- Using multiple tracers (F^- , B , $\delta^{11}B$, and optical brighteners) to distinguish between municipal drinking water and wastewater inputs to urban streams .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 671**, pp. 1245-1256
- LOUIS P., MESSAOUDENE A., JRAD H., ABDOUL-HAMID B. A., VIGNATI D. A. L., PONS M.-N. [2020] .- Understanding Rare Earth Elements concentrations, anomalies and fluxes at the river scale: The Moselle River (France) as a case study .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 742**, 140619
- LUSTIG S., ZANG S., BECK W., SCHRAMEL P. [1998] .- Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents .- *Microchimica Acta*, **Vol. 129 (3)**, pp. 189-194
- LUSTIG S., ZHANG S., MICHALKE B., SCHRAMEL P., BECK W. [1997] .- Platinum determination in nutrient plants by inductively coupled plasma mass spectrometry with special respect to the hafnium oxide interference .- *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **Vol. 357 (8)**, pp. 1157-1163
- LYUBOMIROVA V., DJINGOVA R. [2013] .- Mass spectrometric techniques for characterisation of platinum-humic substance complexes in soil and street dust samples .- *Chemical Speciation and Bioavailability*, **Vol. 25 (4)**, pp. 223-234
- MA X., WANG Q., ROSSI L., ZHANG W. [2016] .- Cerium oxide nanoparticles and bulk cerium oxide leading to different physiological and biochemical responses in *Brassica rapa* .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 50 (3)**, pp. 6793-6802
- MACKAY R. M., MACKAY A. A. [1989] .- Introduction to modern inorganic chemistry, 4th edition, 402p.
- MACMILLAN G. A., CHÉTELAT J., HEATH J. P., MICKPEGAK R., AMYOT M. [2017] .- Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian Arctic .- *Environmental Science : Processes and Impacts*, **Vol. 19 (10)**, pp. 1336-1345
- MARGIOTTA N., MARZANO C., GANDIN V., OSELLA D., RAVERA M., GABANO E., PLATTS J. A., PETRUZZELLA E., HOESCHELE J. D., NATILE G. [2012] .- Revisiting $[PtCl_2(cis-1-4-DACH)]$: An underestimated antitumor drug with potential application to the treatment of oxaliplatin-refractory colorectal cancer .- *Journal of Medicinal Chemistry*, **Vol. 55 (16)**, pp. 7182-7192
- MARMOLEJO-RODRÍGUEZ A. J., PREGO R., MEYER-WILLERER A., SHUMILIN E., SAPOZHNIKOV D. [2007] .- Rare earth elements in iron oxy-hydroxide rich sediments from the Marabasco River- Estuary System (pacific coast of Mexico). REE affinity with iron and aluminium .- *Journal of Geochemical Exploration*, **Vol. 94 (1-3)**, pp. 43-51
- MARSAC R. [2017] .- Impact des colloïdes organiques et minéraux sur la dynamique des contaminants dans l'environnement .- Habilitation à Diriger des Recherches, Géochimie, Université de Rennes 1
- MARSAC R., DAVRANCHE M., GRUAU G., DIA A., LE COZ-BOUHNIC M. [2012] .- Aluminium competitive effect on rare earth elements binding to humic acid .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 89**, pp. 1-9
- MARSAC R., DAVRANCHE M., GRUAU G., DIA A., PÉDROT M., LE COZ-BOUHNIC M. R., BRIANT N. [2013] .- Effects of Fe competition on REE binding to humic acid: Origin of REE pattern variability in organic waters .- *Chemical Geology*, **Vol. 342**, pp. 119-127
- MARSAC R., DAVRANCHE M., GRUAU G., LE COZ-BOUHNIC M., DIA A. [2011] .- An improved description of the interactions between rare earth elements and humic acids by modelling PHREEQC-MODEL VI coupling .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 75 (19)**, pp. 5625-5637

Références bibliographiques

- MASHIO A. S., OBATA H., TAZOE H., TSUTSUMI M., FERRER I SANTOS A., GAMO T. [2016] .- Dissolved platinum in rainwater, river water and seawater around Tokyo Bay and Otsuchi Bay in Japan .- *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **Vol. 180**, pp. 160-167
- MASUDA A., IKEUCHI Y. [1979] .- Lanthanide tetrad effect observed in marine environment .- *Geochemical Journal*, **Vol. 13**, pp. 19-22
- MAY T. W., WIEDMEYER R.H. [1998] .- A table of polyatomic interferences in ICP-MS .- *Atomic Spectroscopy*, **Vol. 19 (5)**, pp. 150-155
- MAYFIELD D. B., FAIRBROTHER A. [2015] .- Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues .- *Chemosphere*, **Vol. 120**, pp. 68-74
- MCCANCE W., JONES O. A. H., EDWARDS M., SURAPANENI A., CHADALAVADA S., CURRELL M. [2018] .- Contaminants of emerging concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas .- *Water Research*, **Vol. 146**, pp. 118-133
- MCLENNAN S. M. [1989] .- Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of the provenance in sedimentary process .- *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, **Vol.21**, pp. 169-200
- MEL [2006] .- “Lac du Héron -Villeneuve d’Ascq, Expertise sur la prolifération d’une plante aquatique invasive, l’Elodée de Nuttall » .- SAFEGE, rapport interne technique
- MELBER C., KELLER D., MANGELSDORF I. [2002] .- Palladium – A review of exposure and effects to human health .- *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **Vol. 205 (6)**, pp. 417-432
- MENEGÁRIO A.A., MARQUES YABUKI L. N., LUKO K. S., WILLIAMS P. N., BLACKBURN D. M. [2017] .- Use of diffusive gradient in thin films for *in situ* measurements: A review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 983**, pp. 54-66
- MICHAELIDES K., IBRAIM L., NORD G., ESTEVES M. [2010] .- Tracing sediment redistribution across a break in slope using rare earth elements .- *Earth Surface Processes and Landforms*, **Vol. 35 (5)**, pp. 575-587
- MIDDLESWORTH J. M., WOOD S.A. [1999] .- The stability of palladium (II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: an experimental solubility study at 25-85 °C and 1 bar .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol 63 (11-12)**, pp. 1751-1765
- MILHEIRO A., MURIS J., KLEVERLAAN C., FEILZE A. J. [2015] .- Influence of shape and finishing on the corrosion of palladium-based dental alloys .- *The journal of advanced prosthodontics*, **Vol. 7 (1)**, pp. 56-61
- MITRA A., SEN I. S. [2017] .- Anthrobiogeochemical platinum, palladium and rhodium cycles of earth: Emerging environmental contamination .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 316**, pp. 417-432
- MOFFETT J. W. [1990] .- Microbially mediated cerium oxidation in sea water .- *Nature*, **Vol. 345**, pp. 421-423
- MOLDOVAN M., PALACIOS M. A., GÓMEZ M. M., MORRISON G., RAUCH S., MCLEOD C., MA R., CAROLI S., ALIMONTI A., PETRUCCI F., BOCCA B., SCHRAMMEL P., ZISCHKA M., PETTERSON C., WASS U., LUNA M., SAENZ J.-C., SANTAMARÍA J. [2002] .- Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 296 (1-3)**, pp. 199-208
- MOLDOVAN M. [2007] .- Origin and fate of platinum group elements in the environment .- *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **Vol. 388**, pp. 537-540

- MÖLLER P., DULSKI P. [2010] .- Gd-DTPA in the hydrosphere: Kinetics of transmetallation by ions of rare earth elements, Y and Cu .- *Chemie der Erde*, **Vol. 70 (2)**, pp. 125-136
- MÖLLER P., KNAPPE A., DULSKI P. [2014] .- Seasonal variations of rare earths and yttrium distribution in the lowland Havel River, Germany, by agricultural fertilization and effluents of sewage treatment plants .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 41**, pp. 62-72
- MÖLLER P., MORTEANI G., DULSKI P. [2003] .- Anomalous gadolinium, cerium and yttrium contents in the Adige and Isarco river waters and in the water of their tributaries (provinces Trento and Bolzano/Bozen, NE Italy) .- *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **Vol. 31 (3)**, pp. 225-239
- MONTEIRO C. E., COBELO-GARCÍA A., CAETANO M., CORREIA DOS SANTOS M. [2017] .- Improved voltammetric method for simultaneous determination of Pt and Rh using second derivative signal transformation – application to environmental samples .- *Talanta*, **Vol. 175**, pp. 1-8
- MONTEIRO C. E., COBELO-GARCÍA A., CAETANO M., CORREIA DOS SANTOS M. [2020] .- Speciation analysis of Pt and Rh in urban road dust leachates .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 722**, 137954
- MORTON-BERMEA O., AMADOR-MUÑOZ O., MARTÍNEZ-TREJO L., HERNÁNDEZ-ÁLVAREZ E., BERAMENDI-OROSCO L., GARCÍA-ARREOLA M. E. [2014] .- Platinum in PM_{2.5} of the metropolitan area of Mexico City .- *Environmental Geochemistry and Health*, **Vol. 36 (5)**, pp. 987-994
- MOSKALYK R. R., ALFANTAZI A. M. [2003] .- Processing of vanadium: a review .- *Minerals Engineering*, **Vol. 16 (9)**, pp. 793-805
- MOUNTAIN B. W., WOOD S. A. [1988] .- Solubility and transport of platinum-group elements in hydrothermal solutions: Thermodynamic and physical chemical constraints .- *Geo-Platinum*, **Vol. 87**, pp. 57-82
- MULHOLLAND R., TURNER A. [2011] .- Accumulation of platinum group elements by the marine gastropod *Littorina littorea* .- *Environmental pollution*, **Vol. 159 (4)**, pp. 977-982
- MÜLLER A., ÖSTERLUND H., MARSALEK J., VIKLANDER M. [2020] .- The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources .- *Science of the Total environment*, **Vol. 709**, 136125
- MÜLLER M., HEUMANN K. G. [2000] .- Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples .- *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **Vol. 368 (1)**, pp. 109-115
- MUNEMOTO T., OHMORI K., IWATSUKI T. [2015] .- Rare earth elements (REE) in deep groundwater from granite and fracture-filling calcite in the Tono area, central Japan: Prediction of REE fractionation in paleo- to present-day groundwater .- *Chemical Geology*, **Vol. 417**, pp. 58-67
- MURRAY R. W., BUCHHOLTZ TEN BRINK M. R., JONES D. L., GERLACH D. C., RUSS G. P. [1990] .- Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale .- *Geology*, **Vol. 18**, pp. 268-271
- NAKANO K. [2020] .- Direct measurement of trace rare earth elements in high purity REE oxides, Agilent 8800 ICP-QQQ .- Application Handbook Primer 4th edition, pp. 93-95. Publication number: 5991-2802EN https://www.agilent.com/cs/library/applications/appcompendium_icp-qqq-5991-2802en-us-agilent.pdf
- NANCE W. B., TAYLOR S.R. [1976] .- Rare earth element patterns and crustal evolution – I. Australian post-Archean sedimentary rocks .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 40 (12)**, pp. 1539-1551

- NARAYANAN J., XIONG J.-Y., LIU X.-Y. [2006] .- Determination of agarose gel pore size: absorbance measurements vis a vis other techniques .- *Journal of Physics: Conference Series*, **Vol 28**, pp. 83-86
- NEUBERT C., LAENGE R., STEGER-HARTMANN [2008] .- Gadolinium containing contrast agents for magnetic resonance imaging (MRI) – Investigations on the environmental fate and effects .- *Fate of pharmaceuticals in the environment and in water treatment system*, Ed. D. S. Aga, pp. 101-120
- NEVES V. M., HEIDRICH G. M., HANZEL F. B., MULLER E. I., DRESSLER V. L. [2018] .- Rare earth elements profile in a cultivated and non-cultivated soil determined by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Chemosphere*, **Vol. 198**, pp. 409-416
- NG T., SMITH S., STRAUS A., MCGEER J. C. [2011] .- Review of aquatic effects of lanthanides and other uncommon elements .- EC contribution agreement, Wilfrid Laurier University, 42 p.
- NGUYEN T. H., SONU C. H., LEE M. S. [2016] .- Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction .- *Hydrometallurgy*, **Vol. 164**, pp. 71-77
- NIREL P.M., REVACLIER R. [1999] .- Assessment of sewage treatment plant effluent impact on river water quality using dissolved Rb/Sr ratio .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 33**, pp. 1996-2000.
- NOACK C., DZOMBAK D A., KARAMALIDIS A. K. [2014] .- Rare earth element distribution and trends in natural waters with a focus on groundwater .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 48 (8)**, pp. 4317-4326
- NOZAKI Y., ALIBO D. S. [2003] .- Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean .- *Earth and Planetary Science Letter*, **Vol. 205 (3-4)**, pp. 155-172
- NOZAKI Y., LERCHE D., ALIBO D. S., SNIDVONGS A. [2000] .- The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 64 (23)**, pp. 3983-3994
- NUSS P., BLENGINI G. A. [2018] .- Towards better monitoring of technology critical elements in Europe: Coupling of natural and anthropogenic cycles .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 613-614**, pp. 569-578
- NYGREN Y., HEMSTRÖM P., ÅSTOT C., NAREDI P., BJÖRN E. [2008] .- Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) utilizing a mobile phase with a low-volatile organic modifier for the determination of cisplatin, and its monohydrolyzed metabolite .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 23 (7)**, pp. 1336-1342
- O'BRIEN N. J., CUMMINS E. J. [2011] .- A risk assessment framework for assessing metallic nanomaterials of environmental concern: Aquatic exposure and behavior .- *Risk Analysis*, **Vol. 31 (5)**, pp. 706-726
- OBERTHÜR T., MELCHER F., FUSSWINKEL T., Van Den KERKHOF A. M., SOSA G. M. [2018] .- The hydrothermal Waterberg platinum deposit, Mookgophong (Naboomspruit), South Africa. Part 1: Geochemistry and ore mineralogy .- *Mineralogical Magazine*, **Vol. 82 (3)**, pp. 725-749
- OCIŃSKI D., JACUKOWICZ-SOBALA I., MAZUR P., RACZYK J., KOCIOLEK-BALAWAJDER E. [2016] .- Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water – Characterization of physicochemical properties and adsorption studies .- *Chemical Engineering Journal*, **Vol. 294**, pp. 210-221
- ODDO G. [1914] .- Die Molekularstruktur der radioaktiven atome .- *Zeitschrift für anorganische Chemie*, **Vol. 87 (1)**, pp. 253-268

Références bibliographiques

- OHTA A., KAWABE I. [2001] .- REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂ .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 65 (5)**, pp. 695-703
- OKAMOTO A., YAMAMURO M., TATARAZAKO N. [2015] .- Acute toxicity of 50 metals to *Daphnia magna* .- *Journal of Applied Toxicology*, **Vol. 35 (7)**, pp. 824-830
- OMRANI M. [2019] .- Contribution à l'étude des éléments du groupe du platine en milieu urbain et péri-urbain .- Ecole centrale de Nantes, 254p.
- OMRANI M., GORIAUX M., LIU Y., MARTINET S., JEAN-SORO L., RUBAN V. [2020] .- Platinum group elements study in automobile catalysts and exhaust gas samples .- *Environmental Pollution*, **Vol. 257**, 113477
- OSTWALD W. [1902] .- Improvements in the manufacture of nitric acid and oxides of nitrogen .- GB 190200698
- OUTRIDGE P. M., SANEI H., COURTNEY MUSTAPHI C. J., GAJEWSKI K. [2017] .- Holocene climate change influences on trace metal and organic matter geochemistry in the sediments of an Arctic lake over 7,000 years .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 78**, pp. 35-48
- PAGANO G., GUIDA M., TOMMASI F., ORAL R. [2015] .- Health effects and toxicity of rare earth elements – Knowledge gaps and research prospects .- *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **Vol. 115**, pp. 40-48
- PARASKEVAS M., TSOPELAS F., OCHSENKÜHN-PETROPOULOU M. [2012] .- Determination of Pt and Pd in particles emitted from automobile exhaust catalysts using ion-exchange matrix separation and voltammetric detection .- *Microchimica Acta*, **Vol. 176**, pp. 235-242
- PARENT M., VANHOE H., MOENS L., DAMS R. [1996] .- Determination of low amounts of platinum in environmental and biological materials using thermospray nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry .- *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **Vol. 354 (5-6)**, pp. 664-667
- PARKER C. E., BROWN M. T., BRULAND K. W. [2016] .- Scandium in the open ocean: A comparison with other group 3 trivalent metals .- *Geophysical Research Letters*, **Vol. 43 (6)**, pp. 2758-2764
- PARRELLA A., LAVORGNA M., CRISCUOLO E., RUSSO C., FIUMANO V., ISIDORI M. [2014a] .- Acute and chronic toxicity of six anticancer drugs on rotifers and crustaceans .- *Chemosphere*, **Vol. 115**, pp. 59-66
- PARRELLA A., LAVORGNA M., CRISCUOLO E., RUSSO C., ISIDORI M. [2014b] .- Estrogenic activity and cytotoxicity of six anticancer drugs detected in water systems .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 485-486**, pp. 216-222
- PASCAL P. [1959] .- Nouveau traité de chimie minérale .- *Masson et cie*, **Vol. VII**, 407 p.
- PATTEN J. T., BYRNE R. H. [2017] .- Assessment of Fe(III) and Eu(III) complexation by silicate in aqueous solutions .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 202**, pp. 361-373
- PAWLAK J., ŁODYGA-CHUŚCIŃSKA E., CHRUSTOWICZ J. [2014] .- Fate of platinum metals in the environment .- *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **Vol. 28 (3)**, pp. 247-254
- PEARCE C. R., JONES T. M. T., OELKERS E. H., PRADOUX C., JEANDEL C. [2013] .- The effect of particulate dissolution on the neodymium (Nd) isotope and Rare Earth Element composition of seawater .- *Earth and Planetary Science Letters*, **Vol. 369-370**, pp. 138-147
- PEARSON R. G. [1968] .- Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles .- *Journal of Chemical Education*, **Vol. 45**, pp. 581-587

- PEDREIRA R. M., PAHNKE K., BÖNING P., HATJE V. [2018] .- Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil .- *Water Research*, **Vol. 145**, pp. 62–72
- PÉDROT M., DIA A., DAVRANCHE M. [2009] .- Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint .- *Journal of Colloid and Interface Science*, **Vol. 345 (2)**, pp. 206-213
- PENG X., LIU Y., LIU S., TIAN L., CHEN Q., ZHOU H. [2019] .- Water-soluble rare earth elements in atmospheric deposition at Shihua Cave, Beijing, north China .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 105**, pp. 87-96
- PERRAT E. [2017] .- Impacts environnementaux des agents de contraste à base de gadolinium : situation locale, approche cellulaire et *in vivo* .- Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 253 p. + annexes
- PEUCKER-EHRENBRINK B., HANNIGAN [2000] .- Effect of black shale weathering on the mobility of rhenium and platinum group elements .- *Geology (Boulder)*, **Vol. 28 (5)**, pp. 475-478
- PIPER D. Z., BAU M. [2013] .- Normalized rare earth elements in water, sediments and wine: Identifying sources and environmental redox conditions .- *American Journal of Analytical Chemistry*, **Vol. 4**, pp. 69-83
- POIRIER A., GARIÉPY C., [2005] .- Isotopic signature and impact of car catalysts on the anthropogenic osmium budget .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 39 (12)**, pp. 4431-4434
- POUGNET F., SCHÄFER J., DUTRUCH L., GARNIER C., TESSIER E., HUY DANG D., LANCELEUR L., MULLOT J.-U., LENOBLE V., BLANC G. [2014] .- Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France) .- *Environmental Science and Pollution Research*, **Vol. 21 (10)**, pp. 6640-6651
- POURAN H. M., MARTIN F. L., ZHANG H. [2014] .- Measurement of ZnO nanoparticles using diffusive gradients in thin films: binding and diffusional characteristics .- *Analytical Chemistry*, **Vol. 86 (12)**, pp. 5906-5913
- POURRET O. [2006] .- Impact de la matière organique sur le comportement des terres rares en solution : étude expérimentale et modélisation .- Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, 172 p.
- POURRET O., DAVRANCHE M., GRUAU G., DIA A. [2007] .- Organic complexation of rare earth elements in natural waters: evaluating model calculations from ultrafiltration data .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 71 (11)**, pp. 2718-2735
- POURRET O., DAVRANCHE M., GRUAU G., DIA A. [2008] .- New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters .- *Chemical Geology*, **Vol. 251 (1)**, pp. 120-127
- POURRET O., GRUAU G., DIA A., DAVRANCHE M., MOLENAT J. [2010] .- Colloidal control on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters .- *Aquatic Geochemistry*, **Vol. 16 (1)**, pp. 31-59
- POURRET O., MARTINEZ R. E. [2009] .- Modeling lanthanide binding sites on humic acid .- *Journal of Colloid and interface Science*, **Vol. 330 (1)**, pp. 45-50
- PROVOST K., BOUVET-MULLER D., CRAUSTE-MANCIET S., OLIVI L., VLAIC G., MICHALOWICZ A. [2009] .- Degradation of platinum based anticancer drugs by methionine: an EXAFS study .- *Journal of Physics: Conference Series*, **Vol. 190**, pp. 012206

Références bibliographiques

- PRYGIEL E., SUPERVILLE P.-J., DUMOULIN D., LIZON F., PRYGIEL J., BILLON G. [2015] On biogeochemistry and water quality of river canals in Northern France subject to daily sediment resuspension due to intense boating activities .- *Environmental Pollution*, **Vol. 197**, pp. 295-308
- PY J.-S., GARNIER A., VO VAN REGNAULT G., MUNOZ J.-F. [2011] .- Occurrence du gadolinium anthropique dans les eaux destinées à la consommation humaine .- *Euro Référence : les cahiers de la référence*, **Vol. 5**, pp. 26-29
- RABIET M. [2006] .- Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant méditerranéen – Apport des éléments majeurs, traces et terres rares .- Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 370 p.
- RABIET M., BRISSAUD F., SEIDEL J.-L., PISTRE S., ELBAZ-POULICHET F. [2005] .- Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 20 (8)**, pp. 1587-1596
- RABIET M., BRISSAUD F., SEIDEL J.-L., PISTRE S., ELBAZ-POULICHET F. [2009] .- Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France) .- *Chemosphere*, **Vol. 75**, pp. 1057-1064
- RABIET M., LETOUZET M., HASSANZADEH S., SIMON S. [2014] .- Transmetallation of Gd-DTPA by Fe^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} in water: Batch experiments and coagulation-flocculation simulations .- *Chemosphere*, **Vol. 95**, pp. 639-642
- RAO C.R. M., REDDI G.S. [2000] .- Platinum group metals (PGM) ; occurrence, use and recent trends in their determination .- *Trends in Analytical Chemistry*, **Vol. 19 (9)**, pp. 565-586
- RAUCH S., HEMOND H. F., BARBANTE C., OWARI M., MORRISON G. M., PEUCKER-EHRENBRINK B., WASS U. [2005] .- Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium and rhodium in the Northern hemisphere .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 39 (21)**, pp.8156-8162
- RAUCH S., HEMOND H. F., PEUCKER-EHRENBRINK B. [2004] .- Recent changes in platinum group elements concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 38 (2)**, pp. 396-402
- RAUCH S., LU M., MORRISON G. [2001] .- Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 35 (3)**, pp. 595-599
- RAUCH S., MOTELICA-HEINO M., MORRISON G.M., DONARD O.F.X. [2000] .- Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulisation and high resolution ICP-MS .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 15 (4)**, pp. 329-334
- RAUT N. M., HUANG L.-S., LIN K.-C., AGGARWAL S. K. [2005] .- Uncertainty propagation through correction methodology for the determination of rare earth elements by quadrupole based inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 530 (1)**, pp. 91-103
- RAVINDRA K., BENES L., VAN GRIEKEN R. [2004] .- Platinum group in the environment and their health risk .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 318**, pp. 1-43
- REITH F., BRUGGER J., SOUTHAM G., ZAMMIT C. M., NIES D. H., SOUTHAM G. [2013] .- Geobiological cycling of gold: From fundamental process understanding to exploration solutions .- *Minerals*, **Vol. 3 (4)**, pp. 367-394
- REITH F., CAMPBELL S. G., BALL A. S., SOUTHAM G. [2014] .- Platinum in Earth surface environments .- *Earth-Science Reviews*, **Vol. 131**, pp. 1-21

- REITH F., FAIRBROTHER L., NOLZE G., WILHELMI O., CLODE P. L., GREGG A., PARSONS J. E., WAKELIN S. A., PRING A., HOUGH R., SOUTHAM G., BRUGGER J. [2010] .- Nanoparticle factories: Biofilms hold the key to gold dispersion and nugget formation .- *Geology*, **Vol. 38 (9)**, pp. 843-846
- REITH F., ZAMMIT C. M., SHAR S.S, ETSCHMANN B. et al. [2016] .- Biological role in the transformation of platinum group mineral grains .- *Nature Geoscience*, **Vol. 9**, pp. 294-298
- RICH R. L. [2007] .- Inorganic reactions in water .- *Springer*, 521 p.
- RILLARD J., POURRET O., CENSI P., INGUAGGIATO C., ZUDDAS P., TOULHOAT P., GOMBERT P., BRUSCA L. [2019] .- Behavior of rare earth elements in an aquifer perturbed by CO₂ injection: Environmental implications .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 687**, pp. 978-990
- RINKOVEC J., PEHNEC G., ŽU ŽUL S, RONČEVIĆ S. [2017] .- Determination of platinum group elements in particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **Vol. 98 (5)**, pp. 672-676
- RODUSHKIN I., PAULUKAT C., PONTÉR S., ENGSTRÖM E., BAXTER D. C., SÖRLIN D., PALLAVICINI N., RODUSHKINA K. .- [2018] Application of double-focusing sector field ICP-MS for determination of ultratrace constituents in samples characterized by complex composition of the matrix .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 622-623**, pp. 203-213
- RODUSHKIN I., RUTH T., KLOCKARE D. [1998] .- Non-spectral interferences caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 13 (3)**, pp. 159-166
- ROMERO-FREIRE A., JOONAS E., MUNA M. COSSU-LEGUILLE, VIGNATI D. A. L., GIMABERINI L. [2019] .- Assessment of the toxic effects of mixtures of three lanthanides (Ce, Gd, Lu) to aquatic biota .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 661**, pp. 276-284
- ROMERO-FREIRE A., MINGUEZ L., PELLETIER M., CAYER A., CAILLET C., DEVIN S., GROSS E. M., GUÉROLD F., PAIN-DEVIN S., VIGNATI D. A. L., GIAMBERINI L. [2018] .- Assessment of baseline ecotoxicity of sediments from a prospective mining area enriched in light rare earth elements .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 612**, pp. 831-839
- ROUESSAC F., ROUESSAC A., CRUCHÉ D., MARTEL A. [2019] .-Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales .- *Dunod*, 9^{ème} édition
- ROUSIS N. I., THOMAIDIS N. S. [2017] .- Reduction of interferences in the determination of lanthanides, actinides and transition metals by an octopole collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometer – Application to the analysis of Chios mastic .- *Talanta*, **Vol. 175**, pp. 69-75
- ROZANSKI K., ARAGUÁS- ARAGUÁS L., GONFIANTINI R. [1993] .- Isotopic patterns in modern global precipitation .- Climate change in continental isotopic records, *Geophys. Monogr. Ser.*, **Vol. 78**, pp. 1-36
- RUCHTER N., SURES B. [2015] .- Distribution of platinum and other traffic related metals in sediments and clams (*Corbicula* sp.) .- *Water Research*, **Vol. 70**, pp. 313-324
- RUMBLE J. R. [2017] .- CRC Handbook of Chemistry and Physics .- CRC press Taylor and Francis, **Vol. 98**, 2560 p.
- RYU J.-H., ZIERENBERG R. A., DAHLGREN R. A., GAO S. [2006] .- Sulfur biogeochemistry and isotopic fractionation in shallow groundwater and sediments of Owens Dry Lake, California .- *Chemical Geology*, **Vol. 229 (4)**, pp. 257-272

- SAGE MARQUE-DEÛLE [2020] .-Evaluation environnementale du SAGE Marque-Deûle .- Adopté le 31 janvier 2020
- SAHA N., RAHMAN M. S., AHMED M. B., ZHOU J., NGO H. H., GUO W. [2017] .- , Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health .- *Journal of Environmental Management*, **Vol. 185**, pp. 70-78
- SAKOL N., EGAWA A., FUJIWARA T. [2020] .- Gadolinium complexes as contrast agent for cellular NMR spectroscopy .- *International Journal of Molecular Sciences*, **Vol. 21 (11)**, 4042
- SALMINEN R. *et al.* [2005] .- Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – Background Information, Methodology and Maps .- Geological Survey of Finland, Otamedia Oy, Espoo, 525pp.
- SÁNCHEZ J. M., SALVADÓ V., HAVEL J. [1999] .- Speciation of iridium(IV) in hydrochloric acid medium by means of capillary zone electrophoresis and spectrophotometry .- *Journal of Chromatography A*, **Vol. 834 (1-2)**, pp. 329-340
- SASSANI D. C., SHOCK E. L. [1998] .- Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties of ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 62 (15)**, pp. 2643-2671
- SCHÄFER J., HANNKER D., ECKHARDT J.-D., STÜBEN D. [1998] .- Uptake of traffic-related heavy metals and platfeptinum group elements (PGE) by plants .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 215 (1)**, pp. 59-67
- SCHILLER J. L., FOGLE M. M., BUSSEY O., KISSNER W. J., HILL D. B., LAI S. K. [2020] .- Antibody-mediated trapping in biological hydrogels is governed by sugar-sugar hydrogen bonds .- *Acta biomaterialia*, **Vol. 107**, pp. 91-101
- SCHMIDT K., BAU M., MERSCHER G., TEPE N. [2019] .- Anthropogenic gadolinium in tap water and in water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 687**, pp. 1401-1408
- SCHMITT A. [2010] .- Détermination des caractéristiques des patients impliquées dans les toxicités hématologiques consécutives à l'administration de médicaments anticancéreux : apport de la méthodologie de pharmacocinétique/pharmacodynamique de population .- Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 157 p.
- SCRENCI D., MCKEAGE M. J., GALETTIS P., HAMBLEY T.W., PALMER B.D., BAGULEY B. C. [2000] .- Relationships between hydrophobicity, reactivity, accumulation and peripheral nerve toxicity of a series of platinum drugs .- *British Journal of Cancer*, **Vol. 82 (4)**, pp. 966-972
- ŠEBEK O., MIHALJEVIČ M., STRNAD L., ETTLER V., JEŽEK J., ŠTĚDRÝ R., DRAHOTA P., ACKERMAN L., ADAMEC V. [2011] .- Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents .- *Journal of Hazardous Materials*, **Vol. 198**, pp. 331-339
- SEEHRA M.S, BRISTOW A. D. [2018] .- Noble and precious metals : properties, nanoscale effects and applications .- *IntechOpen*, 430 p.
- SHAHEEN M. E., FRYER B. J. [2011] .- A simple solution to expanding available reference materials for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry analysis: Applications to sedimentary materials .- *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **Vol. 66 (8)**, pp. 627-636

- SHAMS L., TURNER A., MILLWARD G. E., BROWN M. T. [2014] .- Extra- and intra-cellular accumulation of platinum group elements by the marine microalga, *Chlorella stigmatophora* .- *Water Research*, **Vol. 50**, pp. 432-440
- SHAW T. J., DUNCAN T., SCHNETGER B. [2003] .- A preconcentration/matrix reduction method for the analysis of rare earth elements in seawater and groundwaters by isotope dilution ICPMS .- *Analytical Chemistry*, **Vol. 75 (14)**, pp. 3396-3403
- SHILLER A. M. [2002] .- Seasonality of dissolved rare earth elements in the lower Mississippi River .- *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **Vol. 3 (11)**, pp. 1-14
- SHOLKOVITZ E. R. [1993] .- The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 57 (10)**, pp. 2181-2190
- SHOLKOVITZ E. R. [1995] .- The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries .- *Aquatic Geochemistry*, **Vol. 1 (1)**, pp. 1-34
- SHUSTER J., SOUTHAM G. [2015] .- The in-vitro « growth » of gold grains .- *Geology (Boulder)*, **Vol. 43 (1)**, p. 79-82
- SILVA J. S. A., MARANHÃO T. A., OLIVEIRA F. J. S., CURTIUS A. J., FRESCURA V. L. A. [2014] .- Determination of rare earth elements in spent catalyst samples from oil refinery by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, **Vol. 25**, pp. 1062–1070
- SILWANA B., VAN DER HORST C., IWUOHA E., SOMERSET V. [2014] .- Screen-printed carbon electrodes modified with a bismuth film for stripping voltammetric analysis of platinum group metals in environmental samples .- *Electrochimica Acta*, **Vol. 128**, pp. 119-127
- SIMITCHIEV K., STEFANOVA V., KMETOV V., ANDREEV G., SANCHEZ A., CANALS A. [2008] .- Investigation of ICP-MS spectral interferences in the determination of Rh, Pd, and Pt in road dust: assessment of correction algorithms via uncertainty budget analysis and interference alleviation by preliminary acid leaching .- *Talanta*, **Vol. 77 (2)**, pp. 889–896
- SNEAD L. L., HOELZER D. T., RIETH M., NEMITH A. A. N. [2019] .- Chapter 13 – Refractory alloys; Vanadium, Niobium, Molybdenum, Tungsten .- *Structural Alloys for Nuclear Energy Applications*, pp. 585-640
- SNELLER F. E. C., KALF D. F., WELTJE L., VAN WEZEL A. P. [2000] .- Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REE) .- National Institute of Public Health and the Environment, 66 p., RIVM Report 601501011
- SONKE J. E., SALTERS V. J. M. [2006] .- Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 70 (6)**, pp. 1495-1506
- SOYOL-ERDENE T.-O., HUH Y., HONG S., HUR S. D. [2011] .- A 50-year record of platinum, iridium and rhodium in Antarctic snow: Volcanic and anthropogenic sources .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 45 (14)**, pp. 5929-5935
- SPADA N., BOZLAKER A., CHELLAM S. [2012] .- Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 735**, pp. 1-8

- SPENCER K. L., SUZUKI K., HILLIER S. [2011] .- The development of rare earth element-labelled potassium depleted clays for use as cohesive sediment tracers in aquatic environments .- *Journal of Soils and Sediments*, **Vol. 11 (6)**, pp. 1052-1061
- SPIEKER W. A., LIU J., MILLER J. T., KROPF A. J., REGALBUTO J. R. [2002] .- An EXAFS study of the coordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate(IV): 1. Speciation in aqueous solution .- *Applied Catalysis A: General*, **Vol. 232 (1-2)**, pp. 219-235
- SQUADRONE S., BRIZIO P., STELLA C., MANTIA M., BATUELLO M., NURRA N., SARTO R. M., ORUSA R., ROBETOO S., BRUSSA F., MOGLIOTTI P., GARRONE A., ABETE M. C. [2019] .- Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 660**, pp. 1383-1391
- STEFANIA G. A., ROTIROTI M., BUERGE I. J., ZANOTII C., NAVA V., LEONI B., FUMAGALLI L., BONOMI T. [2019] .- Identification of groundwater pollution sources in a landfill site using artificial sweeteners multivariate analysis and transport modelling .- *Waste Management*, **Vol. 95**, pp. 116-128
- STEPKA Z., DROR I., BERKOWITZ B. [2018] .- The effect of nanoparticles and humic acid on technology critical element concentrations in aqueous solutions with soil and sand .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 610-611**, pp. 1083-1091
- SU N., YANG S., GUO Y., YUE W., WANG X., YIN P., HUANG X. [2017] .- Revisit of rare earth element fractionation during chemical weathering and river sediment transport .- *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **Vol. 18 (3)**, pp. 935-955
- SUCHÁ V., MIHALJEVIČ M., ETTLER V., STRNAD L. [2016] .- The pH-dependent release of platinum group elements (PGEs) from gasoline and diesel fuel catalysts: Implication for weathering in soils .- *Journal of Environmental Management*, **Vol. 171**, pp. 52-59
- SUGIYAMA N., NAKANO K. [2014] .- Reaction data for 70 elements using O₂, NH₃ and H₂ gases with the Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS .- *Agilent Technologies: Technical note*, Publication number: 5991-4585EN.
https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/59914585EN_TechNote8800_ICP-QQQ_reactiondata.pdf
- SUORANTA T., BOKHARI S. N. H., MEISEL T., NIEMALÄ M., PERÄMÄKI P. [2016] .- Elimination of interferences in the determination of palladium, platinum and rhodium mass fractions in moss samples using ICP-MS/MS .- *Geostandards and Geoanalytical Research*, **Vol. 40 (4)**, pp. 559-569
- SUPERVILLE P.-J., IVANOVSKI A., BURTHUN P., PRYGIEL J., BILLON G. [2018] .- Diel cycles of reduced manganese and their seasonal variability in the Marque River (Northern France) .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 624**, pp. 485-501
- SURES B., RUCHTER N., ZIMMERMANN S. [2014] .- Biological effects of PGE on aquatic organisms .- *Platinum Metals in the Environment*, pp. 389-399
- SURES B., ZIMMERMANN S. [2007] .- Impact of humic substances on the aqueous solubility, uptake and bioaccumulation of platinum, palladium and rhodium in exposure studies with *Dreissena polymorpha* .- *Environmental pollution*, **Vol. 146 (2)**, pp. 444-451
- SUTHERLAND R. A. [2007] .- Platinum-group element concentrations in BCR-723: a quantitative review of published analyses .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 582 (2)**, pp. 201-207
- SUTHERLAND R.A. [2003] .- A first look at platinum in road-deposited sediments and roadside soils, Honolulu, Oahu, Hawaii .- *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **Vol. 44 (4)**, pp. 430-436

- SUZUKI T., OGATA T., TANAKA M., KOBAYASHI T., SHIWAKU H., YAITA T., NARITA H. [2018] .- Speciation of ruthenium (III) chloro complexes in hydrochloric acid solutions and their extraction characteristics with an amide-containing amine compound .- *Metals*, **Vol. 8 (7)**, 558
- TAKAHASHI Y., CHÂTELLIER X., HATTORI K. H., KATO K., FORTIN D. [2005] .- Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats .- *Chemical Geology*, **Vol. 219 (1-4)**, pp. 53-67
- TAKAHASHI Y., MINAI Y., AMBE S., MAKIDE Y., AMBE F., TOMINAGA T. [1997] .- Simultaneous determination of stability constants of humate complexes with various metal ions using multitracer technique .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 198**, pp. 61-71
- TANG J., JOHANNESSON K. H. [2003] .- Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modelling approach .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 67 (13)**, pp. 2321-2339
- TANG J., JOHANNESSON K. H. [2010] .- Ligand extraction of rare earth elements from aquifer sediments: implications for rare earth element complexation with organic matter in natural waters .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 74 (23)**, pp. 6690-6705
- TANKARI DAN BODJO A. [2007] .- Modalités de contamination du ray-grass par les éléments du groupe platine et les hydrocarbures aromatiques polycycliques à proximité des voies routières .- Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 124 p.
- TELGMANN L., SPERLING M., KARST U. [2013] .- Determination of gadolinium-based MRI contrast agents in biological and environmental samples: A review .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 764**, pp. 1-16
- TEPE N., BAU M. [2014] .- Importance of nanoparticles and colloids from volcanic ash for riverine transport of trace elements to the ocean: evidence from glacial-fed rivers after the 2010 eruption of Eyjafjallajökull volcano, Island .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 488-489**, pp. 243-251
- TEPE N., ROMERO M., BAU M. [2014] .- High-technology metals as emerging contaminants: Strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012 .- *Applied Geochemistry*, **Vol. 45**, pp. 191-197
- THAKUR P., SINGH D.K., CHOPPIN G. R. [2007] .- Polymerization study of o -Si(OH)₄ and complexation with Am(III), Eu(III) and Cm(III) .- *Inorganica Chimica Acta*, **Vol. 360**, pp. 3705-3711
- THOMPSON R.L., BANK T., ROTH E., GRANITE E. [2016] .- Resolution of rare earth element interferences in fossil energy by-product samples using sector-field ICP-MS .- *Fuel*, **Vol. 185**, pp. 94-101
- THOMSEN H. S., MARCKMANN P. [2006] .- Extracellular Gd-CA; Differences in prevalence of NSF .- *European Journal of Radiology*, **Vol. 66 (2)**, pp. 180-183
- TIAN Z., PETER K. T., GIPE A. D., ZHAO H., HOU F., WARK D. A., KHANGAONKAR T., KOLODZIEJ E., JAMES C. A. [2020] .- Suspect and nontarget screening for contaminants of emerging concern in an urban Estuary .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 54 (2)**, pp. 899-901
- TIPPING E., STOCKDALE A., LOFTS S. [2019] .- Systematic analysis of freshwater metal toxicity with WHAM-FTOX .- *Aquatic Toxicology*, **Vol. 212**, pp. 128-137
- TISHCHENKO P. P., TISHCHENKO P. Y., ZVALINSKII V. I., SERGEEV A. F. [2011] .- The carbonate system of Amur Bay (sea of Japan) under conditions of hypoxia .- *Oceanology*, **Vol. 51 (2)**, pp. 235-246
- TODD R. C., LOVEJOY K. S., LIPPARD S. J. [2007] .- Understanding the effect of carbonate ion on cisplatin binding to DNA .- *Journal of the American Chemical Society*, **Vol. 129 (20)**, pp. 6370-6371

- TONG S.-L., ZHU W.-Z., GAO Z.-H., MENG Y.-X., PENG R.-L., LU G.-C. [2004] .- Distribution characteristics of rare earth elements in children's scalp hair from a rare earths mining area in Southern China .- *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **Vol. 39 (9)**, pp. 2517-2532
- TOTLAND M., JARVIS I., JARVIS K.E [1995] .- Microwave digestion and alkali fusion procedure for the determination of the platinum group elements and gold in geological materials by ICP-MS .- *Chemical Geology*, **Vol. 124 (1-2)**, pp. 21-36
- TRANCHIDA G., OLIVERI E., ANGELONE M., BELLANCA A., CENSI P., D'ELIA M., NERI R., PLACENTI F., SPROVIERI M., MAZZOLA S. [2011] .- Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean Sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination .- *Marine Pollution Bulletin*, **Vol. 62 (1)**, pp. 182-191
- TROMMETTER G., DUMOULIN D., BILLON G. [2020] .- Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell .- *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **Vol. 171**, 105922
- TROMMETTER G., DUMOULIN D., BILLON G. [2021] .- Development and validation of DGT passive samplers for the quantification of Ir, Pd, Pt, Rh and Ru: A challenging application in waters impacted by urban activities .- *Talanta*, **Vol. 223 (1)**, 121707
- TURNER A. [2007] .- Particle-water interactions of platinum group elements under estuarine conditions .- *Marine Chemistry*, **Vol. 103**, pp. 103-111
- TURNER A., CRUSSELL M., MILLWARD G., COBELO GARCIA A., FISHER A.S. [2006] .- Adsorption kinetics of platinum group elements in river water .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 40 (5)**, pp. 1524-1531
- TURNER A., LEWIS M. S., SHAMS L., BROWN M. T. [2007] .- Uptake of platinum group elements by the marine macroalga, *Ulva lactuca* .- *Marine Chemistry*, **Vol. 105 (3-4)**, pp. 271-280
- TURNER A., MASCORDA L. [2015] .- Particle-water interactions of platinum-based anticancer drugs in river water and estuarine water .- *Chemosphere*, **Vol. 119**, pp. 415-422
- USGS [2011] .- Rare earths .- Mineral yearbook 2009
- VAN PELT R. S., BARNES M. C. W., STRACK J. E. [2018] .- Using rare earth elements to trace wind-driven dispersion of sediments from a point source .- *Aeolian Research*, **Vol. 32**, pp. 35-41
- VAN STEMPTVOORT D. R., ROY J. W., GRABUSKI J., BROWN S. J., BICKERTON G., SVERKO E. [2013] .- An artificial sweetener and pharmaceutical compounds as co-tracers of urban wastewater in groundwater.- *Science of the Total Environment*, **Vol. 461-462**, pp. 348-359
- VAREDA J. P., VALENTE A. J. M., DURÃES L. [2019] .- Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review .- *Journal of Environmental management*, **Vol. 246**, pp. 101-118
- VAUGHAN M., HORLICK G. [1990] .- Correction procedures for rare earth element analyses in inductively coupled plasma-mass spectrometry .- *Applied Spectroscopy*, **Vol. 44 (4)**, pp. 587-593
- VERLICCHI P., GALLETTI A., PETROVIC M., BARCELÓ D. [2010] .- Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options .- *Journal of Hydrology*, **Vol. 389 (3-4)**, pp. 416-428
- VERPLANCK P. L., FURLONG E. T., GRAY J. L., PHILLIPS P. J., WOLF R. E., ESPOSITO K. [2010] .- Evaluating the behaviour of gadolinium and other rare earth elements through large metropolitan sewage treatment plants .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 44 (10)**, pp. 3876-3882

- VERPLANCK P. L., TAYLOR H. E., NORDSTROM D. K., BARBER L. B. [2005] .- Aqueous stability of gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent, Boulder Creek, Colorado .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 39 (18)**, pp. 6923-6929
- VIDMAR J., MARTINČIČ A., MILAČIČ R., ŠČANČAR J. [2015] .- Speciation of cisplatin in environmental water samples by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry .- *Talanta*, **Vol. 138**, pp. 1-7
- VIERS J., DUPRÉ B., POLVÉ M., SCHOTT J., DANDURAND J.-L., Braun J.J. [1997] .- Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetela site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic rich waters .- *Chemical Geology*, **Vol. 140 (3)**, pp. 181-206
- VILJOEN K. [2003] .- Ruthenium(III) aqua-chloro complex chemistry: the interconversion of hexachlororuthenate(III) and aquapentachlororuthenate(III) species .- Thèse de master, University of Stellenbosch (South Africa)
- VIVEKANANDAN K., SWAMY M. G., PRASAD S., MAIKAP G. C., MUKHERJEE R., BURMAN A. C. [2006] .- Identification of degradation products from aqueous carboplatin injection samples by electrospray mass spectrometry .- *International Journal of Pharmaceutics*, **Vol. 313 (1)**, pp. 214-221
- VYAS N., TURNER A., SEWELL G. [2014] .- Platinum-baser anticancer drugs in waste waters of a major UK hospital and predicted concentrations in recipient surface waters .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 493**, pp. 324-329
- VYSTAVNA Y., LE COUSTOMER P., HUNEAU F. [2013] .- Monitoring of trace metals and pharmaceuticals as anthropogenic and socio-economic indicators of urban and industrial impact on surface waters.- *Environmental Monitoring and Assessment*, **Vol. 185 (4)**, pp. 3581-3601
- WAHEED S., RAHMAN A., SIDDIQUE N., AHMAD S. [2007] .- Rare Earth and Other Trace Element Content of NRCC HISS-1 Sandy Marine Sediment Reference Material .- *Geostandards and Geoanalytical Research*, **Vol. 31 (2)**, pp. 133-141
- WANG B., LAILAI Y., WENHUA H., QUN L., ZIXI C., JINGXU Z., ZHIWEN L. [2017b] .- Rare earth elements and hypertension risk among housewives: A pilot study in Shanxi Province, China .- *Environmental Pollution*, **Vol. 220 (Pt B)**, p. 837-842
- WANG B.-S., LEE C.-P., HO T.-Y. [2014] .- Trace metal determination in natural waters by automated solid phase extraction system and ICP-MS: The influence of low level Mg and Ca .- *Talanta*, **Vol. 128**, pp. 337-344
- WANG X., GUO Z. [2013] .- Targeting and delivery of platinum-based anticancer drugs .- *Chemical Society Reviews*, **Vol. 42 (1)**, pp. 202-224
- WANG X., YAO M., LI J., ZHANG K., ZHU H., ZHENG M. [2017a] .- China's rare earths productions forecasting and sustainable development policy implications .- *Sustainability*, **Vol. 9**, pp. 1003
- WANG Z.-L., LIU C.-Q. [2008] .- Geochemistry of rare earth elements in the dissolved, acid-soluble and residual phases in surface waters of the Changjiang Estuary .- *Journal of Oceanography*, **Vol. 64**, pp. 407-418
- WARNER W., LICHA T., NÖDLER K. [2019] .- Qualitative and quantitative use of micropollutants as source and process indicators. A review .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 686**, pp. 75-89

- WEDEKING P., KUMAR K., TWEEDLE M. F. [1992] .- Dissociation of gadolinium chelates in mice: relationship to chemical characteristics .- *Magnetic Resonance Imaging*, **Vol. 10 (4)**, p. 641-648
- WELTJE L., HEIDENREICH H., ZHU W. WOLTERBEEK, H. Th, KORHAMMER S., DE GOEIJ J. J. M., MARKERT B. [2002] .- Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in the Netherlands .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 286 (1-3)**, pp. 191-214
- WEN X.-Y., HUANG C.-M., TANG Y., GONG-BO S.-L., HU X.-X., WANG Z.-W. [2014] .- Rare earth elements: a potential proxy for identifying the lacustrine sediment source and soil erosion intensity in karst areas .- *Journal of Soils and Sediments*, **Vol. 14 (10)**, pp. 1693-1702
- WESTERHOFF P., LEE S., YANG Y., GORDON G. W., HRISTOVSKI K., HALDEN R. U., HERCKES P. [2015] .- Characterization, recovery opportunities and valuation of metals in municipal sludges from U.S. wastewater treatment plants nationwide .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 49 (16)**, pp. 9479-9488
- WHEATE N. J., WALKER S., CRAIG G. E., OUN R. [2010] .- The status of platinum anticancer drugs in the clinic and in clinical trials .- *Dalton Transactions*, **Vol. 39 (35)**, pp. 8113-8127
- WHITELEY J.D., MURRAY F. [2003] .- Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 317 (1)**, pp. 121-135
- WHITELEY J.D., MURRAY F. [2005], Autocatalyst-derived platinum, palladium and rhodium (PGE) in infiltration basin and wetland sediments receiving urban runoff .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 341 (1)**, pp. 199-209
- WHITTY-LÉVEILLÉ L., DROUIN E., CONSTANTIN M., BAZIN C., LARIVIÈRE D. [2016] .- Scandium analysis in silicon-containing minerals by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry .- *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **Vol. 118**, pp. 112-118
- WILBUR S. M., JONES L. C. [2010] .- Combining helium collision mode, aerosol dilution and discrete sampling to maximize matrix tolerance and productivity in ICP-MS analysis of environmental samples .- *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*, **Vol. 3 (1)**, pp. 135-142
- WILLIAMS M., KUMAR A., ORT C., LAWRENCE M. G. [2013] .- The use of multiple tracers for tracking wastewater discharges in freshwater systems .- *Environmental Monitoring and Assessment*, **Vol. 185**, pp. 9321-9332
- WISEMAN C. L. S., HASSAN POUR Z., ZEREINI F. [2016] .- Platinum group element and cerium concentration in roadside environments in Toronto, Canada .- *Chemosphere*, **Vol. 145**, pp. 61-67
- WISEMAN C. L. S., ZEREINI F. [2009] .- Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: a review of recent evidence .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 407 (8)**, pp. 2493-2500
- WOOD S. A. [1990a] .- The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium .- *Chemical Geology*, **Vol. 88 (1-2)**, pp. 99-125
- WOOD S. A. [1991] .- Experimental determination of the hydrolysis constants of Pt^{2+} and Pd^{2+} at 25°C from the solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 55 (7)**, pp. 1759-1767

- WOOD S. A. [1993] .- The aqueous geochemistry of the rare-earth elements: critical stability constants for complexes with simple carboxylic acids at 25°C and 1 bar and their application to nuclear waste management .- *Engineering Geology*, **Vol. 34 (3)**, pp. 229-259
- WOOD S. A., MOUNTAIN B. W., PAN P. [1992] .- The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold: Recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions .- *Canadian Mineralogist*, **Vol. 30 (4)**, pp. 955-982
- WOOD S. A., TAIT C. D., VLASSOPOULOS D., JANECKY D. R. [1994] .- Solubility and spectroscopic studies of the interaction of palladium with simple carboxylic acids and fulvic acid at low temperature .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol. 58 (2)**, pp. 625-637
- WOOD S. A. [1990b] .- The interaction of dissolved platinum with fulvic acid and simple organic acid analogues in aqueous solutions .- *Canadian Mineralogist*, **Vol. 28**, pp. 665-673
- WOOD S. A. [1996] .- The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V) .- *Ore Geology Reviews*, **Vol. 11 (1-3)**, pp. 1-31
- WYSOCKA I., VASSILEVA E. [2017] .- Method validation for high resolution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry determination of the emerging contaminants in the open ocean: Rare earth elements as a case study .- *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **Vol. 128**, pp. 1-10
- XU X. K., ZHU W. Z., WANG Z. J., WITKAMP G.-J. [2002] .- Distribution of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 293 (1)**, pp. 97-105
- YAMADA Y. [2015] .- Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations .- *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **Vol. 110**, pp. 31-44
- YAMAMOTO Y., TAKAHASHI Y., SHIMIZU H. [2006] .- Interpretation of REE patterns in natural water based on the stability constants .- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Goldschmidt Conference Abstract, **Vol. 18 (70)**, A717
- YANG J., TORRES M., MCMANUS J., ALGEO T. J., HAKALA J. A., VERBA C. [2017] .- Controls on rare earth elements distributions in ancient organic-rich sedimentary sequences: role of post-depositional diagenesis of phosphorus phases .- *Chemical Geology*, **Vol. 466**, pp. 533-544
- YANG L., WANG X., NIE H., SHAO L., WANG G., LIU Y. [2016] .- Residual levels of rare earth elements in freshwater and marine fish and their health risk assessment from Shandong, China .- *Marine Pollution Bulletin*, **Vol. 107 (1)**, pp. 393-397
- YEGHICHEYAN D., BOSSY C., BOUHNICK LE COZ M., DOUCHET C., GRANIER G., HEIMBURGER A., LACAN F., LANZANOVA A., ROUSSEAU T. C. C., SEIDEL J.-L., THARAUD M., CANDAUDAP F., CHMELEFF J., CLOQUET C., DELPOUX S., LABATUT M., LOSNO R., PRADOUX C., SIVRY Y., SONKE J. E [2013] .- A compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-one other Trace Element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC-CNRC) .- *Geostandards and Geoanalytical Research*, **Vol. 37 (4)**, pp. 449-467
- YEGHICHEYAN D., AUBERT D., BOUHNICK-LE-COZ M., CHMELEFF J., DELPOUX S., DJOURAEV I., GRANIER G., LACAN F., PIRO J.-L., ROUSSEAU T., CLOQUET C., MARQUET A., MENNITI C., PRADOUX C., FREYDIER R., VIEIRA DA SILVA-FIHLO E., SUCHORSKI K. [2019] .- A new interlaboratory characterisation of silicon, rare earth elements and twenty-two other trace element concentrations in the natural river water certified reference material SLRS-6 (NRC-CNRC) .- *Geostandards and Geoanalytical Research*, **Vol. 43 (3)**, pp. 475-496

- YEGHICHEYAN D., CLOQUET C., FREYDIER R., DUMOULIN D., THARAUD M., ALLEMAN L., ROUSSEAU T., SEBY F., RIOTTE J., MARQUET A., JEANDEL C., CAUSSE L., DUMONT J., CORDIER L., GRINBERG P., MESTER Z. [2019] .- Certification of the new drinking water reference material AQUA-1 (NRC-CNRC): Preliminary results for major and trace elements concentrations and isotopic ratios .- presented at Goldschmidt, Barcelona, Spain, book of abstract 3825. <https://goldschmidtabstracts.info/2019/3825.pdf>
- YOTOVA G., LAZAROVA S., KUDŁAK B., ZLATEVA B., MIHAYLOVA V., WIECZERZAK M., VENELINOV T., TSAKOVSKI S. [2019] .- Assessment of the Bulgarian wastewater treatment plants' impact on the receiving water bodies .- *Molecules*, **Vol. 24 (12)**, 2274
- YUAN Y., DING S., WANG Y., ZHANG L., REN M., ZHANG C. [2018] .- Simultaneous measurements of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 1031**, pp. 98-107
- ZAWISZA B., PYTLAKOWSKA K., FEIST B., POLOWNIAK M., KITA A., SITKO R. [2011] .- Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review .- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **Vol. 26 (12)**, pp. 2373–2390
- ZEPEF V. [2013] .- Rare earth elements: What and where they are .- *Rare earth Elements*, pp. 11-39
- ZEREINI F., ALSENZ H., WISEMAN C. L. S., PÜTTMANN W., REIMER E., SCHLEYER R., BIEBER E., WALLASCH M. [2012] .- Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs urban areas of Germany: concentrations and spatial patterns of distribution .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 416**, pp. 261-268
- ZEREINI F., SKERSTUPP B., ALT F., HELMERS E., URBAN H. [1997] .- Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations .- *Science of the Total Environment*, **Vol. 206 (2-3)**, pp. 137-146
- ZEREINI F., WISEMAN C. L. S., POPRIZKI J., ALBERS P., SCHNEIDER W., LEOPOLD K. [2017] .- Assessing the potential of inorganic anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-}) to increase the bioaccessibility of emitted palladium in the environment: Experimental studies with soils and a Pd model substance .- *Environmental Pollution*, **Vol. 220 (Pt B)**, pp. 1050-1058
- ZEREINI F., WISEMAN C. L. S., PÜTTMANN [2007] .- Changes in palladium, platinum and rhodium concentrations and their spatial distribution in soils along a major highway in Germany from 1994 to 2004 .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 41 (2)**, pp. 451-456
- ZEREINI F., WISEMAN C. L. S., VANG M., ALBERS P., SCHNEIDER W., SCHINDL R., LEOPOLD K. [2015] .- The influence of ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA) on the transformation and solubility of metallic palladium and palladium(ii) oxide in the environment .- *Environmental Science: Processes and Impacts*, **Vol. 17 (5)**, pp. 915-921
- ZEREINI F., WISEMAN C. L. S., VANG M., ALBERS P., SCHNEIDER W., SCHINDL R., LEOPOLD K. [2015] .- Geochemical behaviour of palladium in soils and Pd/PdO model substances in the presence of the organic complexing agent L-methionine and citric acid .- *Environmental Science: Progress and Impacts*, **Vol. 18 (1)**, pp. 22-13
- ZEYONS O., THILL A., CHAUVAT F., MENGUY N., CASSIER-CHAUVAT C., ORÉAR C., DARASPE J., AUFFAN M., ROSE J., SPALLA O. [2009] .- Direct and indirect CeO_2 nanoparticles toxicity for *Escherichia coli* and *Synechocystis* .- *Nanotoxicology*, **Vol. 3 (4)**, pp. 284-295
- ZHANG G., HE X., ZHANG Z., ZHANG P., LI Y., MA Y., KUANG Y., ZHAO Y., CHAI Z. [2011] .- Nano- CeO_2 exhibits adverse effects at environmental relevant concentrations .- *Environmental Science and Technology*, **Vol. 45 (8)**, pp. 3725-3730

Références bibliographiques

- ZHANG H., DAVISON W. [1999] .- Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques .- *Analytica Chimica Acta*, **Vol. 398(2-3)**, pp. 329-340
- ZHANG W. PU Z., DU S., CHEN Y., JIANG L. [2016] .- Fate of engineered cerium oxide nanoparticles in an aquatic environment and their toxicity toward 14 ciliated protist species .- *Environmental Pollution*, **Vol. 212**, pp. 584-591
- ZHOU B., LI Z., CHEN C. [2017] .- Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies .- *Minerals*, **Vol. 7 (11)**, 203
- ZHU Z., LIU C.-Q., WANG Z.-L., LIU X., LI J. [2016] .- Rare earth elements concentrations and speciation in rainwater from Guiyang, an acid rain impacted zone of Southwest China .- *Chemical Geology*, **Vol. 442**, pp. 23-34
- ZHU Z., ZHENG A. [2018] .- Fast Determination of Yttrium and Rare Earth Elements in Seawater by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry after Online Flow Injection Pretreatment .- *Molecules*, **Vol. 23 (2)**, pp. 489-502
- ZIMMERMANN S., ALT F., MESSERSCHMIDT J., VON BOHLEN A. [2002] .- Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum and rhodium) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust .- *Environmental Toxicology and Chemistry*, **Vol. 21 (12)**, pp. 2713-2718
- ZIMMERMANN S., VON BOHLEN A., MESSERSCHMIDT J., SURES B. [2005] .- Accumulation of the precious metals platinum, palladium and rhodium from automobile catalytic converters in *Paratenuisentis ambiguus* as compared with its fish host, *Anguilla anguilla* .- *Journal of Helminthology*, **Vol. 79 (1)**, pp. 85-89
- ZIMMERMANN S., WOLFF C., SURES B. [2017] .- Toxicity of platinum, palladium and rhodium to *Daphnia magna* in single and binary metal exposure experiments .- *Environmental Pollution*, **Vol. 224**, pp. 368-376
- ZOUNKOVÁ R., ODRÁŠKA P., DOLEŽALOVÁ L., HILSCHEROVÁ K., MARŠÁLEK B., BLÁHA L. [2007] .- Ecotoxicity and genotoxicity assessment of cytostatic pharmaceuticals .- *Environmental Toxicology and Chemistry*, **Vol. 26 (10)**, pp. 2208-2214

Sites internet :

<https://agilent.com> consulté en octobre 2020

<http://assainissement.developpement-durable.gouv.fr> consulté en octobre 2020

<https://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/LIT212.pdf> consulté en octobre 2020

<https://compendium.ch> consulté en septembre 2020

<https://www.eau-artois-picardie.fr> consulté en octobre 2020

<https://www.geoportail.gouv.fr/donnees/cartes-geologiques> consulté en décembre 2018

<http://www.hydro.eaufrance.fr> consulté en septembre 2020

<https://www.kitco.com> consulté en septembre 2020

<https://masse-spec.franalyseurs-quadripolaires> consulté en novembre 2018

<http://www.mineralinfo.fr/page/comite-metaux-strategiques> consulté en septembre 2020

<http://www.mineralinfo.fr/ecomine/sursaut-marche-terres-rares-en-2017> consulté en octobre 2020

<https://pmm.umicore.com/en/prices> consulté en septembre 2020

<http://sagemarquedeule.fr> consulté en octobre 2020

Texte de lois et des autorités européennes :

Agence Européenne des médicaments [2017] .- EMA's Final opinion confirms restrictions on use of linear gadolinium agents in body scans .- European Medicines Agency, EMA/625317/2017, 4 p.
<https://www.ema.europa.eu/en/news/emas-final-opinion-confirms-restrictions-use-linear-gadolinium-agents-body-scans>

Parlement européen .- Directive n° 2000/60/CE du 23 octobre 2000 .- *JOCE*, n° **L 327** du 22 décembre 2000. https://aida.ineris.fr/consultation_document/995

Parlement européen .- Directive n° 2006/118/CE du 12 décembre 2006 .- *JOCE*, n° **L 372** du 17 décembre 2006
https://aida.ineris.fr/consultation_document/923

Parlement européen .- Directive n° 2013/39/UE du 12 août 2013 .- *JOUE*, n° **L 226** du 24 août 2013.
https://aida.ineris.fr/consultation_document/26932

ANNEXES

Annexes

Annexe 1. Influence de différents tampons sur les coefficients de diffusion des terres rares avec ou sans carbonates.

Au cours de cette thèse, une étude préliminaire a été menée sur la détermination des coefficients de diffusion des terres rares avec pour objectif final la mise au point d'échantillonneurs passifs de type DGT. Les coefficients de diffusion des terres rares ont déjà été estimés plusieurs fois dans la littérature en utilisant la résine Chelex (Garmo *et al.*, 2003 ; Garmo *et al.*, 2006 ; Yuan *et al.*, 2018). Dans le cadre de cette thèse, des expériences ont été réalisées afin de vérifier si les coefficients de diffusion retrouvés au LASIRE étaient comparables à ceux décrits. Rapidement, des résultats différents ont été observés. Une investigation a donc été réalisée quant aux effets : (i) des filtres et de leur fournisseur ; (ii) des carbonates ; et (iii) de différents tampons utilisés pour la détermination des coefficients de diffusion des terres rares. Les expériences sont toutes réalisées en présence de 10 mmol L⁻¹ de NaNO₃. Les résultats obtenus sont synthétisés dans cette partie. Les différentes conditions expérimentales sont récapitulées Tableau A1.1.

Tableau A1.1 : Conditions expérimentales.

	Tampon (mmol L ⁻¹)	Carbonate (mmol L ⁻¹)	pH
Expérience 1	Non	Oui (5)	8,5
Expérience 2	Phosphate (1,5)	Oui (1,5)	7,8-8,1
Expérience 3	Tris-HCl (7)	Oui (0,7)	7,7
Expérience 4	HEPES (5)	Oui (1)	9
Expérience 5	Tris-HCl (7)	Non	7,85
Expérience 6	HEPES (5)	Non	9

1. Influence des différents types de filtre et de leur fournisseur.

Un criblage de différentes natures de filtres a dans un premier temps été effectué afin d'observer si les terres rares pouvaient être adsorbées sur les filtres. Les résultats sont présentés Figure A1.1.

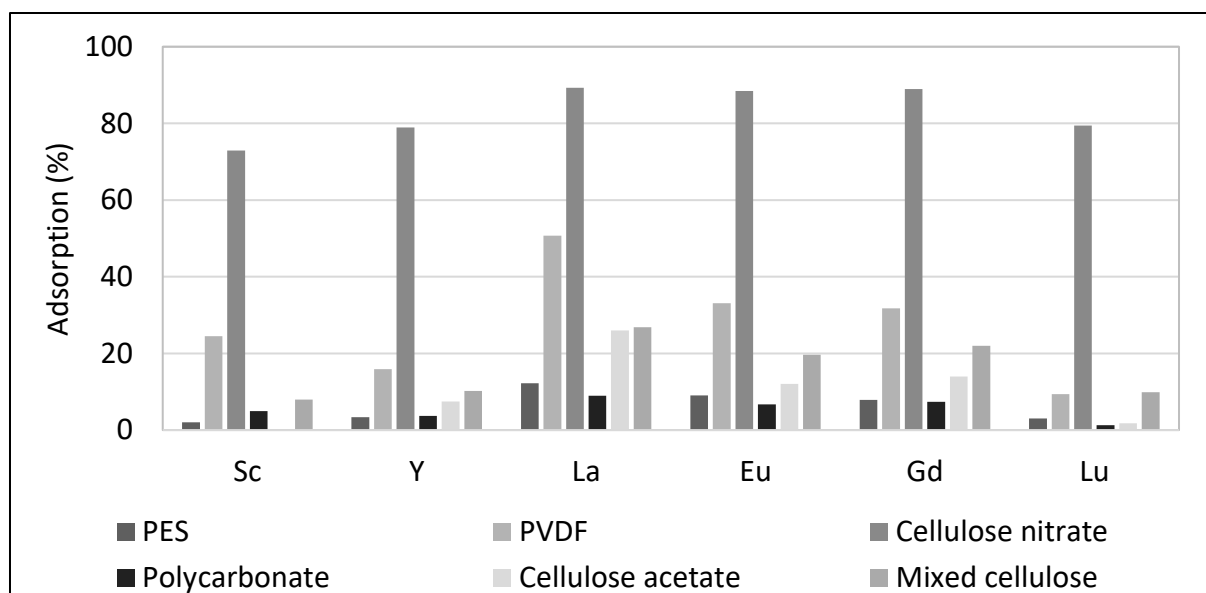


Figure A1.1 : Adsorption de Sc, Y, La, Eu, Gd et Lu en fonction des types de filtre.

Les résultats montrent que les filtres en cellulose mixte et surtout en nitrate de cellulose et en PVDF sont les moins performants car ils piègent une fraction non négligeable de terres rares. Les filtres en PES, polycarbonate et en acétate de cellulose s'avèrent donc les plus appropriés dans le cadre de l'étude des terres rares même si une partie des terres rares semble toujours adsorbée (9% au minimum pour La par exemple). Sachant que l'acétate de cellulose est utilisé en routine pour confectionner les DGT, nous avons décidé de continuer avec ces filtres dans un premier temps, bien qu'au vu des résultats, cette matière ne semble pas être la plus adaptée. Au cours des diverses expériences réalisées, certains résultats non concordants ont été obtenus entre deux séries d'analyses identiques, avec des de très fortes variations des coefficients de diffusion. La seule différence entre ces deux expériences était le fournisseur de filtre en acétate de cellulose. L'adsorption des terres rares selon les fournisseurs de filtre est représentée sur la Figure A1.2.

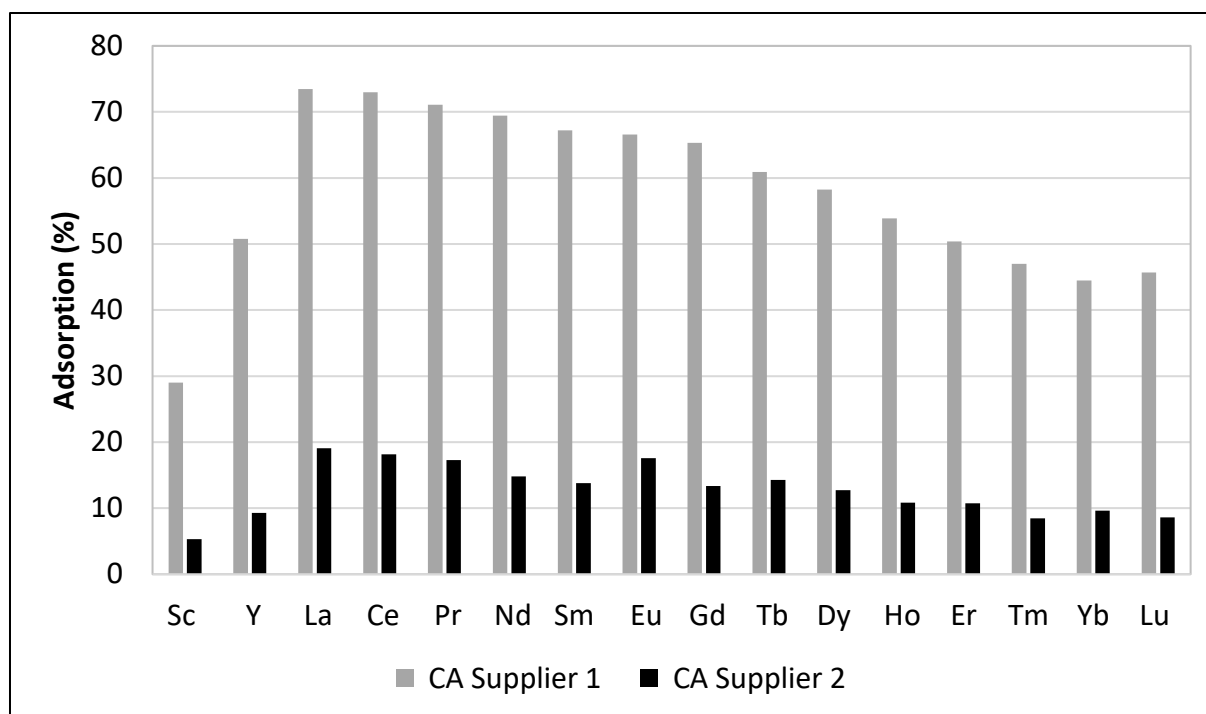


Figure A1.2 : Adsorption des terres rares sur des filtres en acétate de cellulose selon le fournisseur.

Les résultats montrent clairement une différence entre les nouveaux filtres (supplier 1) et les filtres utilisés précédemment (supplier 2). L'adsorption pour toutes les terres rares est en moyenne 4 fois supérieure expliquant sans doute les différences de résultats obtenus.

Le choix du filtre et la vérification de ses impacts potentiels sur la diffusion sont donc des étapes cruciales dans la confection du DGT pour les terres rares. Même si certaines études ont déjà été réalisées quant à l'utilisation d'un type de filtre plutôt qu'un autre, les effets liés aux différents fournisseurs doivent également être vérifiés.

II. Résultats obtenus avec différents tampons en présence de carbonates

Les conditions expérimentales des sections II. et III. sont présentées Tableau A1.1. En présence de carbonates, quel que soit le tampon utilisé (sans tampon, avec HEPES ou Tris-HCl), les résultats obtenus étaient assez similaires. Ces résultats sont présentés Figure A1.3 et comparés avec certaines valeurs de la littérature. Une expérience avec un mélange carbonates/phosphates avait également été effectuée. Lors de cette expérience, bien que les terres rares étaient encore présentes sous forme dissoute en solution, aucune adsorption sur les résines Chelex n'avait été observée (Johannesson *et al.*, 1995).

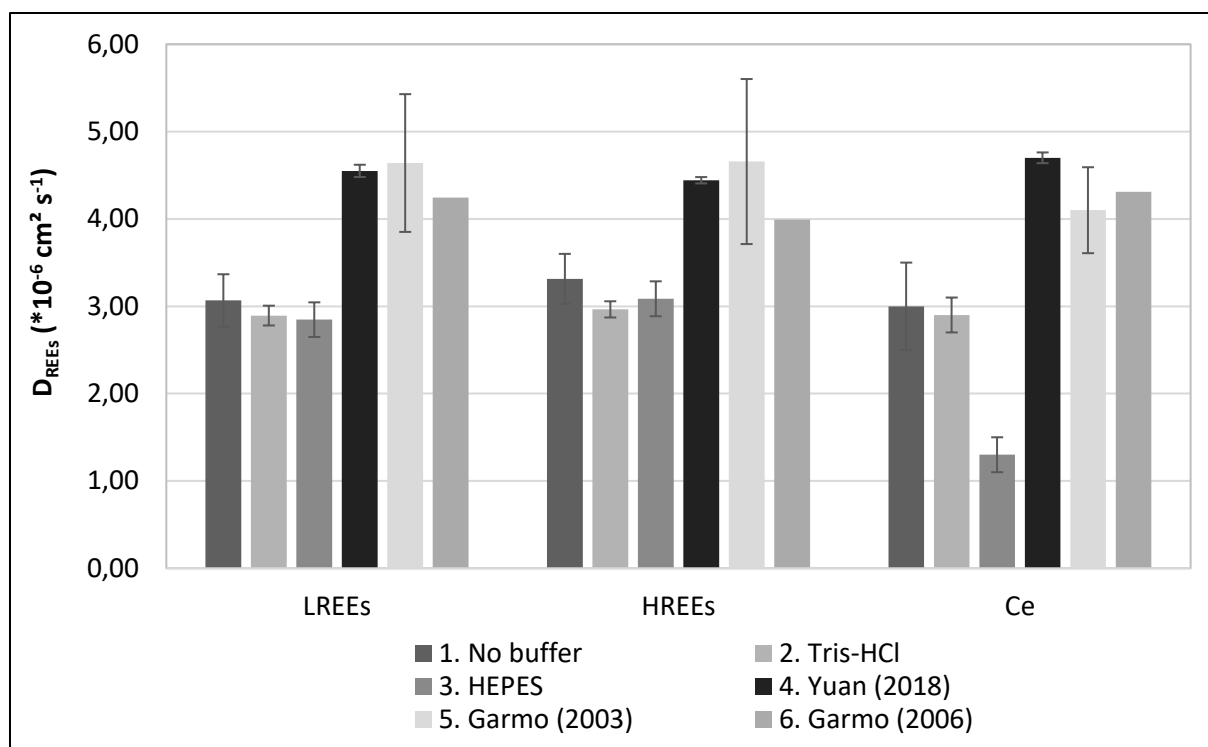


Figure A1.3 : Comparaisons des coefficients de diffusion entre les différentes expériences et avec la littérature.

Les LREEs comprennent les éléments de La à Gd (hors Ce) tandis que les HREEs comprennent les éléments de Tb à Lu. Dans tous les cas, les coefficients obtenus dans le cadre des expériences sont plus faibles que ceux obtenus dans la littérature. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce résultat : (i) une différence liée à l'adsorption sur les filtres ; et/ou (ii) une complexation avec des carbonates ou hydrogénocarbonates rendant les valeurs des coefficients de diffusion moins élevées que celles des espèces libres. On peut également noter le caractère particulier de Ce en présence d'HEPES avec une diffusion beaucoup plus lente qu'avec les autres tampons. Ce phénomène pourrait être lié aux propriétés oxydoréductrices différentes de Ce(III) pouvant être oxydé plus facilement que les autres terres rares en Ce(IV). En supposant que l'adsorption sur les filtres soit la même durant les expériences DGT et les expériences préliminaires et qu'elle influe sur les coefficients de diffusion, il devient possible d'estimer des coefficients de diffusion corrigés. Cependant, dans tous cas, les coefficients corrigés restent encore éloignés des valeurs de la littérature. Durant les expériences, des pertes de concentrations en terres rares, sans doute liées à l'adsorption sur les filtres mais aussi sur les supports DGT, ont été observées et corrigées pour les calculs.

III. Résultats obtenus avec différents tampons en l'absence de carbonates

Les tampons ont également été utilisés en l'absence de carbonates. Dans tous les cas, l'absence de carbonates a entraîné une baisse des coefficients de diffusion plus ou moins marquée selon le tampon utilisé. Concernant l'HEPES, souvent considéré comme un tampon non-complexant, la baisse des coefficients observée était d'un facteur 2 à 3 sauf pour Ce où le facteur de diminution a été de 20. Pour le TRIS-HCl, connu pour être complexant, la baisse des coefficients de diffusion observée était d'un facteur 10. Ces résultats montrent la forte complexation des ligands carbonates avec les terres rares mais également la possible complexation des terres avec les tampons parfois utilisés dans des études écotoxicologiques et qui peuvent donc modifier la fraction biodisponible de certains éléments (Ferreira *et al.*, 2015).

IV. Conclusions et perspectives

Les coefficients de diffusions des terres rares sont impactés par de nombreux paramètres : rétention sur les filtres, adsorption sur les supports, présence de complexes carbonatés ou complexation avec les tampons. Un approfondissement de l'étude devrait être réalisé afin de déterminer si les terres rares en solution en l'absence de carbonates et de tampon diffusent plus rapidement qu'en solution contenant des carbonates, mettant ainsi en évidence le rôle des complexes carbonatés dans la diffusion des terres rares. Une expérience avec le tampon MOPS, considéré comme étant l'un des moins complexant dans la littérature, devrait être également menée afin de voir si ce tampon pourrait être celui préférentiellement utilisé pour l'étude des terres rares.

Annexe 2. Appendix de l'article de Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectrometry

Table A2.1: FOREGS concentrations in water and sediments for REEs and interferents.

	Median for water	Ninth decile for water	Median for sediment	Ninth decile for sediment
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	(mg kg^{-1})	(mg kg^{-1})
B	15.6	94.5	N.A.	N.A.
Ba	24.9	76.8	386	652
Ca	40,000	120,000	12,956	92,860
Ce	0.055	0.94	66.6	135
Cd	0.01	0.053	0.28	0.821
Cr	0.38	1.4	63	137
Cs	0.006	0.052	<4.0	9.1
Dy	0.008	0.084	4.53	8.84
Er	0.006	0.05	2.67	5.43
Eu	0.005	0.021	1.01	1.82
Fe	67	744	24,969	50,499
Gd	0.01	0.11	5.06	9.95
Ge	<0.005	0.022	N.A.	N.A.
Ho	0.002	0.017	0.92	1.82
I	0.33	2.83	3.4	11.5
La	0.034	0.502	32.5	63.1
Lu	<0.002	0.008	0.39	0.831
Mo	0.22	1.07	0.63	1.89
Nd	0.04	0.53	28.2	60
Pr	0.009	0.13	7.35	15
Sb	0.07	0.21	0.615	2.1
Si	8,000	16,000	286,556	439,417
Sm	0.009	0.11	5.4	11.3
Sn	N.A.	N.A.	2.25	8.2
Sr	110	494	31	314
Tb	0.002	0.015	0.79	1.54
Te	<0.005	0.011	0.03	0.08
Ti	0.9	3.0	3,745	6,293
Tm	<0.002	0.007	0.4	0.811
Y	0.064	0.522	25.7	46.5
Yb	0.006	0.048	2.58	5.29
Zr	0.053	0.35	400	1,000

N.A.: Non Available.

Annexes

Table A2.2: Total content of mineral salts at 180°C in mg L⁻¹.

Mont Roucous®	Volvic®	Evian®	Saint Amand®	Hépar®
22	130	345	859	2513

Table A2.3: Limit of detection, limit of quantification and linearity.

	LOD (pg L ⁻¹)	LOQ (pg L ⁻¹)	Linearity R ² (0.2-20 ng L ⁻¹)	Linearity R ² (1-1000 ng L ⁻¹)
Y	179 ± 98	537 ± 294	0.9977	0.9996
La	83 ± 58	250 ± 175	0.9995	1
Ce	60 ± 27	179 ± 80	0.9997	1
Pr	35 ± 19	106 ± 56	0.9999	0.9999
Nd	84 ± 43	251 ± 129	0.9996	0.9999
Sm	91 ± 32	273 ± 97	0.9996	1
Eu	83 ± 55	250 ± 164	0.9999	0.9998
Gd	112 ± 30	335 ± 91	0.9994	0.9997
Tb	44 ± 19	132 ± 59	0.9999	0.9999
Dy	138 ± 37	414 ± 111	0.9968	1
Ho	15 ± 4	45 ± 13	0.9999	0.9999
Er	102 ± 20	306 ± 60	0.9990	0.9999
Tm	14 ± 10	41 ± 30	0.9999	1
Yb	118 ± 43	353 ± 128	0.9995	0.9999
Lu	44 ± 15	132 ± 44	0.9998	0.9999

LOD correspond to the mean ± the standard deviation of the instrument detection limit automatically calculated, for 5 different batches, by the ICP-MS software (Agilent MassHunter) based on blank samples and the slope of the calibration curve. LOQ correspond to 3 times the LOD.

Table A2.4: IEC determined for each REE and interferent tested.

Sediment values for REEs concentrations have been divided by 100,000 as explained in section 2.2. Interferents with less than 1% of abundance are not presented. N. D.: Not Determined (values above LOD but not significative compared with blanks).

		Interferents																	
		B	Ca		Cr		Fe		Ge		Si		Sr		Ti		Zr		
REEs targeted and IEC (ng L ⁻¹)	FOREGS level (% below)	90	50	90	50	90	50	90	50	ISTD	50	90	50	90	50	90	90		
	Concentration (µg L ⁻¹)	100	40,000	120,000	0.38	1.4	67	750	0.03	10	8,000	16,000	100	500	37.5	63	10		
	⁴⁵ Sc	BCl ⁺	CaH ⁺								SiO ⁺ SiOH ⁺						Zr ²⁺		
		N. D.	<5.27	<5.27							6.69	13.8					105		
	⁸⁹ Y					CrCl ⁺		FeCl ⁺		GeO ⁺ GeOH ⁺						SrH ⁺		TiAr ⁺	
						N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<0.09	0.11					0.3	1.44	N.D	N.D

Annexes

Interferents																									

Annexes

¹⁴⁷ Sm	BaOH ⁺			CdCl ⁺						TeOH ⁺			
	<0.03	/	0.11	N.D						<0.03			
¹⁴⁹ Sm	BaOH ⁺			CdCl ⁺	CsO ⁺								
	<0.05	/	0.08	N.D	<0.05								
¹⁵¹ Eu	BaO ⁺		BaOH ⁺	CdAr ⁺						NdH ⁺	SmH ⁺	SnCl ⁺	
				CdCl ⁺									
	0.12	0.19	0.36	N. D.	N.D					N.D	N.D.	N.D.	
¹⁵³ Eu	BaO ⁺		BaOH ⁺	CdAr ⁺							SmH ⁺	SnCl ⁺	
				CdCl ⁺									
	0.34	0.54	0.86	<0.15							<0.15	<0.15	
¹⁵⁵ Gd	BaOH ⁺			LaO ⁺						SmH ⁺	SnAr ⁺		
											SnCl ⁺		
	3.22	6.57	10.0	<0.45 / 1.39						<0.45	<0.45		
¹⁵⁷ Gd	BaOH ⁺			CeOH ⁺					PrO ⁺		SnAr ⁺	TeCl ⁺	
											SnCl ⁺		
	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	/	0.58	0.47					<0.06	<0.06

Annexes

		Interferents																								
		Ba		Ce		Cs		Eu		Gd			I		Nd		Sb		Sm	Sn	Tb	Te	Yb			
REEs targeted and IEC (ng L-1)	FOREGS level (% below)	50	90	50	90	90		90	90		WWTP			90	50	90	50	90	90	90	90	90	90			
	Concentration (µg L-1)	25	80	0.055	0.94	0.06	0.10	0.03	0.11	0.5	1	2	5	2.8	0.04	0.53	0.07	0.21	0.12	0.09	0.015	0.02	0.05			
	¹⁵⁹ Tb	CeOH ⁺				GdH ⁺								NdO ⁺ NdOH ⁺				SnAr ⁺ SnCl ⁺				TeCl ⁺				
		<0.07 <0.07				<0.07 / / <0.07 /				<0.07 <0.07				<0.07				<0.07								
		¹⁶¹ Dy													NdO ⁺ NdOH ⁺		SbAr ⁺		SmOH ⁺		TeCl ⁺					
															<0.09	0.32	<0.09	<0.09	<0.09	N.D.						
	¹⁶³ Dy													NdOH ⁺		SbAr ⁺		SmO ⁺		TeCl ⁺						
														<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	N.D.							
	¹⁶⁵ Ho	BaCl ⁺																				NdOH ⁺		SmO ⁺ SmOH ⁺		TeAr ⁺ TeCl ⁻
		N.D.	N.D.																			<0.02	<0.02	<0.02		N.D
¹⁶⁶ Er													NdO ⁺				SmO ⁺ SmOH ⁺		TeAr ⁺							
													<0.11	<0.11	<0.11				<0.11							
¹⁶⁷ Er	BaCl ⁺		EuO ⁺						IAr ⁺				NdOH ⁺		SmOH ⁺				TeCl ⁺							
	<0.10	<0.10	<0.10						<0.10				<0.10	<0.10	<0.10				<0.10							
¹⁶⁹ Tm	BaCl ⁺		EuO ⁺																		SmOH ⁺					

Annexes

	N.D.	N.D.		N.D.							<0.02		
¹⁷¹ Yb	BaCl ⁺				GdO ⁺ GdOH ⁺						SmO ⁺		
	<0.07	0.08			<0.28	0.37	0.77	1.67	3.87		<0.07		
¹⁷² Yb	BaAr ⁺ BaCl ⁺				GdO ⁺ GdOH ⁺								
	<0.17	<0.17			0.10	0.41	0.76	1.40	3.92				
¹⁷³ Yb	BaCl ⁺		CsAr ⁺		GdO ⁺ GdOH ⁺								
	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	0.11	0.37	0.82	1.72	4.45				
¹⁷⁵ Lu	BaAr ⁺ BaCl ⁺				GdOH ⁺						TbO ⁺	YbH ⁺	
	<0.06	<0.06			<0.08	<0.08	0.10	0.13	0.36		<0.06	<0.06	

Table A2.5: Concentration values obtained for the water analysed.

Elements	Type of water used					
	Mont Roucous®		Evian®		Volvic®	
	C (ng L ⁻¹)	RSD (%)	C (ng L ⁻¹)	RSD (%)	C (ng L ⁻¹)	RSD (%)
Y	69.2	0.1	<6.60	/	2.46	4.9
La	36.4	0.8	<0.697	/	0.373	19.8
Ce	7.12	1.9	0.143	13.0	<0.105	/
Pr	13.0	0.6	0.108*	40.9	0.134	21.8
Nd	63.2	2.6	0.545	13.5	0.565	13.8
Sm	15.3	2.9	0.261	11.6	0.118	13.6
Eu	6.38	1.9	<0.567	/	<0.127	/
Gd	14.7	2.2	0.315	29.0	0.199*	50.4
Tb	2.07	0.5	0.083	28.0	0.051	26.4
Dy	12.1	4.4	0.379	18.3	0.330	1.4
Ho	2.25	0.9	0.124	18.4	0.055	28.8
Er	6.30	3.6	0.345	10.9	0.252	14.2
Tm	0.865	2.2	0.083	25.9	0.027	16.6
Yb	5.30	6.4	0.485	28.8	0.235	29.7
Lu	0.871	13.9	0.072	43.9	0.056*	33.3

Annexes

Elements	Type of water used					
	Marque River		Hépar®		Saint Amand®	
	C (ng L ⁻¹)	RSD (%)	C (ng L ⁻¹)	RSD (%)	C (ng L ⁻¹)	RSD (%)
Y	27.5	0.5	<28.7	/	<9.2	/
La	8.39	10.1	1.18	4.2	1.37	2.5
Ce	14.4	8.3	0.563	4.9	<0.038	/
Pr	2.05	2.1	0.209	14.1	0.250	0.6
Nd	9.38	1.8	1.07	19.2	1.09	9.4
Sm	2.19	3.8	0.408	6.8	0.341	4.8
Eu	<0.743	/	0.187*	102	<0.128	/
Gd	75.9	0.5	0.53*	39.2	0.364*	50.0
Tb	0.381	10.1	0.068	4.9	0.090	13.3
Dy	2.88	7.2	0.328*	71.0	0.316	6.0
Ho	0.879	3.1	0.112	3.7	0.063	12.0
Er	3.59	3.3	0.260	12.4	0.191	22.5
Tm	0.847	4.9	0.045	21.0	0.036	8.8
Yb	6.24	9.9	<0.399	/	0.191	11.5
Lu	1.17	9.2	<0.051	/	0.056	8.9

Values in italic are strongly interfered by interferences. * indicate concentrations with RSD (triplicates) higher than 30%.

Table A2.6: Concentrations of major interferents determined in waters used for spiking experiments.

	Mont Roucoux®	Evian®	Volvic®	Marque River	Hépar®	Saint Amand®
Ba (µg L ⁻¹)	4.08	136	0.18	35.6	12.5	18.9
Ca (mg L ⁻¹)	2.34	80.5	12.6	150	493	178
Si (mg L ⁻¹)	4.75	8.14	18.0	9.47	5.04	11.9
Sr (mg L ⁻¹)	0.015	0.51	0.083	1.07	12.5	3.71

Annexe 3. Appendix de l'article de Talanta et données brutes de la campagne de terrain effectuée avec la Vrije Universiteit Brussel.

Table A3.1: Chemical species and oxidation states of PGEs in Astasol stock solution AN9087MC.

Chemical species	Oxidation states of PGEs
PdCl_2	Pd (II)
$(\text{NH}_4)_3 [\text{RhCl}_6]$	Rh (III)
$(\text{NH}_4)_2 [\text{IrCl}_6]$	Ir (IV)
PtCl_4	Pt (IV)
$(\text{NH}_4)_2 [\text{RuCl}_6]$	Ru (IV)

Table A3.2: Average instrumental limits of detection and quantification in $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 10$).

	Limit of detection	Limit of quantification	Limit of detection using AG MP-1	Limit of detection using S-920
Ru	93 ± 12	279 ± 36	4.7 ± 0.6	14.1 ± 1.6
Rh	22 ± 10	65 ± 31	0.9 ± 0.4	2.6 ± 1.2
Pd	471 ± 307	$1,410 \pm 920$	N.D.	38 ± 25
Ir	19 ± 13	57 ± 40	0.7 ± 0.5	N.D.
Pt	166 ± 122	499 ± 366	7.6 ± 5.6	12 ± 9

Limit of detection for resin are calculated with diffusion coefficient at 25°C in simple matrix based on a 14 days exposure. N.D. stands for not determined due low adsorption of Pd on AG MP-1 and the weak elution of Ir for S-920 (see respectively section 3.1.2 subsection selection of resins and elution). The meaning of N.D. is the same for all the tables below. Uncertainties represent the standard deviation of replicates.

Table A3.3: Commercial name of the resins, associated abbreviation and chemical function.

Commercial name	Abbreviation	Functionnal group
Purolite® S-914	S-914	Thiourea
Purolite® S-920	S-920	Isothiouronium
Deloxan® THP II Macroporous	Deloxan THP	Thiourea
3-Mercaptopropyl-functionalized silica gel	Mercapto	3-Mercaptopropyl
Dowex® 50WX8	Dowex 50WX8	Sulfonic acid
Amberlite® CG 400	CG 400	Quaternary ammonium
AG MP-1	AG MP-1	Quaternary ammonium
Chelex® 100	Chelex 100	Iminodiacetate
Diethylenaminopropyl functionalized silica	DET Si	Diethylenaminopropyl
MPX-310	MPX-310	Phosphine oxide
MPX-317	MPX-317	Thiourea and phosphine oxide
Amberlite® XAD-4	XAD-4	Macroreticular crosslinked styrene- divinylbenzene not functionalized
Analig® PM 09	PM-09 Si	Molecular Recognition Technology
Triskem Resin CL	Resin Cl	Unknown
Metsorb®	Metsorb	Titanium dioxide (anatase)

Annexes

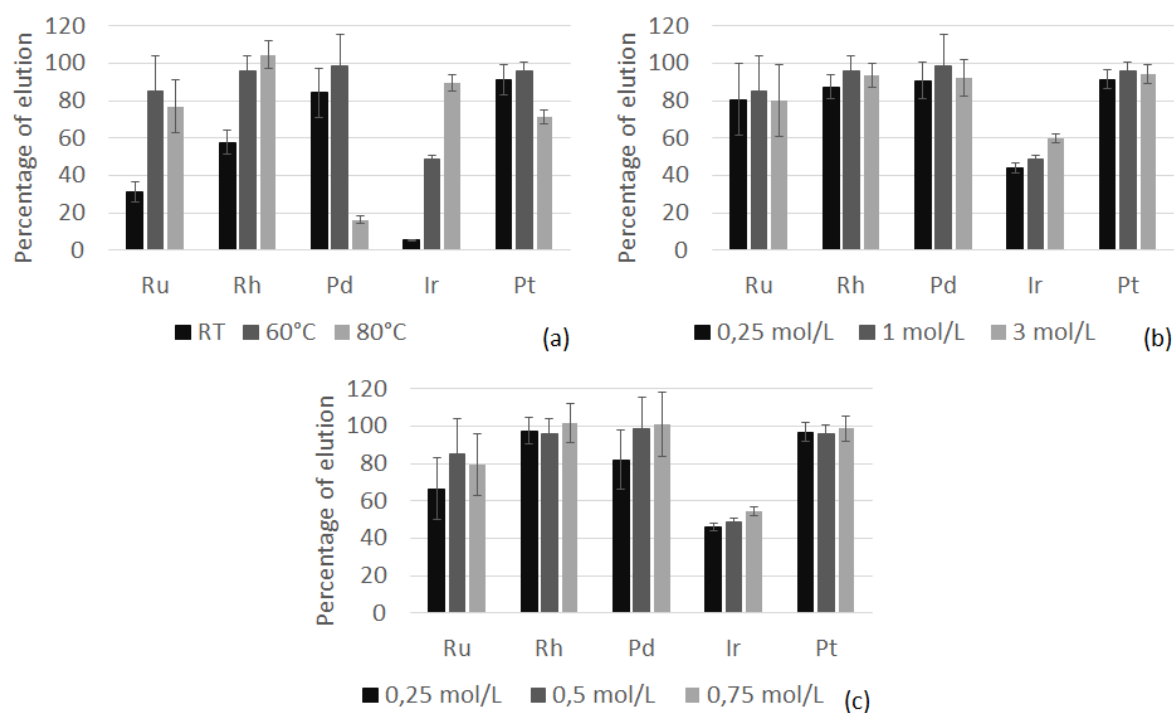


Figure A3.1: Influence of (a) the temperature on the desorption of PGEs from S-920 resin using 1 mol L⁻¹ HCl and 0.5 mol L⁻¹ thiourea solution; (b) the concentration of HCl on the desorption of PGEs from S-920 resin at 60°C with 0.5 mol L⁻¹ of thiourea and (c) the concentration of thiourea on the desorption of PGEs from S-920 resin at 60°C with 1 mol L⁻¹ of HCl.

Error bars represent the standard deviations of the replicates ($n = 3$) and the measurements.

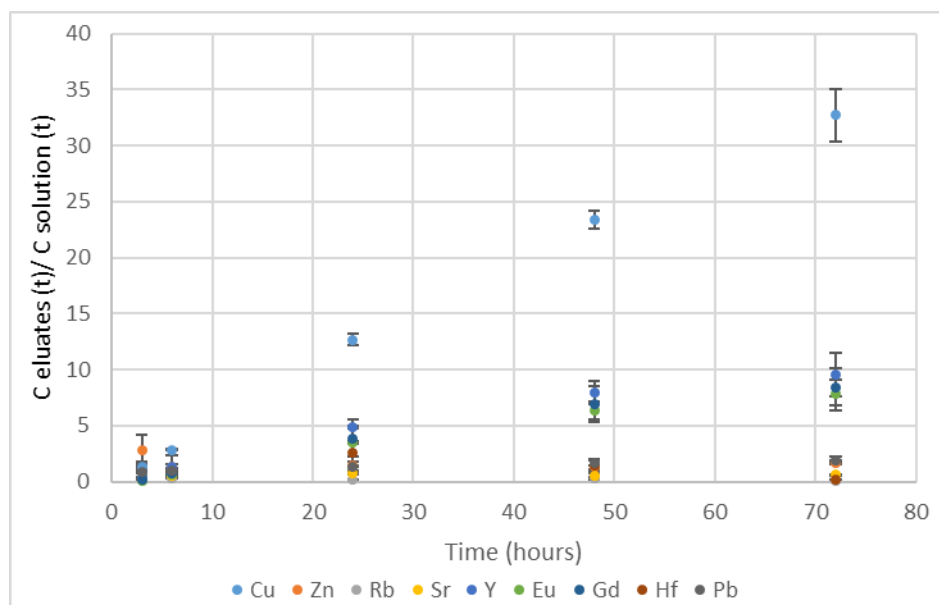


Figure A3.2: Accumulation of interfering species in DGT samplers with AG MP-1.

Error bars represent the standard deviations of the replicates ($n = 3$).

Annexes

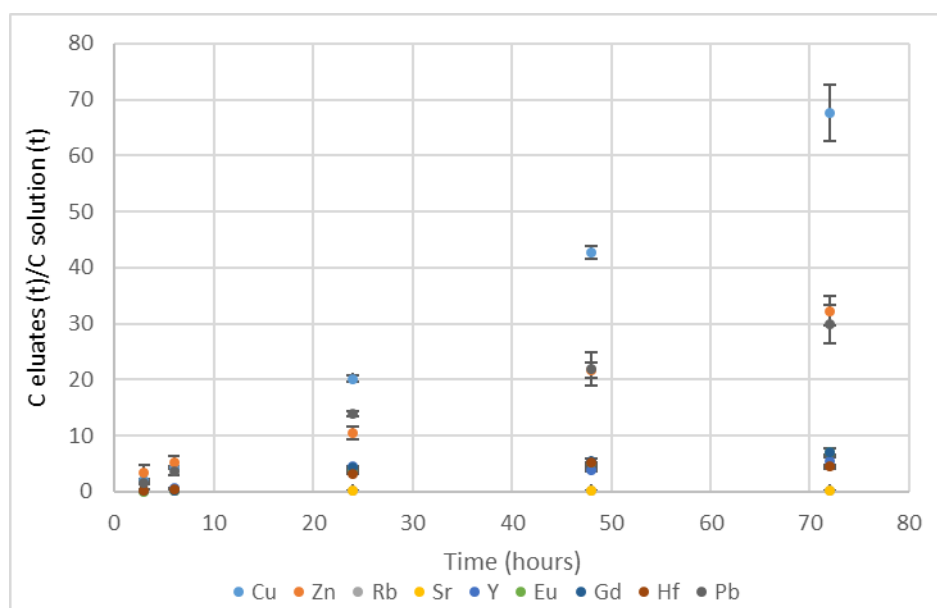


Figure A3.3: Accumulation of interfering species in DGT samplers with S-920. Error bars represent the standard deviations of the replicates ($n = 3$).

Table A3.4: Assessment of IECs on PGEs.

Interferent	Concentration introduced ($\mu\text{g L}^{-1}$)	IEC induced (ng L^{-1})	Biased induced for VA WWTP in ng L^{-1} (% of total concentration)	Biased induced for MLL WWTP in ng L^{-1} (% of total concentration)
Sr	1,000	0.73 (Rh)	0.83 (80 % Rh)	0.57 (80 % Rh)
		0.89 (Pd)	1.01 (46 % Pd)	0.69 (44% Pd)
Pb	500	13.6 (Rh)	0.002 (0.2 % Rh)	0.021 (3% Rh)
Zn	290	<LOD	<LOD	<LOD
Cu	2.5	<LOD	<LOD	<LOD
Hf	5	15.5 (Pt)	<LOD	<LOD
		7.2 (Ir)	<LOD	<LOD
Rb	25	<LOD	<LOD	<LOD
Gd	1.6	<LOD	<LOD	<LOD

LOD for the for Ir, Pd, Pt, Rh and Ru were respectively 0.023, 0.48, 0.10, 0.060 and 0.020 ng L^{-1} during this batch.

Annexes

Table A3.5: Concentrations of interferent ($\mu\text{g L}^{-1}$) in each solution tested.

	AG MP-1 VA	AG MP-1 MLL	S-920 VA	S-920 MLL
Cu	2.5	1.5	1.5	1.0
Ni	11	15	11	8
Pb	0.25	0.6	0.7	1.6
Rb	0.25	0.25	0.125	0.125
Sr	17.5	15	11	9
Zn	17.5	8.5	290	40

Table A3.6: IECs determined for each sampling site (ng L^{-1}).

	AG MP-1 VA	AG MP-1 MLL	S-920 VA	S-920 MLL
Ru	0	0	0	0
Rh	0.035 (0.007/0.013)	0.03 (0.016/0.011)	0.07 (0.019/0.008)	0.07 (0.043/0.006)
Pd	N.D.	N.D.	<0.84 (0.010)	<0.84 (0.008)
Ir	0.01	0.01	N.D.	N.D.
Pt	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22

Values in brackets for Rh and Pd stand respectively for the IEC calculated contribution induced by Pb/Sr and Sr respectively. N.D. stands for not determined.

Annexes

Table A3.7: Mean concentrations of PGEs (in ng L⁻¹) in the eluates (AG MP-1 diluted 10-fold and S-920 diluted 20-fold).

	AG MP-1 Blk	AG MP-1 VA	AG MP-1 MLL	S-920 Blk	S-920 VA	S-920 MLL
Ru	0.03 ± 0.01	0.45 ± 0.05	0.27 ± 0.15	0.11 ± 0.09	0.21 ± 0.05	0.12 ± 0.04
Rh	0.08 ± 0.02	<i>0.19 ± 0.02</i>	<i>0.27 ± 0.03</i>	0.07 ± 0.02	<i>0.08 ± 0.03</i>	<i>0.09 ± 0.03</i>
Pd	N.D.	N.D.	N.D.	0.18 ± 0.35	0.2 ± 0.30	0.8 ± 0.4
Ir	0.14 ± 0.03	<i>0.34±0.04</i>	<i>0.31±0.2</i>	N.D.	N.D.	N.D.
Pt	2.03 ± 0.06	11.7 ± 0.3	46.0 ± 0.5	2.09 ± 0.9	10 ± 2	31 ± 1

Values in italic take into account the IECs. N.D. stands for not determined. Uncertainties represent the standard deviations of the triplicates. Blk stands for blank samples.

Annexes

Tableau A3.8 : Données brutes de l'intercomparaison avec la VUB (ng L⁻¹).

		Rh	Pd	Pt
AG MP-1 DL 10	Lac Héron 1	0,144	/	1,93
	Lac Héron 2	0,125	/	2,21
	Lac Héron 3	0,123	/	2,55
	Lac Héron 4	0,167	/	2,03
	Lac Héron 5	0,136	/	3,02
	Lac Saint Jean 1	0,127	/	2,21
	Lac Saint Jean 2	0,108	/	1,91
	Lac Saint Jean 3	0,097	/	1,88
	Lac Saint Jean 4	0,110	/	1,93
	Lac Saint Jean 5	0,100	/	1,90
	Marque 1	0,128	/	3,87
	Marque 2	0,102	/	3,69
	Marque 3	0,164	/	4,54
	Marque 4	0,052	/	3,88
	Marque 5	0,084	/	3,51
	Blanc moyen	0.06	/	1.74
S-920 DL 20	Lac Héron 1	0,137	1,88	3,02
	Lac Héron 2	0,082	1,48	2,94
	Lac Héron 3	0,083	1,27	2,46
	Lac Héron 4	0,089	0,662	2,24
	Lac Saint Jean 1	0,098	1,85	2,48
	Lac Saint Jean 2	0,134	2,19	3,08
	Lac Saint Jean 3	0,109	1,42	2,28
	Lac Saint Jean 4	0,104	2,00	2,80
	Marque 1	0,082	0,894	3,79
	Marque 2	0,081	0,863	3,69
	Marque 3	0,097	0,502	4,01
	Marque 4	0,085	1,10	4,52
	Blanc moyen	0,06	0,62	1,28

Développements analytiques et d'échantillonneurs passifs appliqués aux terres rares et platinoïdes - application aux systèmes aquatiques anthropisés.

Les écosystèmes aquatiques sont des systèmes fragiles, vitaux pour la biosphère et cependant soumis à de nombreuses pressions anthropiques, parfois importantes. Actuellement, des méthodes fiables permettent la quantification et l'étude du devenir des éléments traces métalliques (Pb, Zn, Cd, etc.) et bon nombre de micropolluants organiques dans les eaux et les sédiments. Pour d'autres éléments comme les terres rares ou les platinoïdes, de plus en plus utilisés par l'industrie, leur quantification demeure en revanche plus complexe, voire encore incertaine du fait de leurs très faibles concentrations. Leur quantification est pratiquement impossible sans l'utilisation de techniques de préconcentration ou le développement de méthodes analytiques spécifiques pour réduire les interférences spectrales liés à des interférents présents en forte concentration dans l'environnement. Ce travail de recherche a permis (i) de quantifier précisément ces éléments par spectrométrie de masse à plasma par couplage inductif combiné à l'utilisation d'une cellule de collision/réaction en choisissant judicieusement le gaz et son flux appliqué dans la cellule ; (ii) de préconcentrer *in situ* puis de déterminer des concentrations variant du pg L^{-1} au ng L^{-1} pour les éléments du groupe du platine, dans des zones impactées par les activités humaines (lessivages des routes, rejets de médicaments à base de Pt), en développant des techniques d'échantillonnage passif dites « Diffusive Gradients in thin films (DGTs) » basées sur l'utilisation de deux résines différentes, et (iii) de mieux comprendre comment certains de ces éléments peuvent servir de traceurs de rejets urbains notamment liés aux stations de traitement des eaux usées contenant des rejets domestiques et hospitaliers, en complément des traceurs habituellement utilisés. Pour ce faire, la Marque Rivière a servi de site pilote pour cette étude prospective au cours d'une période d'étiage. Ces études ont permis de déterminer les concentrations actuelles des terres rares et platinoïdes dans des milieux fortement impactés par les activités humaines rendant possible le suivi de leur évolution et l'évaluation de leur potentiel impact dans le futur.

Mots clés : Développement analytique, Echantillonneurs DGT, Terres rares, Platinoïdes, Impact anthropique

Analytical and passive samplers developments applied to rare earths and platinum group elements - application to anthropized aquatic systems.

Aquatic ecosystems are fragile systems, vital for the biosphere and yet subject to numerous, sometimes significant, anthropogenic pressures. Currently, reliable methods allow the quantification and study of the fate of metallic trace elements (Pb, Zn, Cd, etc.) and many organic micropollutants in water and sediments. For other elements such as rare earths or platinum group elements, which are increasingly used by industry, their quantification remains more complex and even uncertain due to their very low concentrations. Their quantification is practically impossible without the use of preconcentration techniques or the development of specific analytical methods to reduce the spectral interferences linked to interferences present in high concentrations in the environment. This research work has allowed (i) to quantify precisely these elements by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with the use of a collision/reaction cell by judiciously choosing the gas and its flow applied in the cell ; (ii) to preconcentrate *in situ* and then determine concentrations ranging from pg L^{-1} to ng L^{-1} for platinum group elements, in areas impacted by human activities (road leaching, Pt-based drug releases), by developing passive sampling techniques called "Diffusive Gradients in thin films (DGTs)" based on the use of two different resins, and (iii) to better understand how some of these elements can be used as tracers of urban discharges, particularly in connection with wastewater treatment plants containing domestic and hospital discharges, in addition to the tracers usually used. To this end, the Marque River served as a pilot site for this prospective study during a period of low water levels. These studies made it possible to determine the current concentrations of rare earths and platinum in environments heavily impacted by human activities, making it possible to monitor their evolution and evaluate their potential impact in the future.

Keywords: Analytical development, DGT samplers, Rare earths, Platinum group elements, Anthropogenic impact