



HAL
open science

Distribution d'éléments trace dans les sols de Nouvelle-Aquitaine et suivi de contaminants émergents (Ag, Pd, Pt, Rh)

Lionel Savignan

► **To cite this version:**

Lionel Savignan. Distribution d'éléments trace dans les sols de Nouvelle-Aquitaine et suivi de contaminants émergents (Ag, Pd, Pt, Rh). Chimie analytique. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2020. Français. NNT : 2020PAUU3039 . tel-03505913

HAL Id: tel-03505913

<https://theses.hal.science/tel-03505913v1>

Submitted on 1 Jan 2022

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

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

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications (ED 211)

Présentée et soutenue le 18 décembre 2020

par **Lionel SAVIGNAN**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Chimie analytique et environnement

Distribution d'éléments trace dans les sols de Nouvelle-Aquitaine et suivi de contaminants émergents (Ag, Pd, Pt, Rh)

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Catherine KELLER
- Jörg SCHÄFER

Professeur / Université d'Aix Marseille (UMR 7330 CEREGE)
Professeur / Université de Bordeaux (UMR 5805 EPOC)

EXAMINATEURS

- Philippe CHERY
- Alexandra COYNEL
- Stéphane FAUCHER
- Maritxu GUIRESSE
- Dirk SCHAUMLÖFFEL

Maître de conférences / Bordeaux Sciences Agro (EA 4292 GE)
Maître de conférences / Université de Bordeaux (UMR 5805 EPOC)
Ingénieur de recherche / UPPA (UMR 5254 IPREM)
Professeur / ENSAT (UMR 5245 ECOLAB)
Directeur de recherche / CNRS (UMR 5254 IPREM)

DIRECTEUR

- Gaëtane LESPES

Professeur / UPPA (UMR 5254 IPREM)



*A ma mère,
mes sœurs,
ma grand-mère.*

Remerciements

Etonnamment ces prochaines lignes n'ont pas été plus simples à écrire que le corps scientifique de ce manuscrit. Le travail qui aboutit ici est le fruit d'un long parcours qui a débuté bien avant la thèse et se termine en pleine pandémie mondiale. Je souhaite ici exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué à quelque niveau que ce soit à l'achèvement de cette thèse.

Je tiens à remercier infiniment et exprimer toute ma reconnaissance à Philippe Chéry, Gaëtane Lespes et Stéphane Faucher qui m'ont encadré et m'ont accordé leur confiance dans la réalisation de ce travail. Merci pour m'avoir guidé durant toutes les étapes de la thèse. Merci pour m'avoir formé, consacré du temps, et apporté votre aide et expertise scientifique sur la pédologie, les minéralisations, l'analyse par spectrométrie de masse.

J'exprime ma gratitude envers l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de juger ce travail. Je remercie les rapporteurs Catherine Keller et Jorg Schäfer qui me font l'honneur d'examiner et commenter cette thèse. Je remercie également Maritxu Guiresse d'avoir accepté d'être examinatrice de ce travail. Je remercie les membres qui ont suivi ce travail au sein du comité de thèse, Alexandra Coynel et Dirk Schaumlöffel. Merci pour vos conseils avisés. Merci Alexandra pour l'aide technique apportée pour le broyage des sols.

Je tiens aussi à remercier les membres de l'équipe Sol de Bordeaux Sciences Agro : Alexandre Lee, Stéphanie Jalabert, Franck Pouget (fossoyeur en chef), et la triplète de Thomas : T. Cozzi, T. Guiraud, T. Petillon (fossoyeurs adjoints). Merci pour toutes ces discussions, les conseils, les relectures, les nombreuses sorties terrains, les pauses cafés, les moments de rigolades et jeux de mots toujours plus audacieux. Merci à Etienne Fayolle, pendant ces 3 années dans le même bureau, dans la même galère du doctorat, et les galères avec R. Merci aussi à Murielle Couderc, gestionnaire de choc, toujours présente, pour toute son aide avec les affaires administratives. Merci à Aurélie Chable et Jean-François Larché qui ont été parmi les premiers à me former aux sorties terrains RMQS. Merci aux stagiaires venus découvrir les joies et souffrances de la tanière et qui nous ont aidé à échantillonner les sites RMQS : Gaëtan Tucoo, Laurianne Pau et Aude Bouvais.

En parlant terrain, je souhaite remercier également l'équipe InfoSol de l'INRAE, coordinatrice du RMQS et en particulier Claudy Jolivet, Céline Ratié, Line Boulonne, Sébastien Lehmann, Philippe Berché, Marie Fontaine et Nicolas Soler Dominguez qui j'ai pu échangé et apprendre sur tout les aspects du projet.

Merci à Sandrine Papillon pour sa gentillesse et son aide précieuse dans les laboratoires de Bordeaux Sciences Agro avec ce (satané) microonde.

Merci aux membres de la SCEP et parmi ceux que je n'ai pas déjà cité : Guillaume Durand, Alexandre Conanec, Justine Vande Weghe, Mohamed Mokrani, Ludivine Nardy. Les échanges scientifiques généraux qu'on a pu avoir ont été très éclairants et enrichissants.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyé dans la salle café Médoc. Annie, Murielle, Alain, Benoît, Valérie, Pascale, Van Lien et j'en oublie certainement... Merci pour toutes ces pauses cafés avec toujours beaucoup de viennoiseries et les parties de tarot, vous m'avez permis de garder le moral !

Je tiens aussi à remercier tout mes proches qui m'ont soutenu, sans toujours comprendre le pourquoi du comment de cette thèse.

Merci à mes amis "bordelais", Charlotte, Marvin, Philipine, Romain, Jenilee, Luisa et Julien. Il y a des rencontres qui marquent une vie. Vous en faites partie. Les moments de décompressions, avec vous, ont été fantastiques et salvateurs.

Merci aux potos de longue date Thomas, Anthony, Gaëtan, soutiens de la première heure, dès le début de cette longue épopée à l'université, il y a 10 ans. On s'est peu vu ces dernières années suite à mon exil girondin, mais ce petit road trip européen est un souvenir impérissable.

Enfin mes remerciements les plus affectueux vont à famille et en particulier, ma grand-mère, ma mère et mes petites sœurs, on a vécu beaucoup d'années difficiles, mais sans votre soutien et votre amour je ne serais jamais arrivé jusqu'ici.

Sommaire

SOMMAIRE	VI
LISTES DES FIGURES	IX
LISTES DES TABLEAUX	XII
LISTE DES ABREVIATIONS	XIV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1. CONTEXTE ET ETAT DE L'ART	4
1. Le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols (RMQS)	4
2. Les éléments du groupe platine (PPGE : Pd, Pt, Rh)	7
2.1. Introduction	9
2.2. Enjeux environnementaux	11
2.2.1 Les émissions anthropiques des PPGE	11
2.2.2 Les PPGE dans le sol	13
2.2.3 Comportement géochimique des PPGE dans le sol	23
2.2.3.1 Formes solubles des PPGE	23
2.2.3.2 Formes nanoparticulaires des PPGE	25
2.2.4 Assimilation et toxicité des PPGE pour les plantes et la vie du sol	27
2.3. Détermination des PPGE dans le sol	32
2.3.1 Préparation d'échantillon	32
2.3.2 Détermination élémentaire	39
2.3.3 Matériaux de référence certifiés	44
2.4. Conclusion	45
Références	46
3. L'élément argent (Ag)	55
3.1. Introduction	55
3.2. L'argent dans l'environnement sol	56
3.2.1 Emissions anthropiques de l'argent vers le sol	56
3.2.2 Occurrence de l'argent dans le sol	59
3.2.3 Comportement géochimique de l'argent dans le sol et les boues d'épuration	63
3.2.3.1 L'argent ionique, complexé et élémentaire	63
3.2.3.2 L'argent nanoparticulaire	65
3.2.4 Assimilation et toxicité pour les plantes, la faune et le microbiote du sol	70
3.2.4.1 L'argent ionique, complexé et élémentaire	70
3.2.4.2 L'argent nanoparticulaire	74
3.3. Détermination de l'argent dans les sols	80
3.3.1 Préparation de l'échantillon	80
3.3.2 Détermination élémentaire	81
3.3.3 Validation et matériaux de référence certifiés	85
3.4. Conclusion	85

CHAPITRE 2. MATERIELS ET METHODES	86
1. Zone d'étude et échantillonnages	86
1.1. La région Nouvelle-Aquitaine	86
1.1.1 Géographie de la région	86
1.1.2 Géologie et pédologie de la zone d'étude	89
1.2. Stratégies d'échantillonnage des sites RMQS et méthodes de prélèvements	92
1.2.1 Stratégies d'échantillonnage spatio-temporelles des sites RMQS	92
1.2.2 Mise en place du dispositif RMQS sur site et prélèvements	93
2. Méthodes analytiques	97
2.1. Préparations des échantillons	97
2.1.1 Séchage et broyage	97
2.1.2 Substances chimiques et matériaux de référence	97
2.1.3 Méthodes de minéralisation	97
2.2. Caractérisation physico-chimique des sols	99
2.3. Caractérisation élémentaire : Ag, Cd, Cu, Pb, Pd, Pt, Rh	100
2.3.1 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	100
2.3.2 Paramètres de l'ICP-MS et étalonnage	102
2.3.3 Performances de la méthode ICP-MS	103
2.4. Analyses statistiques et spatiales	105
2.4.1 Statistiques descriptives	105
2.4.2 Coefficient de corrélation	105
2.4.3 Régression simple	106
2.4.4 Statistiques multivariées	106
2.4.5 Système d'information géographique (SIG)	107
2.4.6 Géostatistiques	108
CHAPITRE 3. DISTRIBUTION DES ELEMENTS TRACE ANCIENS DANS LES SOLS AQUITAINS	114
1. Introduction	116
2. Matériels et méthodes	118
2.1. Zone d'étude	118
2.2. Dispositif d'échantillonnage	119
2.3. Analyses physico-chimiques	119
2.4. Analyses statistiques	120
2.5. Analyse spatiale et géostatistiques	121
3. Résultats et discussions	123
3.1. Statistiques descriptives	123
3.2. Analyse multivariée : première approche de l'origine des ET	126
3.3. Analyse spatiale et géostatistiques : facteurs influençant la distribution spatiale	128
4. Conclusion	134
Données supplémentaires	135
Références	137

CHAPITRE 4. DISTRIBUTION DES ELEMENTS TRACE EMERGENTS DANS LES SOLS AQUITAINS	142
1. Introduction	142
2. Résultats et discussion	143
2.1. Caractéristiques des sites et des sols	143
2.1.1 Variables géographiques	143
2.1.2 Variables physico-chimiques des sols	144
2.1.3 Concentration en métaux émergents dans les sols aquitains	146
2.1.4 Corrélation et analyse multivariée	152
2.2. Facteurs de distributions et identification des origines	154
2.2.1 Influence des émissions automobiles	154
2.2.2 Influence de la géologie et des mines	160
2.2.3 Influence des pratiques agricoles	164
3. Conclusion	167
CHAPITRE 5. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	168
BIBLIOGRAPHIE GENERALE	171
ANNEXES	197

Listes des Figures

Figure 1-1 : Grille 16x16 km du RMQS en France métropolitaine. Les cellules noires représentent les sites conjoints avec le RSSDF (RMQS-Biosoil) (Jolivet et al. 2006)	5
Figure 1-2 : Evolution de la demande mondiale en Pt, Pd et Rh depuis 1976 (Johnson Matthey, 2017a).	9
Figure 1-3: Demande mondiale en Pt, Pd et Rh (pourcentage) par secteur d'activités en 2016 (Johnson Matthey, 2017b)	12
Figure 1-4 : Plages de concentrations et stocks des PPGE dans les différents compartiments environnementaux. Valeurs compilées à partir de : Birke et al., (2018); Cicchella et al., (2008, 2003); Ely et al., (2001); Fletcher, (1988); Hooda et al., (2007); Lee et al., (2012); Mitra & Sen, (2017); Niskavaara et al., (2004); Pan et al., (2009); Park et al., (2012); Rauch et al., (2005); Rauch & Fatoki, (2015); Whiteley & Murray, (2003); Wilhelm et al., (1997); Wiseman et al., (2016); Zuzolo et al., (2018).	22
Figure 1-5: Bilan des émissions anthropiques de l'argent vers le sol. Tiré de Eckelman et Graedel (2007).	56
Figure 1-6 : Evolution de la demande en argent par secteur d'activités de 1990 à 2018 (The Silver Institute, 2019)	57
Figure 1-7 : Schéma simplifié du devenir des Ag-NPs manufacturées introduites dans le sol. Adapté de Pachapur et al. (2016).	70
Figure 2-1 : A) Carte administrative des départements de la zone d'étude. B) Localisation des sites RMQS en Nouvelle-Aquitaine et Gers. C) Occupation du sol en cinq classes selon le CORINE Land Cover 2012 sur la zone d'étude. D) Orientations technico-économiques de l'agriculture en Nouvelle-Aquitaine par commune, issu de l'Agreste (DRAAF Nouvelle-Aquitaine, 2019b)	88
Figure 2-2 : Carte des sols dominants de zone d'étude 1/250 000. Issu du Géoportail ; programme Inventaire, Gestion et Conservation des Sols (IGCS) - volet Référentiels Régionaux Pédologiques (RRP).	89
Figure 2-3 : A) Stratégie d'échantillonnage RMQS-1 régionalisée. B) Stratégie d'échantillonnage RMQS-2 annualisée. Issu de Jolivet et al. (2017).	93
Figure 2-4 : Schéma de la surface d'échantillonnage du RMQS. Les placettes grisées ont été prélevées durant la première campagne. Les placettes vertes sont prélevées durant la deuxième campagne. Modifié d'après Jolivet et al. (2017).	94
Figure 2-5 : Photographie d'une fosse pédologique sur un site RMQS. Les horizons explicités (LAci, Sci, Cca) correspondent à un CALCISOL fersiallitique issu de calcaire fissuré, cultivé	95
Figure 2-6 : Localisation des 35 sites prélevés durant la campagne RMQS-2 pour le projet de thèse.	96
Figure 2-7 : Exemples de résultats d'ACP représentés en cercle de corrélation	107
Figure 2-8 : Exemple type d'un variogramme expérimental (points) et modélisé (ligne) avec l'effet de pépite C0, le palier C+C0 et la portée p explicitée.	109

Figure 2-9 : Exemple variogramme à deux dimensions. dy représente l'axe nord-sud et dx représente l'axe est-ouest.	112
Figure 3-1 : A) Carte administrative de la zone d'étude avec les espaces naturels majeurs. B) Carte des matériaux parentaux dominants, issue de la base de données géographiques des sols de France (BDGSF) à l'échelle 1:1000000 (INRA, 2018). C) Carte des sols dominants, issue de de la BDGSF.	119
Figure 3-2 : Distribution par points d'échantillonnage de As, Cd, Cr, Cu, Ni and Pb avec une classification en quartile dans le sols du sud-ouest de la France.	124
Figure 3-3 : Cercle des corrélations issues de l'analyse en composante principale. Sous les axes, entre parenthèses, le pourcentage de variance expliqué par les composantes est indiqué. A) PC 1 et PC; 2 B) PC 3 et PC 4; C) PC 5 et 6	127
Figure 3-4 : Semivariogrammes omnidirectionnels expérimentaux (croix) et modélisés (ligne). Les lignes hachurées représentent la variance totale. Le semivariogramme du Pb est coupé après 100 km car la semivariance chute au delà. Les tableaux associés présentent les paramètres des semivariogrammes modélisés. Pour chaque semivariogramme le nombre de paires de points est supérieurs à 50 (Webster & Oliver, 1993).	130
Figure 3-5 : Carte des concentrations en ET estimées par krigeage couplé aux informations géographiques décrivant l'occupation du sol, la géologie et activités minières	131
Figure 3-6 : Semivariogrammes directionnels de As. Les croix représentent le semivariogramme à 0°, les points représentent le semivariogramme à 60°. A chaque valeur de semivariance, le nombre de paires de points est explicité. Les lignes représentent les semivariogrammes modélisés avec leurs paramètres indiqués dans le tableau de droite.	132
Figure 3-7S : A) Localisation des sites RMQS dans la zone d'étude. B) Illustration de la méthode de prélèvement appliquée sur site, modifiée de Jolivet et al. (2006). Durant la campagne 1, les sous placettes n°1 ont été échantillonnées.	135
Figure 3-8S : Semivariogrammes expérimentaux à deux directions représentées en raster avec des tuiles de 16 km de largeur. L'axe X représente la direction est-ouest et l'axe Y représente la direction nord-sud.	136
Figure 4-1 : Carte des occupations du sol des 35 sites RMQS-2 prélevés	143
Figure 4-2 : Triangles des textures des 35 sols RMQS-2 prélevés. Granulométrie 3 fractions exprimées en %. Triangle utilisé : Service de la carte des sols de l'Aisne (15 classes). Abréviations : ALO argile lourde ; AS argile sableuse ; A argile ; AL argile limoneuse ; LSA limon sablo-argileux ; LAS limon argilo-sableux ; LA limon argileux ; LS limon sableux ; LMS limon moyen sableux ; LM limon moyen ; LLS limon léger sableux ; LL limon léger ; SA Sable argileux ; S sable ; SL sable limoneux.	145
Figure 4-3 : Boîtes à moustaches des concentrations en métaux émergents. Les points noirs représentent les valeurs extrêmes.	147

Figure 4-4 : Boîtes à moustaches des concentrations en métaux anciens. Les points noirs représentent les valeurs extrêmes. _____	148
Figure 4-5 : Distributions spatiales des concentrations en éléments émergents Ag, Pd, Pt, Rh. _____	150
Figure 4-6 : Distributions spatiales des concentrations en métaux anciens Cd, Cu, Pb. _____	151
Figure 4-7 : Matrice de corrélation (Spearman) entre les concentrations en métaux et les variables pédologiques. Les croix indiquent une corrélation non significative ($p > 0,05$). Nom des variables : Limons_g, limons grossiers ; Limons_f, limons fins ; Sables_g, sables grossiers ; Sables_f, sables fins ; CEC, capacité d'échange cationique ; CaO_ech, Ca échangeable ; K2O_ech, K échangeable ; MgO_ech, Mg échangeable ; Na2O_ech, Na échangeable. _____	152
Figure 4-8 : Cercles de corrélations des dimensions 1-2, 3-4 et 1-3 issus de l'ACP. Les variances de chaque dimension sont précisées entre parenthèses. _____	153
Figure 4-9 : A) Situation des 35 sites RMQS-2 par rapport au réseau routier (ROUTE500) de nature autoroutière, principale et régionale. B) Situation des 35 sites RMQS-2 par rapport à la densité de population des communes. _____	154
Figure 4-10 : Concentration en Pt (A), Pd (B) et Rh (C) des sites RMQS en fonction de la distance à la route la plus proche (quelle que soit sa vocation). _____	156
Figure 4-11 : Concentration en Pt (A), Pd (B) et Rh (C) des sites RMQS en fonction de la densité de population des communes correspondant aux sites de prélèvements. _____	156
Figure 4-12 : Rapports élémentaires Pt/Pd, Pt/Rh et Pd/Rh des 35 sols RMQS-2 (28 pour Rh). Les tirets rouges représentent les limites des rapports élémentaires des PPGE dans les pots catalytiques telles que définies par Ely et al.(2001). Les numéros des sites RMQS-2 compris entre les deux limites sont explicités, la correspondance des numéros est disponible en Annexe 2. _____	159
Figure 4-13 : Cartes des concentrations en Ag et Rh associées aux mines et gîtes minéraux de Pb et Ag. _____	160
Figure 4-14 : Concentration (log) en Ag et Rh des sites RMQS-2 en fonction de la distance aux mines (A et B) et en fonction de la distance aux gisements (C et D). _____	161
Figure 4-15 : Synthèse des enquêtes sur les pratiques agricoles et itinéraires techniques des parcelles des sites RMQS prélevés. N.B. : Une même parcelle peut recevoir des apports de différents types. _____	164
Figure 4-16 : Concentrations en Ag des 35 sites RMQS-2 superposées au réseau de canons à grêle (Anelfa, 2020) _____	166

Listes des Tableaux

Tableau 1-1 : Concentrations médianes ($\mu\text{g kg}^{-1}$) des PPGE dans les sols classés par zone d'échantillonnage et les méthodes analytiques associées (prétraitement, détection) à leur détermination. L'astérisque indique la valeur moyenne. Abréviations: NiS-FA, Pyroanalyse au sulfure de nickel, Pb-FA, pyroanalyse au plomb, Q-ICP-MS, quadrupole-spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif; ID-ICP-MS, Dilution isotopique spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif; GF-AAS, spectrométrie d'absorption atomique à four à graphite; DPV, voltampérométrie à impulsion différentielle ; Arc AES, spectrométrie d'émission atomique à arc électrique _____	17
Tableau 1-2 : Exemples de concentrations en PPGE retrouvées dans des plantes collectées sur le terrain _____	28
Tableau 1-3 : Principaux critères analytiques, reportés ou calculés à partir des articles cités, pour la détermination des PPGE. _____	34
Tableau 1-4 : Sélection des longueurs d'onde de Pt, Pd et Rh pour la détection par ICP-AES (les plus sensibles) et leurs éventuelles interférences citées dans la littérature (Kovacheva & Djingova, 2002; Ojeda & Rojas, 2007; Petrova et al., 2010). _____	41
Tableau 1-5 : Abondance des isotopes des PPGE et leurs possibles interférences en ICP-MS (Köllensperger et al., 2000; Rauch et al., 2000). Les interférences isobariques sont en gras. Les abondances faibles ne sont pas mentionnées (<5%). _____	43
Tableau 1-6: Exemples d'applications de l'argent dans des activités industrielles (The Silver Institute, 2019) _____	57
Tableau 1-7 : Teneurs typiques en argent dans le sol, en mg kg^{-1} , classées selon le type de lieu ou d'activité. nd : non disponible. _____	61
Tableau 1-8 : Exemples de valeurs seuils en dessous desquelles aucun effet toxique n'est observé (NOEC) sur des végétaux exposés à Ag sous différentes formes (Ratte, 1999). _____	72
Tableau 1-9 : Sélection d'études sur la toxicité des Ag-NPs sur le microbiote, les végétaux et les invertébrés conduites dans un environnement sol. Abréviations : PVP polyvinylpyrrolidone; PEI polyéthylèneimine; PEG polyéthylène glycol. _____	76
Tableau 1-10 : Performances des méthodes analytiques pour l'analyse de l'argent en concentration totale dans les sols. Abréviations : GFAAS Spectrométrie d'absorption atomique par four à graphite ; FAAS Spectrométrie d'absorption atomique par flamme ; ICP-AES Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif ; Q-ICP-MS Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif avec quadrupôle; MIBK méthylisobutylcétone ; CRC cellule de collision réaction ; MRC matériel de référence certifié. _____	82
Tableau 2-1 : Détermination des profondeurs d'échantillonnage pour les prélèvements des échantillons composites de sol en fonction des campagnes RMQS. _____	95
Tableau 2-2 : Conditions opératoires des minéralisations selon les fours à microondes utilisés. _____	98
Tableau 2-3 : Conditions opératoires de l'ICP-MS _____	102

Tableau 2-4 : Concentrations mesurées dans le sédiment de référence JSd-2, moyennes obtenues à partir de 5 analyses. σ est l'écart type ; CV l'écart type relatif (coefficient de variation), n.d. signifie non disponible ; Δ est l'écart relatif à la valeur certifiée _____	103
Tableau 2-5 : Concentration en Rh en $\mu\text{g kg}^{-1}$ obtenues dans la littérature et par notre étude pour le sédiment JSd-2. _____	104
Tableau 2-6 : Limites de détection et de quantification de la méthode de détermination élémentaire par ICP-MS _____	104
Tableau 2-7 : Modèles de variogrammes couramment utilisés _____	111
Tableau 3-1 : Statistiques descriptives des concentrations totales de As, Cd, Cr, Cu, Ni et Pb dans les sols en mg kg^{-1} et estimations des outliers régionaux et nationaux. _____	125
Tableau 3-2 : Statistiques descriptives de la granulométrie, du pH, du carbone organique, de l'azote total, du Fe et Mn total des 356 échantillons de sol. _____	125
Tableau 3-3S : Contribution des variables à chaque dimensions de l'ACP (%). Les plus hautes contributions (>6%) sont indiquées en gras _____	135
Tableau 4-1 : Nombre de sites représentant une occupation du sol observée _____	144
Tableau 4-2 : Statistiques descriptives des variables pédologiques des 35 sols RMQS-2 prélevées. _____	145
Tableau 4-3 : Statistiques descriptives des concentrations totales des métaux émergents et anciens étudiés dans les horizons de surface des 35 sols RMQS-2 (28 sols pour Rh). _____	147
Tableau 4-4 : Médianes des éléments émergents selon l'occupation du sol des sites. Les astérisques indiquent que la médiane est statistiquement différente ($p < 0,05$) selon le test de Wilcoxon. _____	149
Tableau 4-5 : Distances entre les sites RMQS-2 prélevés et les routes les plus proches évaluées à partir de la base de données ROUTE500. Les sites à moins de 100 mètres d'une route sont grisés dans le tableau. _____	155
Tableau 4-6 : Résultats des régressions linéaires (test de Fisher) entre les concentrations en Pt, Pd, Rh et la densité de population _____	157
Tableau 4-7 : Rapports des concentrations entre Pt et Pd, Pt et Rh, Pd et Rh _____	157
Tableau 4-8 : Résultats des régressions exponentielles (test de Fisher) entre les concentrations en Ag et Rh et la distance des sites aux mines d'Ag. _____	162
Tableau 4-9 : Résultats des régressions exponentielles (test de Fisher) entre les concentrations en Ag et Rh et la distance des sites aux gisements d'Ag. _____	162

Liste des abréviations

Organismes et projet

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

ANELFA : Association nationale d'étude et de lutte contre les fléaux atmosphériques

BRGM : Bureau de recherches géologiques et minières

CEES : Conservatoire européen des échantillons de sol

GIS Sol : Groupement d'intérêt scientifique sol

IGN : Institut national de l'information géographique et forestière

INRAE : Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement

IRD : Institut de recherche pour le développement

MAA : Ministère de l'agriculture et l'alimentation

MTESS : Ministère de la transition écologique et solidaire

ONF : Office national des forêts

OQS : Observatoire de la qualité des sols

RENECOFOR : Réseau national de suivi à long terme des écosystèmes forestiers

RMQS : Réseau de mesures de la qualité des sols

RSSDF : Réseau systématique de suivi des dommages forestiers

Composés chimiques

Al : aluminium

Ag : argent

As : arsenic

Au : or

PEI : polyéthylèneimine

Ca : calcium

Cd : cadmium

Co : cobalt

Cu : cuivre

Cr : chrome

EDTA : acide éthylènediaminetétraacétique

ET : éléments trace

FAAS : spectrométrie d'absorption atomique par flamme

Fe : fer

HCl : acide chlorhydrique

HClO₄ : acide perchlorique

HF : acide fluorhydrique

HNO₃ : acide nitrique

H₂SO₄ : acide sulfurique

Hg : mercure

K : potassium

Ir : iridium

Mg : magnésium

Mo : molybdène

Mn : manganèse

MIBK : méthylisobutylcétone

Na : sodium

Ni : nickel

NP : nanoparticules

Os : osmium

P : phosphore

PEG : polyéthylène glycol

PGE : éléments du groupe platine

PPGE : éléments sous-groupe Pd-PGE

Pb : plomb

Pd : palladium

Pt : platine

PVP : polyvinylpyrrolidone

Rh : rhodium

Ru : ruthénium

Tl : thallium

Zn : zinc

Méthodes et techniques d'analyses

Arc AES : spectrométrie d'émission atomique à arc électrique

CRC : Cellule de collision / réaction

DPAdSV : voltampérométrie d'adsorption inverse à impulsion différentielle

DPV : voltampérométrie à impulsion différentielle

ETV : vaporisation électrothermale

GF-AAS : spectrométrie d'absorption atomique à four à graphite

ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif

ICP-MS : spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

HR-ICP-MS : spectrométrie de masse à haute résolution à plasma à couplage inductif

ID-ICP-MS : dilution isotopique par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

NiS-FA : pyroanalyse au sulfure de nickel

Pb-FA : pyroanalyse au plomb

SIG : système d'information géographique

Q-ICP-MS : spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif à quadripôle

Introduction générale

Le terme « Emergent » est défini de façon littéraire par le Larousse comme « qui apparaît soudainement au cours de l'histoire ». En sciences environnementales, la notion de « contaminant émergent » est plus nuancée par rapport au caractère soudain d'une émergence. Ainsi, l'expression « contaminants émergents » ne couvre pas seulement les substances nouvellement introduites dans l'environnement. Trois catégories peuvent être englobées sous cette dénomination (Houtman, 2010; Sauvé & Desrosiers, 2014) :

- i) Les contaminants anciens, étudiés de longue date, dans le cas où de nouvelles données viendraient remettre en question la compréhension des risques environnementaux et de santé publique qu'ils posent.
- ii) Les contaminants d'intérêt émergent, déjà connus, mais pour lesquels la contamination environnementale n'est que récemment étudiée grâce aux avancées des méthodes analytiques en matière de détection et de sensibilité des instruments.
- iii) Les contaminants réellement émergents, issus d'un développement récent, nouvellement introduits dans l'environnement, et pour lesquels la connaissance et la littérature scientifique sont très limitées.

Parmi les contaminants de l'environnement, les éléments trace (ET) peuvent être associés aux différentes catégories décrites ci-avant. Ces éléments sont des constituants de la croûte terrestre, avec une abondance inférieure à 0,1 %. Cependant, certains sont exploités depuis la Préhistoire tels que Pb, Ag ou Cu. La contamination environnementale qui en résulte est établie depuis des milliers d'années grâce aux archives sédimentaires. Pour autant, l'étude de ces éléments peut présenter un intérêt émergent en fonction des évolutions des connaissances sur les effets néfastes qu'ils peuvent induire. Par exemple, le plomb suscite un intérêt croissant non seulement pour sa forme dissoute, mais surtout pour sa forme particulaire suite aux études montrant qu'il contribue aux expositions chroniques et aiguës humaines (Deshommes et al., 2012). On peut aussi citer l'émergence d'éléments anciens, notamment Ag, sous leurs formes nanoparticulaires, car leur taille leur permet d'être transportés au sein des tissus des organismes vivants (Buzea et al., 2007)

Les contaminants d'intérêt émergent, déjà connus mais pour lesquels la contamination environnementale est mise en évidence grâce aux avancées des méthodes analytiques sont plutôt ceux de nature organique. Par exemple, le développement des techniques de chromatographie et d'essai biologique a permis la caractérisation des contaminations des résidus pharmaceutiques et des perturbateurs endocriniens (Hilton & Thomas, 2003; Houtman et al., 2007).

D'autres éléments trace sont réellement émergents : c'est le cas notamment des Éléments du Groupe Platine (PGE) ou platinoïdes, c'est-à-dire Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir et Pt. Ces éléments sont très

rare avec une abondance inférieure à $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ dans la croûte terrestre. Parmi eux, trois ont vu leur utilisation anthropique fortement augmenter au cours des dernières années : Pd, Pd et Rh (PPGE, éléments du sous-groupe Pd-PGE). En effet, ce sont des constituants clés des pots catalytiques équipant les véhicules à moteur thermique. Ils ont été introduits sur le marché des véhicules durant les années 1970 et se sont dès lors retrouvés dispersés dans les environnements de surface et en particulier dans les zones urbaines.

Les sols en tant qu'interface entre les différents compartiments de l'environnement (atmosphère, biosphère, hydrosphère, lithosphère) sont un réceptacle de ces contaminations, qu'elles soient anciennes ou émergentes. De plus, ils assurent un grand nombre de « services environnementaux », comme la production d'aliments et de matériaux, la régulation du régime hydrique et de la qualité de l'eau, la séquestration du carbone, réservoirs de biodiversité, etc. Les sols sont en constante évolution que ce soit sous l'effet de facteurs naturels à des échelles de temps longues (pédogenèse, érosion, désertification...) ou sous l'effet de pressions anthropiques à des échelles de temps plus courtes (pratiques agricoles, artificialisation, retombées atmosphériques, pollutions accidentelles...). Malgré ce constat, les sols ne sont que peu pris en compte dans les décisions environnementales et territoriales en raison du manque de données précises pour caractériser leurs natures et l'évolution de leurs qualités. En France, un réseau de surveillance des sols, le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols (RMQS), a été mis en place pour répondre à ces enjeux depuis le début des années 2000. Il a pour but d'évaluer et de suivre à long terme la qualité des sols de France. Ce réseau couvre l'ensemble du territoire national métropolitain ainsi que certains territoires d'outre-mer. Il est composé de 2240 sites de prélèvements répartis sur des parcelles agricoles, forestières ou urbaines. Cependant, les éléments trace suivis et analysés par le programme RMQS ne sont pas des éléments émergents au sens défini précédemment (iii).

Cette thèse a pour objectif d'évaluer les distributions spatiales dans les sols de certains éléments anciens (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb) et émergents (Ag, Pd, Pt, Rh) et ainsi d'identifier leurs origines et les possibles contaminations, en s'appuyant sur le dispositif RMQS au sein de la région Nouvelle-Aquitaine. D'une part les données déjà acquises par le RMQS ont servi pour déterminer la répartition spatiale de certains éléments trace, métalliques ou métalloïdes, « anciens » et ainsi permettre par corrélation ou analogie spatiale avec les éléments trace, de connaître leur distribution et leurs origines. D'autre part, une série de prélèvement de sols a été effectuée sur les sites de la deuxième campagne RMQS pour déterminer les teneurs en métaux émergents. Cette étude a permis d'obtenir une base de connaissances sur l'état de contamination des sols par des éléments trace émergents, à l'échelle de la région Nouvelle-Aquitaine.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur le RMQS ainsi que sur les métaux émergents étudiés, les PPGE et l'argent, dans le compartiment sol. Dans la première partie de ce chapitre, le point est fait sur la contamination des sols

par les PPGE pour lesquels la littérature est relativement peu fournie ; cette partie décrit principalement les contaminations des zones urbaines et présente aussi les méthodes analytiques mises en œuvre pour déterminer les teneurs en PPGE dans l'environnement. Puis, la seconde partie de ce chapitre aborde l'état des connaissances sur les contaminations en argent, en prenant en compte notamment les nouvelles utilisations de cet élément sous forme nanoparticulaire. Le deuxième chapitre présente les matériels et les méthodes utilisés durant la thèse ; les méthodes de sélection des sites RMQS, les méthodes de prélèvement sur le terrain et les méthodes analytiques mises en œuvre pour la détermination des concentrations totales en éléments trace y sont ainsi décrites. Le troisième chapitre présente l'étude de la distribution spatiale d'éléments trace anciens (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb) et la détermination de leurs origines dans les sols. Ces connaissances ont été établies à partir des résultats connus du RMQS, à l'aide d'outils géostatistiques et d'informations géographiques. Le quatrième chapitre est axé sur les teneurs en métaux émergents dans les sols issus du RMQS et prélevés pour cette thèse ; les analyses statistiques réalisées y sont présentées. Enfin, une conclusion permet de synthétiser les résultats les plus importants obtenus et de présenter les perspectives de ce travail.

Chapitre 1. Contexte et état de l'art

1. Le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols (RMQS)

La surveillance et la protection des sols sont des enjeux grandissants, avec la mise en place d'une stratégie de protection des sols au sein de l'Union Européenne (Commission Européenne, 2002). En France, cela a conduit à la création en 2001 du Groupement d'Intérêt Scientifique sur le Sol (GIS Sol) regroupant à ce jour le Ministère de l'Agriculture et l'Alimentation (MAA), le Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire (MTES), l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), l'Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'alimentation et l'Environnement (INRAE), l'Institut national de l'information géographique et forestière (IGN) et l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD).

La création du RMQS fait suite à la quasi-absence de programme dédié à la surveillance systémique de la qualité des sols. Deux réseaux ont néanmoins contribué au suivi de la qualité des sols à long terme, l'Observatoire de la Qualité des Sols (OQS) pour les sols agricoles et le Réseau national de suivi à long terme des écosystèmes forestiers (RENECOFOR). L'OQS fut créé en 1985 par le Ministère de l'Environnement et l'INRAE. Il reposait sur un réseau de 11 sites d'environ un hectare chacun. Ce programme bien que limité par son faible nombre de sites a pu mettre en évidence l'intérêt d'un suivi régulier avec des résultats montrant une augmentation du carbone, du cuivre et du zinc dans le sol, à la suite d'apports réguliers en lisier de porc (S. Martin et al., 1999). Le RENECOFOR a été créé par l'Office National des Forêts (ONF) en 1992. Ce réseau a pour mission le suivi sanitaire des forêts et pour le sol, une description de profils pédologiques ainsi qu'un suivi des retombées atmosphériques en ions ammonium, nitrate, sodium et chlorure (Ulrich, 1995).

Le RMQS a été configuré de manière à répondre aux enjeux auxquels sont soumis les sols : maintien des services environnementaux, suivi des évolutions causées par des facteurs naturels comme la pédogenèse et par des facteurs anthropiques comme les pollutions agricoles. Ainsi, le réseau doit être représentatif de la diversité du couple type de sols et occupation du sol sur le territoire français. De plus, il doit être capable de détecter au plus tôt les évolutions des paramètres suivis, et permettre la production d'un bilan sur l'état des sols et servir de référence en assurant une fonction « mémoire » sur le long terme. Enfin, il doit aussi permettre la caractérisation des gradients de contamination diffuse (Arrouays et al., 2003).

Pour assurer la représentativité du réseau, une étude préalable a été réalisée (Arrouays et al., 2001). Le choix d'utiliser une grille d'échantillonnage systématique est fondé sur les avantages fournis par ce type de stratégie (couverture totale du territoire, sorties cartographiques possibles, échantillonnage non biaisé *a priori*). Cependant, si la taille de maille choisie est trop grande, alors le réseau risque de ne pas représenter des situations relatives à de faibles surfaces, mais pouvant avoir un

poinds environnemental important (par exemple dans les zones de viticulture à faible surface, mais avec des pratiques agricoles multipliant les intrants). Ainsi, des mailles carrées de tailles croissantes (4, 8, 16, 32 km) ont été croisées avec la base de données géographiques des sols de France au 1:1 000 000 et avec la base CORINE Land cover d'occupation des sols (Arrouays et al., 2001). L'étude montre qu'une maille de 16×16 km est le meilleur compromis pour avoir à la fois un bas coût de mise en œuvre et un pourcentage surfacique des combinaisons « type de sol-occupation » non représentées le plus faible possible. De plus, ce maillage a l'avantage d'être le même que celui du programme ICP-Forest (International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests) (M. Lorenz, 1995). La composante française de l'ICP-Forest est le réseau systématique de suivi des dommages forestiers (RSSDF) mis en place en 1989 et géré par le Département santé des forêts du MAA. Ce réseau n'avait pas à l'origine d'objectif de surveillance des sols, mais seulement celui d'une caractérisation écologique du site (Nicolas et al., 2014). Ainsi, le réseau RMQS, avec un maillage de 16×16 km, compte 2170 sites en France métropolitaine dont 557 sont conjoints avec le RSSDF (dénommé RMQS-Biosoil) (Figure 1-1).

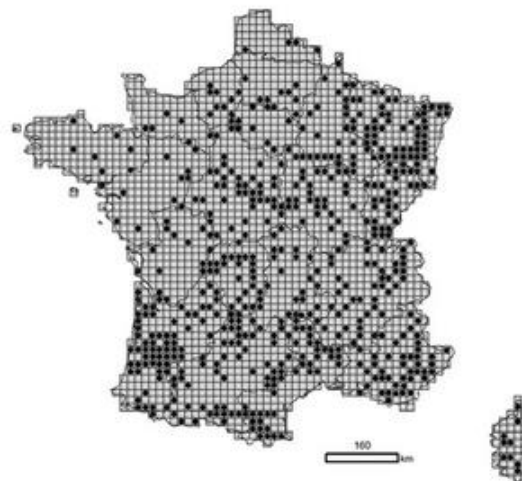


Figure 1-1 : Grille 16x16 km du RMQS en France métropolitaine. Les cellules noires représentent les sites conjoints avec le RSSDF (RMQS-Biosoil) (Jolivet et al. 2006)

Afin de pouvoir détecter au plus tôt les évolutions des caractéristiques du sol, le pas de temps de retour sur site doit être suffisamment court (Arrouays et al., 2003). La première campagne de prélèvements (RMQS-1) a ainsi été réalisée entre 2000 et 2009. La deuxième campagne est en cours ; elle a démarré en 2016 et devrait s'achever en 2027. Ces deux campagnes font l'objet de stratégies spatio-temporelles d'échantillonnage différentes et seront détaillées plus loin (cf. Chapitre 2.1.2). Dans l'objectif d'une détection précoce des évolutions spatiales à l'échelle du réseau ou d'une partie du réseau (d'une région par exemple), le dispositif d'échantillonnage sur la parcelle est aussi configuré de façon à minimiser la variabilité spatiale des sols, tout en ayant un coût d'acquisition faible (25 prélèvements composites sur une surface de 20x20 m soit 400 m²). Le dispositif d'échantillonnage fait

l'objet d'une géolocalisation précise par GPS pour permettre un retour à l'emplacement exact d'une campagne à une autre.

Pour assurer la fonction « mémoire » du réseau, l'ensemble des échantillons prélevés sur les sites RMQS sont conservés au Conservatoire Européen des Echantillons de Sols (CEES) situé au centre de recherche INRAE Val-de-Loire à Orléans. Cette banque d'échantillons permet ainsi d'effectuer des analyses *a posteriori* pour répondre par exemple à des problématiques environnementales émergentes, ou encore pour détecter des dérives analytiques à long terme avec l'évolution des techniques d'analyses. De plus, toutes les informations collectées sont conservées sur la base de données nationale DONESOL qui structure et regroupe les données ponctuelles et surfaciques des études pédologiques effectuées en France.

Au démarrage du RMQS, les paramètres évalués sur les échantillons de sol étaient la granulométrie, le pH, la capacité d'échange cationique (CEC), les teneurs en calcaire total, carbone organique, azote total, phosphore assimilable, éléments majeurs totaux (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P) et éléments trace (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Tl, Zn) totaux et extractibles. Au fil du programme, d'autres paramètres environnementaux ont été intégrés, notamment les concentrations en polluants organiques persistants et pesticides (hydrocarbures aromatiques polycycliques, dioxines et furanes, polychlorobiphényles, pesticides organochlorés, triazines) et la masse microbienne du sol. Ainsi, les résultats de la première campagne RMQS et des autres programmes du GIS Sol ont permis d'établir un rapport sur l'état des sols en France (GIS Sol, 2011). Les apports du RMQS à la connaissance des sols de France sont notables pour de nombreuses problématiques environnementales telles que le stockage du carbone (M. P. Martin et al., 2011) et son potentiel de séquestration (S. Chen et al., 2018), les contaminations en polluants organiques persistants et pesticides (Orton et al., 2013; Villanneau et al., 2011), l'écologie microbienne du sol (Dequiedt et al., 2009; Karimi, Terrat, et al., 2018; Terrat et al., 2017). Grâce aux analyses des éléments trace, la caractérisation à l'échelle nationale des gradients de contamination et des stocks dans le sol a été réalisée pour les éléments comme le plomb, le cadmium, le mercure et l'arsenic (Lacarbe et al., 2012; Marchant et al., 2010, 2017; Saby et al., 2006, 2011). Au-delà des connaissances scientifiques acquises, le RMQS a aussi un intérêt sociétal, les résultats obtenus ayant servi à l'élaboration du rapport sur les inégalités environnementales sur les territoires français (INERIS, 2014) et à la diffusion des connaissances au grand public avec l'élaboration de l'Atlas français des bactéries du sol (Karimi, Chemidlin Prevost-Bouré, et al., 2018). Ces résultats démontrent le potentiel du RMQS pour des études sur les contaminations émergentes.

2. Les éléments du groupe platine (PPGE : Pd, Pt, Rh)

Cette section du premier chapitre est une synthèse bibliographique sur la contamination des sols par les métaux émergents platinoïdes (Pt, Pd, Rh), le comportement géochimique de ces éléments dans le sol, ainsi que sur les méthodes analytiques mises en œuvre pour leur détermination. Cette synthèse fait l'objet d'une publication. La version soumise au journal *Chemosphere*, traduite en français, est présentée ci-après.

Platinum Group Elements contamination in soils: review of the current state

Lionel Savignan ^{a,b}, Stéphane Faucher ^{a,b}, Philippe Chéry* ^a, Gaëtane Lespes* ^b

^a Bordeaux Science Agro, EA 4592 Géoressources et environnement, 1 cours du Général De Gaulle, 33175 Gradignan, France

^b Université de Pau et des Pays de l'Adour / E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), UMR 5254, Helioparc, 2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

* auteurs correspondant : gaetane.lespes@univ-pau.fr, philippe.chery@agro-bordeaux.fr

Mot-clés:

platinum group elements (PGE), platinum, palladium, rhodium, urban environment, nanoparticles

Résumé:

Les éléments du groupe du platine (PGE : Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) sont des métaux rares avec une faible abondance dans la croûte continentale. Les éléments du sous-groupe palladium PGE (PPGE : Pt, Pd, Rh) ont été de plus en plus exploités au cours des trente dernières années pour leurs propriétés physiques et chimiques. Cela a conduit à une contamination environnementale émergente dans différents milieux tels que l'air, la poussière des routes, le sol, les sédiments, la végétation et la neige. L'objectif de cette étude est de résumer les données disponibles sur la contamination des sols par les PPGE et son impact potentiel sur l'environnement. Dans cet article, la question environnementale des PPGE est abordée en ce qui concerne leur émission anthropique et leur devenir, ce qui inclut la spéciation, les transformations possibles en formes biodisponibles et la toxicité. La contamination des sols par les PPGE est décrite en tenant compte des zones urbaines et non urbaines. L'approche analytique est également examinée.

2.1. Introduction

Le groupe du platine comprend 6 éléments : Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt (éléments du groupe du platine, PGE). Ils sont tous sidérophiles, et donc concentrés dans le noyau et le manteau de la Terre alors qu'ils sont rares dans la croûte continentale. L'abondance naturelle dans la croûte continentale supérieure varie selon le PGE considéré (à savoir, en $\mu\text{g (PGE) kg}^{-1}$ (roche) : 0,030 (Ru), 0,018 (Rh), 0,526 (Pd), 0,031 (Os), 0,022 (Ir) et 0,599 (Pt) (Park et al., 2012; Peucker-Ehrenbrink & Jahn, 2001). Les sources naturelles de PGE à la surface de la Terre sont le volcanisme, l'altération des roches et les dépôts de matières extra-terrestres (Mitra & Sen, 2017). Compte tenu du fait que les concentrations dans la croûte continentale sont faibles et que les sources naturelles fournissent des quantités limitées de PGE à la surface de la Terre, le devenir de ces éléments dans l'environnement devrait être peu préoccupant. Cependant, les émissions anthropiques de PGE ont commencé au début de la période industrielle, vers les années 1750. Cela a été mis en évidence par l'accumulation de PGE observée à partir de cette date dans certains sols. Par exemple, l'accumulation accrue d'osmium dans une tourbière du nord-ouest de l'Espagne a été datée de cette période (Rauch et al., 2010).

Les PGE sont exploités en raison de leurs propriétés physiques et chimiques telles que leur point de fusion élevé, leur résistance à la corrosion, leur résistance mécanique et leur ductilité. Les PGE ont une valeur économique élevée et ils sont utilisés dans de nombreuses applications. En raison de leur comportement physico-chimique différent, les PGE sont divisés en deux sous-groupes : l'iridium-PGE, également appelées IPGE et composés de Ir, Os, Ru, et le palladium-PGE, également appelés PPGE et composés de Pd, Pt, Rh (Mondal, 2011; Rollinson, 1993). Les éléments du sous-groupe IPGE sont plus sidérophiles, réfractaires, associés aux chromites sous forme d'alliages et aux sulfures dans les dunites. Les éléments du sous-groupe PPGE sont plus chalcophiles, associés à des sulfures de Fe, Cu, Ni ainsi qu'aux gabbros, norites et aux dunites (Mondal, 2011; Rollinson, 1993). L'utilisation croissante des PPGE (illustrée par la Figure 1-2) et les émissions de ces éléments au cours des trente dernières années ont conduit à l'émergence d'une contamination environnementale.

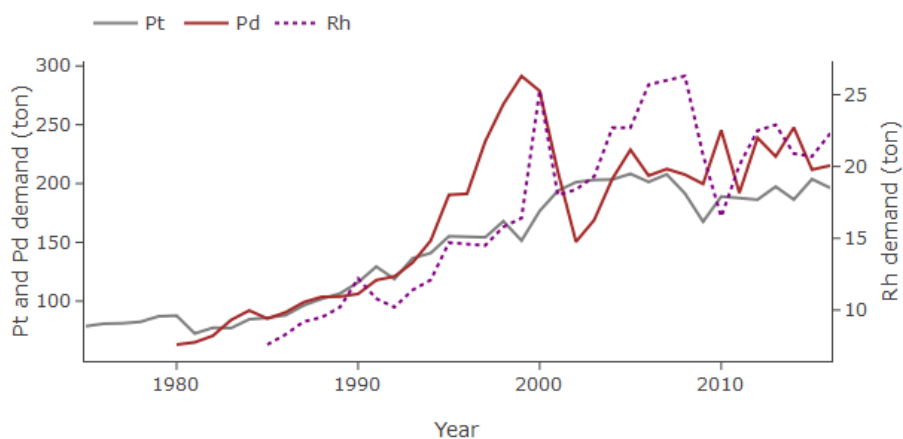


Figure 1-2 : Evolution de la demande mondiale en Pt, Pd et Rh depuis 1976 (Johnson Matthey, 2017a).

Cela a également conduit à une problématique émergente concernant les impacts potentiels de ces éléments. D'après les études et la surveillance sur cette problématique, il apparaît que les concentrations de PPGE augmentent dans différents milieux environnementaux (air, poussières de route, sol des bords de route, sédiments, végétation, neige...), ces éléments s'étant fortement accumulés (Ely et al., 2001; Moldovan et al., 2007; Rauch et al., 2004; Schäfer et al., 1998; Sen et al., 2013). Par exemple, au Groenland, les concentrations mesurées dans les échantillons de neige se sont révélées être respectivement environ 40- (Pt), 80- (Pd) et 120- fois (Rh) supérieures aux valeurs de la glace ancienne (Barbante et al., 2001).

Par conséquent, dans cet article, une vue d'ensemble de la question environnementale des émissions de PPGE est d'abord présentée en ce qui concerne leurs sources, leur comportement géochimique et leur toxicité potentielle dans les sols. Ensuite, l'accent est mis sur les concentrations de PPGE dans le sol dans différents types de zones (périurbaines et rurales, urbaines, minières et routières). Cette focalisation est motivée par le fait que les sols sont parmi les principaux récepteurs primaires des émissions de PPGE ; les sols sont également des environnements dynamiques où les états physico-chimiques de ces métaux pourraient changer. Enfin, les méthodes d'analyse sont décrites, car la détermination des PPGE reste encore cruciale dans les échantillons environnementaux. L'objectif de cette revue est de mettre en évidence les besoins de recherche dans ce domaine, en incluant les estimations des concentrations sur de grandes surfaces.

2.2. Enjeux environnementaux

2.2.1 Les émissions anthropiques des PPGE

Les émissions anthropiques de PPGE proviennent principalement de leur production à partir de minerais (activités minières), de la fabrication et de l'utilisation de produits qui en contiennent et des déchets qui en résultent, ainsi que de la combustion de matériaux fossiles à base de carbone contenant des traces de PPGE (Chyi, 1982; Finkelman & Aruscavage, 1981).

Les activités minières ont été identifiées comme une source importante de PPGE dans l'environnement (Rauch & Fatoki, 2015). Les principaux pays producteurs de PPGE sont l'Afrique du Sud (complexe igné de Bushveld) et la Russie (péninsule de Kola, Norilsk). En 2016, ces deux pays ont fourni respectivement 72 % et 12 % de la production de Pt (Johnson Matthey, 2017b). En particulier, les fonderies de minerai en Afrique du Sud et en Russie contribuent grandement à la contamination locale de la neige et du sol (Gregurek et al., 1999; Niskavaara et al., 2004; Rauch & Fatoki, 2013). Ces activités sont également responsables du transport des PPGE par les particules en suspension dans l'air (Sen et al., 2013; Zereini et al., 2012). Cela conduit à la dispersion des PPGE dans le monde entier avec une contamination générale avérée de l'eau de mer de surface (C. Chen et al., 2009), la neige du Groenland, des Alpes et des Pyrénées (Barbante et al., 2001; Moldovan et al., 2007; Van de Velde et al., 2000), ainsi que probablement la contamination des sols (aucune donnée disponible).

En ce qui concerne la fabrication et l'utilisation de produits contenant des PPGE, la Figure 1-3 donne un aperçu de la répartition de la demande par secteur d'activité de ces éléments. Aujourd'hui, les PPGE sont principalement utilisés pour les pots catalytiques des véhicules. Les pots catalytiques ont été introduits pour la première fois aux États-Unis dans les années 1970, puis en Europe dans les années 1980. Ce dispositif est aujourd'hui obligatoire dans de nombreux pays afin de préserver la qualité de l'air (par exemple, la directive du Conseil européen 91/441/EEC). Le pot catalytique réduit les émissions de monoxyde de carbone (CO), d'hydrocarbures restants (HC) et d'oxydes d'azote (NO_x) respectivement par l'oxydation du CO et des HC en dioxyde de carbone (CO₂) et la réduction des NO_x en azote (N₂).

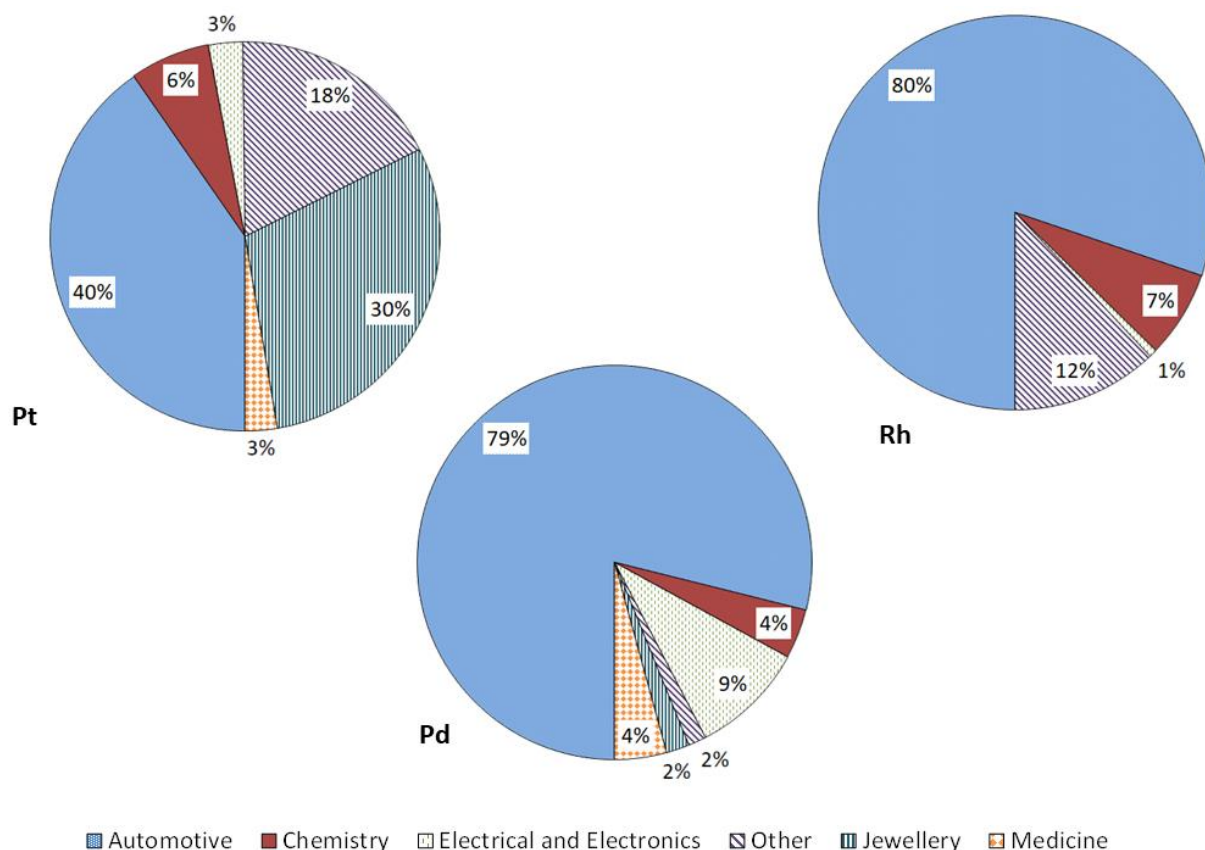


Figure 1-3: Demande mondiale en Pt, Pd et Rh (pourcentage) par secteur d'activités en 2016 (Johnson Matthey, 2017b)

Le pot catalytique typique est constitué de : (i) un substrat, un monolithe en céramique à structure alvéolaire ; (ii) un revêtement d'oxyde métallique (aluminium et cérium) ; (iii) le matériau catalytique, un mélange de Pt, Pd et Rh sous forme nanocristalline fixé à l'oxyde métallique (Gandhi et al., 2003). Les expériences ont montré que les émissions de Pt des pots catalytiques diffèrent selon leur âge, le type de moteur et les conditions de conduite (Moldovan et al., 2002; Palacios et al., 2000). Par exemple, Artelt et al. (1999) ont mesuré une concentration de Pt dans les gaz d'échappement des pots catalytiques neufs de 22 ng m^{-3} et dans les pots usés de 14 ng m^{-3} . Afin de se conformer à la dernière réglementation en matière de qualité de l'air et de réduire les émissions de particules, les voitures diesel les plus récentes sont également équipées d'un filtre à particules diesel (DPF) généralement composé d'un monolithe céramique avec une structure en nid d'abeille. Le DPF peut contenir un revêtement catalytique en PPGE (DPF catalysé) (Hartwig, 1985). Lors de tests effectués sur des véhicules lourds diesel fonctionnant à vitesse constante, les émissions de Pt mesurées se sont avérées plus élevées pour les véhicules équipés de DPF catalysé que pour les véhicules sans DPF (Hu et al., 2009). Le DPF peut également être placé après un pot catalytique. Dans ce cas, Cairns et al. (2011) a constaté que le DPF fixé sur les voitures de tourisme équipées de pots catalytiques réduisait les émissions de PPGE, jusqu'à 97 % pour le Pt. Les émissions mondiales annuelles de PPGE par les voitures sont estimées à 14,5 t de Pt, 35 t de Pd et 3 tonnes de Rh. Cela correspond à une contribution

au dépôt total en surface de 4,6 %, 8,2 % et 2 % pour Pt, Pd, Rh respectivement (Mitra & Sen, 2017). Les autres émissions possibles dans l'environnement provenant de l'industrie chimique, électrique et électronique et de la bijouterie ne sont pas documentées à notre connaissance. Cependant, de nos jours, les équipements électriques et électroniques (EEE) contiennent des traces de PPGE [par exemple, 125 mg kg⁻¹ de Pd dans les smartphones (Cesaro et al., 2018)] et leurs déchets représentent jusqu'à 20 à 50 millions de tonnes chaque année dans le monde (Cucchiella et al., 2015). Considérant que la gestion des déchets d'EEE comprend la mise en décharge et la fonderie (Gramatyka et al., 2007), il est probable que ce secteur contribue à l'émission de PPGE dans l'environnement.

Dans les zones urbaines plus spécifiquement, et généralement dans les zones où se trouvent des hôpitaux, des stations d'épuration des eaux ou des décharges, les eaux usées et les déchets solides sont également des sources de PPGE. Par exemple, la médecine utilise des médicaments à base de Pt (cisplatine, carboplatine) contre le cancer (Cowley & Woodward, 2011). Les médicaments excrétés par les patients peuvent donc être libérés dans l'environnement. Dans les effluents hospitaliers, le Pt a été mesuré à des concentrations allant de moins de 10 ng L⁻¹ à 3500 ng L⁻¹ (Kümmerer et al., 1999). Dans plusieurs villes du Royaume-Uni, les concentrations maximales de Pt et Pd sont respectivement de 192 et 191 µg kg⁻¹ dans les boues d'épuration, et de 602 et 710 µg kg⁻¹ dans les cendres d'incinération de déchets (Jackson et al., 2010). L'augmentation de la concentration de Pd dans les boues d'épuration est corrélée à la demande en Pd par l'industrie dentaire (Leopold et al., 2008).

En plus de ces sources, il existe des émissions de PPGE, qui ne sont pas directement liées à la production ou à l'utilisation de ces éléments. En effet, la combustion du charbon pour divers usages contribue également aux émissions de Pt pour des quantités estimées entre 0,001 et 0,2 t par an (Rauch & Peucker-Ehrenbrink, 2015). Les estimations les plus récentes des émissions annuelles provenant de la combustion du charbon sont de 1 et 4 tonnes pour le Pt et le Pd respectivement (Mitra & Sen, 2017).

En résumé, les Figure 1-2 et Figure 1-3 ainsi que les données présentées ci-dessus montrent que si les gaz d'échappement des véhicules constituent la principale source d'émission anthropique de PPGE, d'autres sources telles que les activités industrielles, la combustion de fossiles et celles liées à la vie urbaine contribuent de manière significative aux quantités globales rejetées dans l'environnement. La dispersion atmosphérique doit également être prise en compte, car elle contribue à la contamination d'environnements éloignés des sources.

2.2.2 Les PPGE dans le sol

Background. Pour évaluer la contamination et identifier les sources, il est donc important de déterminer la concentration de fond (« Background »). Étant donné que presque toutes les études sur la contamination par les PPGE portent sur les environnements routiers, les valeurs de fond sont généralement considérées comme des concentrations de PPGE dans les zones à faible densité de population et à faible trafic, sans autres détails ou critères de sélection (Tableau 1-1). Par exemple, Ely

et al. (2001) ont utilisé comme référence de fond un échantillon prélevé à 1 km de la route à South Bend (USA). Ils ont obtenu une concentration de fond pour le Pt de $3,63 \mu\text{g kg}^{-1}$; toutefois, cette valeur était 7 fois supérieure à l'abondance moyenne dans la croûte continentale supérieure. Jarvis et al. (2001) ont prélevé un échantillon de référence de fond dans un parc en dehors d'une zone urbaine et ont mesuré des concentrations en Pt inférieures à $0,21 \mu\text{g kg}^{-1}$, qui étaient du même ordre que celles de la croûte continentale supérieure. Dans les deux cas, aucune information n'était disponible sur la roche-mère. Pour les études sur les environnements routiers, cela n'a pas nécessairement de conséquences, car l'accumulation de PPGE est relativement élevée. Cependant, en général, il faut tenir compte de l'influence et de la nature de la roche-mère. C'est particulièrement le cas dans les zones où il n'y a pas d'activité minière de PPGE. Pour illustrer la variabilité des valeurs de fond, des exemples sont donnés dans le Tableau 1. Par exemple, en Italie, les sols formés sur des roches volcaniques ont une valeur de fond légèrement plus élevée que les sols formés sur des roches sédimentaires (Cicchella et al., 2008). C'est le contraire en Allemagne où les sols sur sable quaternaire ont des valeurs plus élevées que les sols issus de formations volcaniques (*cf.* Tableau 1-1) (Schäfer & Puchelt, 1998). Ainsi, à partir de tous ces exemples, il est évident que la connaissance du contexte géochimique est cruciale pour toute étude, en particulier sur les zones non urbaines. Cependant, cette valeur peut être difficile à déterminer, car l'échantillonnage sur le terrain n'est pas toujours facilement accessible et la détermination analytique de très faibles concentrations peut être difficile.

Périurbain et zones rurales. Les zones non urbaines concernent de nombreux environnements aux caractéristiques différentes, et plus ou moins anthropisés. Une grande variabilité des concentrations en PPGE est donc attendue. Le Tableau 1-1 (valeurs médianes) et la Figure 1-4 (plages de concentration) résumant et illustrent cette variabilité en fonction de l'environnement considéré. Les données sur les concentrations en PPGE dans les sols des zones non urbaines sont très rares, car très peu d'études ont été menées dans ces environnements. Les données existantes comprennent celles relatives aux échantillons de sols forestiers et agricoles des environs de Berlin, principalement dans une zone périurbaine (Tableau 1-1). Les valeurs médianes de Pt dans cette zone étaient de $2,98$ et $5,83 \mu\text{g kg}^{-1}$ pour les sols agricoles et forestiers respectivement (Birke et al., 2018). Cependant, ces auteurs ont montré que la source n'était pas les pots catalytiques. Pour les sols agricoles, une contamination par les activités agricoles peut être possible, car des traces de Pt dans les engrais ont été trouvées jusqu'à $2,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Alt et al., 1997). Dans les exploitations agricoles, les eaux usées sont également utilisées pour l'irrigation et la fertilisation des terres agricoles, et les boues d'épuration pour l'amendement des sols. Comme mentionné ci-dessus, ces déchets peuvent contenir de fortes concentrations de PPGE. Par conséquent, les sols traités avec des eaux usées ou des boues d'épuration peuvent être contaminés (Tableau 1-1). Par exemple, dans les sols des exploitations agricoles des environs de Berlin irrigués avec des eaux usées, la concentration maximale de Pt était de $82,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Birke et al., 2018).

En milieu rural, la contamination atmosphérique est plus faible que dans les zones urbaines (Zereini et al., 2012). Néanmoins, il existe des preuves du transport régional et mondial de PPGE provenant de multiples sources anthropiques (Rauch et al., 2005; Sen et al., 2013; Zereini et al., 2012). À notre connaissance, seules deux études ont été menées pour évaluer la variabilité spatiale de la PPGE dans le sol sur de grande surface. La première, le projet Kola Ecogeochemistry, a étudié les concentrations en PPGE et d'Au dans les horizons des podzosols et les mousses sur une surface de 188 000 km² dans l'Arctique européen (Niskavaara et al., 2004). Les valeurs médianes sont présentées dans le Tableau 1-1. Un enrichissement significatif en Pd et Pt a été observé à proximité des zones minières russes. Des sources géogènes de PPGE et d'Au ont également été mises en évidence, avec de fortes concentrations de métaux dans l'horizon profond. Pour la seconde, dans le sud de l'Italie, des échantillons de la couche arable ont été prélevés dans la région de Campanie, y compris dans les zones urbaines, suburbaines et agricoles. Une relation a été établie entre les fortes concentrations de Pt et de Pd dans les sols, les PM₁₀ (particules en suspension dans l'air) et les zones à forte circulation (Zuzolo et al., 2018). Malheureusement, dans cette étude, l'influence de la roche-mère n'a pas pu être déterminée, car les limites de détection de la méthode étaient trop élevées (2 et 10 µg kg⁻¹ pour le Pt et le Pd respectivement).

Zones urbaines. Peu d'études ont été menées sur la distribution spatiale des PPGE sur une zone urbaine complète et pas seulement sur les bords de route (Birke et al., 2018; Cicchella et al., 2008; Orecchio & Amorello, 2011). Ce type d'étude est basé sur un Système d'Information Géographique (SIG), souvent associé à une analyse statistique multivariée. Ainsi, sur une zone donnée et en fonction de l'échelle, la concentration locale médiane et la base géochimique peuvent être déterminées, et/ou une éventuelle source non ponctuelle identifiée. Par exemple, dans la zone à faible densité de population de Benevento (Italie), des concentrations en PPGE proches du niveau de fond ont été constatées à l'exception de la zone industrielle ; au contraire, dans la zone à forte densité de population de Salerne, la fourchette de concentration était similaire à celle de l'environnement routier ; et les concentrations en PPGE et d'autres métaux lourds liés à la circulation se sont révélées être corrélés significativement, ce qui a établi la circulation automobile comme source de contamination (Cicchella et al., 2008). D'après les sondages réalisés dans le centre de Berlin, Birke et al. (2018) ont également pu quantifier l'accumulation de PPGE dans un intervalle de 20 ans, avec des facteurs d'accroissement de 1,5 pour Pt, 3,0 pour Pd et 4,3 pour Rh.

Pour identifier les sources de PPGE, les rapports élémentaires Pt/Pd, Pt/Rh et Pd/Rh peuvent être calculés. Ely et al. (2001) ont compilé les rapports des PPGE dans les pots catalytiques et ont défini les gammes : Pt/Pd de 1 à 2,5, Pd/Rh de 4 à 9 et Pt/Rh de 5 à 16. Bien que ces gammes de valeurs n'incluent pas d'éventuelles divergences récentes dans les rapports des PPGE dans les pots catalytiques (*p. ex.* l'utilisation de catalyseurs avec Pd-Rh uniquement), ces rapports ont été utilisés comme indicateurs de la source automobile dans de nombreuses études. Par exemple, Birke et al.

(2018) ont trouvé des rapports médians à partir d'échantillons prélevés en bord de route dans la gamme de pots catalytiques définie précédemment : Pt/Pd 2,42, Pd/Rh 4,19 Pt/Rh 11,0. Cependant, Rauch et Peucker-Ehrenbrink (2015) ont suggéré que de nombreuses études ont été menées avec une présomption de sources potentielles et que l'importance relative des différentes sources de PPGE dépend des caractéristiques spécifiques d'une zone urbaine.

Zones minières. Les minerais de PPGE sont naturellement présents dans des intrusions ultramafiques à mafiques telles que la péridotite, la pyroxénite et la dunite. Dans les sols des zones minéralisées en PPGE, les concentrations peuvent atteindre des valeurs très élevées, avec un maximum de 1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Figure 1-4). Dans ce type de contamination régionale, la surface du sol est contaminée par la richesse géochimique de fond et la pollution de surface due aux activités minières, en particulier les fonderies (Rauch & Fatoki, 2015).

Sols des bords de route. Les premières études sur la contamination par les PPGE se sont concentrées sur les sols en bord de route dans les villes ou à proximité des autoroutes, car ces sols représentent l'environnement le plus proche de la principale source de contamination, à savoir les pots catalytiques. Les valeurs médianes mesurées dans différentes villes du monde sont résumées dans le Tableau 1-1. En complément, la Figure 1-4 présente une vue d'ensemble des plages de concentration des PPGE dans les sols. Toutes les valeurs médianes (ou moyennes) compilées dans les études citées dépassent l'abondance des éléments dans la croûte terrestre. La plupart des études se sont concentrées sur la distribution des concentrations des PPGE en fonction de la distance par rapport à la route. Le schéma suivant a été trouvé : des valeurs élevées jusqu'à des centaines de $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour le Pt, jusqu'à dix $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour le Pd et le Rh, à proximité de la route, puis des concentrations décroissantes avec la profondeur et la distance de la route (Ely et al., 2001; K. E. Jarvis et al., 2001; Schäfer & Puchelt, 1998; Zereini et al., 2007). Des études temporelles ont clairement mis en évidence l'augmentation et l'accumulation de PPGE dans les sols de bord de route pendant plusieurs années (Schäfer et al., 1999; Zereini et al., 2007). Certaines études récentes sur les sols urbains et les poussières ont souligné que l'augmentation de la concentration de Pd était particulièrement importante (Spada et al., 2012; Wiseman et al., 2016). Par exemple, près de l'autoroute A5 en Allemagne, les concentrations médianes entre 1994 et 2004 ont été multipliées par 15 pour le Pd, alors qu'elles n'ont été multipliées que par 2 et 1,6 pour le Pt et le Rh, respectivement (Zereini et al., 2007). Cela reflète une plus grande utilisation actuelle du Pd dans les pots catalytiques en raison à la fois de la différence de prix entre Pd et Pt et des meilleures performances obtenues avec le Pd (Cooper & Beecham, 2013).

Tableau 1-1 : Concentrations médianes ($\mu\text{g kg}^{-1}$) des PPGE dans les sols classés par zone d'échantillonnage et les méthodes analytiques associées (prétraitement, détection) à leur détermination. L'astérisque indique la valeur moyenne. Abréviations: NiS-FA, Pyroanalyse au sulfure de nickel, Pb-FA, pyroanalyse au plomb, Q-ICP-MS, quadrupole-spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif; ID-ICP-MS, Dilution isotopique spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif; GF-AAS, spectrométrie d'absorption atomique à four à graphite; DPV, voltampérométrie à impulsion différentielle ; Arc AES, spectrométrie d'émission atomique à arc électrique

Zone	Pré-traitement	Instrument de détection	Pt	Pd	Rh	Références
Abondance lithosphère						
Croûte continentale supérieure	NiS-FA	Q-ICP-MS	0.599	0.526	0.018	(Park et al., 2012)
Crôte continentale	n/a	n/a	0.4	0.4	0.06	(Wedepohl, 1995)
Valeurs de fond "Background"						
UK, Ascot, Silwood Park Imperial College	NiS-FA	Q-ICP-MS	<0.21	<0.45	<0.16	(K. E. Jarvis et al., 2001)
USA, South Bend, sol de référence	Digestion ; résine échangeuse de cations	Q-ICP-MS	3.63	1.54	0.09	(Ely et al., 2001)
Italie, Avellino, sols formés sur roches volcaniques	Pb-FA	Q-ICP-MS	3.2	2.8	<0.05	(Cicchella et al., 2008)
Italie, Benevento, sols formés sur roches sédimentaires	Pb-FA	Q-ICP-MS	1.3	1.1	<0.05	(Cicchella et al., 2008)
Italie, Caserta Est, sols formés sur roches sédimentaires	Pb-FA	Q-ICP-MS	1.1	0.9	0.3	(Cicchella et al., 2008)
Italie, Caserta Ouest, sols formés sur roches volcaniques	Pb-FA	Q-ICP-MS	2.7	2.3	0.3	(Cicchella et al., 2008)

Zone	Pré-traitement	Instrument de détection	Pt	Pd	Rh	Références
Italie, Salerno, sols formés sur roches sédimentaires	Pb-FA	Q-ICP-MS	1	1	0.4	(Cicchella et al., 2008)
Allemagne, Spöck, sols formés sur sables quaternaires	NiS-FA	Q-ICP-MS	4	<0.4	0.6	(Schäfer & Puchelt, 1998)
Allemagne, Michaelsberg, sols formés sur loess argileux	NiS-FA	Q-ICP-MS	3	<0.4	0.4	(Schäfer & Puchelt, 1998)
Allemagne, Hohenhöven, sols formés sur phonolithe (0-10 cm)	NiS-FA	Q-ICP-MS	0.8	0.4	<0.1	(Schäfer & Puchelt, 1998)
Italie, Latium, roche mère sédimentaire (moyenne)	Digestion	Q-ICP-MS	2.5	n/a	n/a	(Cinti et al., 2002)
Italie, Latium, roche mère volcanique (moyenne)	Digestion	Q-ICP-MS	4.1	n/a	n/a	(Cinti et al., 2002)
<i>Périurbain et zones rurales</i>						
Allemagne, Berlin banlieue, sols agricoles Ap-horizon	Digestion; Te Co-précipitation	Q-ICP-MS	2.98	0.167	0.0128	(Birke et al., 2018)
Allemagne, Berlin banlieue, sols irrigués avec des eaux usées	Digestion; Te Co-précipitation	Q-ICP-MS	5.83	1.86	0.221	(Birke et al., 2018)
Allemagne, Berlin banlieue, sols forestiers Ah-horizon	Digestion; Te Co-précipitation	Q-ICP-MS	5.36	0.134	0.0121	(Birke et al., 2018)
Italie, Modena district, sols de réserve naturelle	Extraction	Q-ICP-MS	2.51*	4.2*	1.05*	(Marcheselli et al., 2010)

Zone	Pré-traitement	Instrument de détection	Pt	Pd	Rh	Références
Italie, Modena district, sols agricoles	Extraction	Q-ICP-MS	2.78*	4.07*	0.97*	(Marcheselli et al., 2010)
Arctique européen, mousse	calcination ; digestion ; Hg co-précipitation	GF-AAS	<0.2	0.71	n/a	(Niskavaara et al., 2004)
Arctique européen, podzol O-horizon	Calcination ; digestion ; Hg co-précipitation	GF-AAS	0.62	0.45	n/a	(Niskavaara et al., 2004)
Arctique européen, podzol B-horizon	Calcination ; digestion ; Hg co-précipitation	GF-AAS	2.04	0.91	n/a	(Niskavaara et al., 2004)
Arctique européen, podzol C-horizon	Calcination ; digestion ; Hg co-précipitation	GF-AAS	<0.5	0.91	n/a	(Niskavaara et al., 2004)
Italie, Campania Region, horizon de surface	Digestion	Q-ICP-MS	<2	<10	n/a	(Zuzolo et al., 2018)
<i>Zone urbaine</i>						
Italie, Naples zone de la métropole	Digestion	Q-ICP-MS	1.6	8	n/a	(Cicchella et al., 2003)
Italie, zone de Benevento faible densité de population	Pb-FA	Q-ICP-MS	2.1	0.9	<0.05	(Cicchella et al., 2008)
Italie, zone de Salerno forte densité de population	Pb-FA	Q-ICP-MS	2.1	2.4	0.28	(Cicchella et al., 2008)
Allemagne, Berlin centre, sondage 1992	Digestion; Te-co-précipitation	Q-ICP-MS	1.35	0.24	0.04	(Birke et al., 2018)

Zone	Pré-traitement	Instrument de détection	Pt	Pd	Rh	Références
Allemagne, Berlin centre, sondage 2013	Digestion; Te-co-précipitation	Q-ICP-MS	2.03	0.958	0.192	(Birke et al., 2018)
Italie, Palerme, forte densité de population	Digestion	DPV	68	n/a	n/a	(Orecchio & Amorello, 2011)
UK, Londres, Richmond Borough	Pb-FA	Q-ICP-MS	1.04	n/a	n/a	(Farago et al., 1996)
<i>Zone minière</i>						
Canada, Southern British Columbia, district minier Franklin, A horizon	Pb-FA	Q-ICP-MS	26	29.5	n/a	(W. Fletcher, 1988)
Canada, Southern British Columbia, district minier Franklin,, B/C horizon	Pb-FA	Q-ICP-MS	9.5	18.5	n/a	(W. Fletcher, 1988)
South Africa, Complexe igné de Bushveld, sol de surface (0-2 cm)	Digestion	Q-ICP-MS	97.5	n/a	n/a	(Rauch & Fatoki, 2013)
South Africa, Complexe igné de Bushveld, Zone principale (0-20 cm)	Digestion; charbon/SnCl ₂ pré-concentration	Arc AES	16	6.3	n/a	(Wilhelm et al., 1997)

Zone	Pré-traitement	Instrument de détection	Pt	Pd	Rh	Références
<i>Sols de bord de route</i>						
Corée du Sud, Seoul	Digestion	Q-ICP-MS	49.7*	n/a	n/a	(Lee et al., 2012)
USA, South Bend	Digestion ; échange de cations	Q-ICP-MS	26.555	7.19	0.93	(Ely et al., 2001)
UK, plusieurs zones, 0m distance	Extraction	Q-ICP-MS	15.9*	120.8*	22.4*	(Hooda et al., 2007)
UK, plusieurs zones, 5m distance	Extraction	Q-ICP-MS	2.04*	84.2*	3.5*	(Hooda et al., 2007)
Australie, Perth	Digestion ; échange de cations	Q-ICP-MS	107.49	91.4	14.54	(Whiteley & Murray, 2003)
Canada, Toronto, 0 à 200m distance	Digestion ; coprécipitation avec Hg et Te	ID-ICP-MS	8.7	63	1.7	(Wiseman et al., 2016)
Chine, Beijing	NiS-FA	Q-ICP-MS	39.8*	20.8*	10.1 *	(Pan et al., 2009)
Chine, Hong Kong	NiS-FA	Q-ICP-MS	62.2*	38.7*	10.8*	(Pan et al., 2009)
Inde, Mumbai	NiS-FA	Q-ICP-MS	6.24	15.5	0.64	(Pan et al., 2009)
Allemagne, autoroute A5	NiS-FA	GF-AAS	132	83	20	(Zereini et al., 2007)
Allemagne, Pforzheim, autoroute A8	NiS-FA	Q-ICP-MS	46*	6*	7*	(Schäfer et al., 1999)
Russie, Moscou, district du sud-ouest	Digestion	Q-ICP-MS	88.5	34.2	6.7	(Ladonin, 2018)

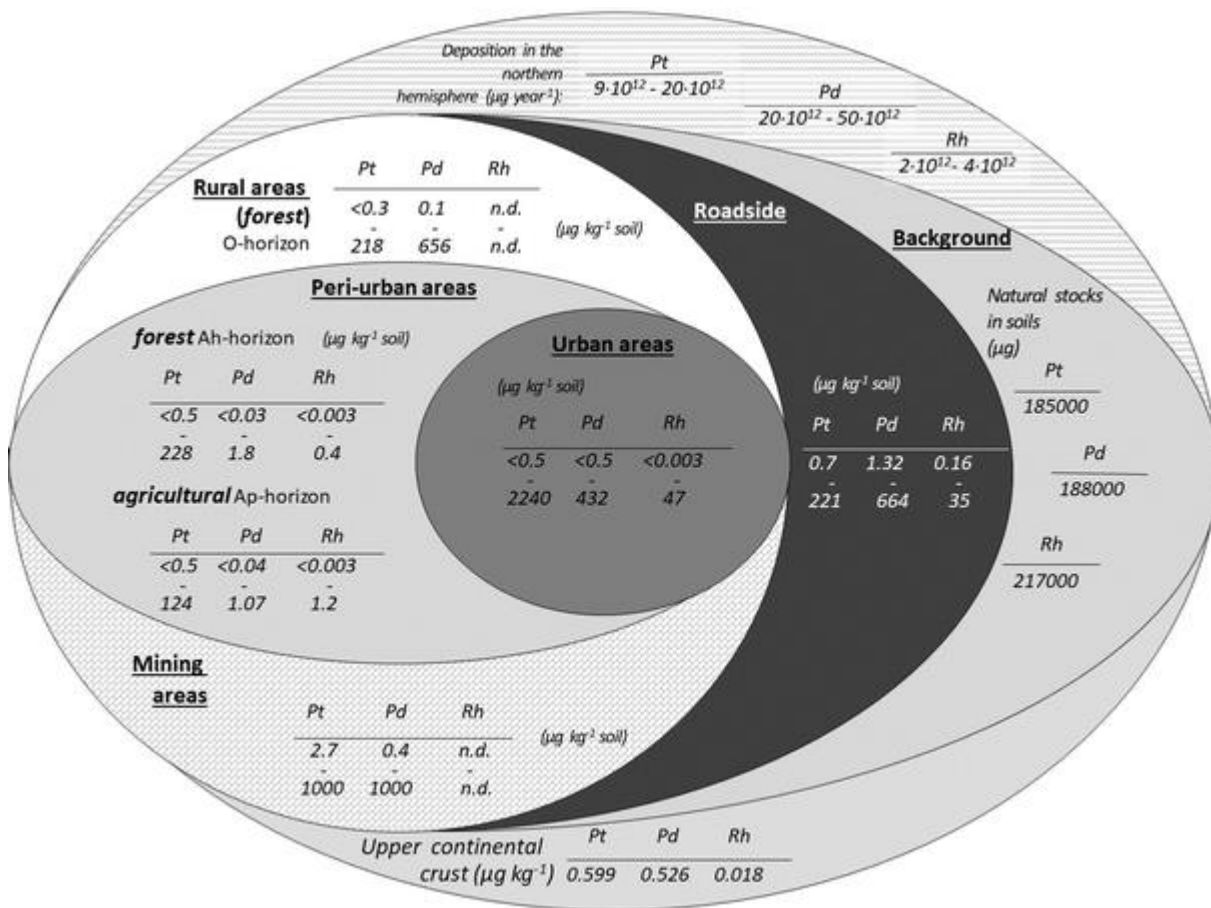


Figure 1-4 : Plages de concentrations et stocks des PPGE dans les différents compartiments environnementaux. Valeurs compilées à partir de : Birke et al., (2018); Cicchella et al., (2008, 2003); Ely et al., (2001); Fletcher, (1988); Hooda et al., (2007); Lee et al., (2012); Mitra & Sen, (2017); Niskavaara et al., (2004); Pan et al., (2009); Park et al., (2012); Rauch et al., (2005); Rauch & Fatoki, (2015); Whiteley & Murray, (2003); Wilhelm et al., (1997); Wiseman et al., (2016); Zuzolo et al., (2018).

En résumé, il y a une contamination avérée par les PPGE dans les sols des zones urbaines et minières, et à proximité des routes. Il n'y a que peu d'informations sur la contamination dans les zones rurales et leurs sources possibles. D'autres évaluations de la contamination des sols sur de vastes zones, basées sur une approche SIG, pourraient aider à déterminer la concentration médiane régionale ou nationale, la distribution spatiale et la base géochimique, ainsi qu'à identifier une éventuelle source non ponctuelle. Cela pourrait également aider à calculer le stock de PPGE dans les sols, comme cela a été fait pour d'autres métaux comme le Pb (Lacarcce et al., 2012). Ces estimations devraient s'appuyer sur des réseaux de surveillance des sols bien établis (Morvan et al., 2008).

2.2.3 Comportement géochimique des PPGE dans le sol

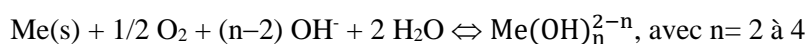
Les PPGE des pots catalytiques sont émis sous forme de nanoparticules (NP) à leur état d'oxydation (0), ou sous forme d'oxyde soluble dans l'eau. À partir d'essais au banc, Artelt et al. (1999) ont constaté que plus de 99 % du platine est émis sous forme de nanoparticules. La présence d'une fraction majoritairement particulaire dans les émissions de PPGE devrait être due au fait que les PPGE sont sous forme de nanoparticules (plus réactives que le métal non nanoparticulaire) dans les pots catalytiques (Lustig et al., 1998; Nachtigall et al., 1996). Toutefois, les expériences réalisées par Moldovan et al. (2002) ont révélé qu'une fraction soluble était émise, et que cette fraction était plus élevée lorsque le catalyseur vieillissait en raison d'une altération physique et chimique. Ainsi, à Madrid (Espagne), la fraction soluble a été estimée à 10 % de l'émission totale du trafic urbain pour le Pt, et à 40 % pour le Pd et le Rh. Il est donc intéressant d'étudier le comportement dans le sol des formes solubles et nanoparticulaires des PPGE anthropiques.

2.2.3.1 Formes solubles des PPGE

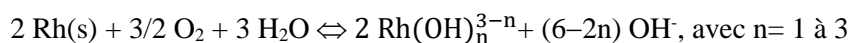
La solubilité et les espèces solubles de PPGE sont intéressantes pour comprendre la dispersion environnementale des PPGE. Des études ont été menées pour déterminer la solubilité des PPGE dans diverses conditions physico-chimiques similaires à celles que l'on trouve dans l'environnement. Différentes études thermodynamiques ont examiné la dissolution des formes métalliques de PPGE (Azaroual et al., 2001; Cobelo-García, 2013; Colombo et al., 2008; Suchá et al., 2016). La dissolution se produit par oxydation des PPGE, ce qui donne les espèces Pt(+II), Pd(+II) et Rh(+III). En parallèle, ces espèces peuvent être complexées avec divers ligands. L'ion hydroxyde est un ligand qui joue un rôle crucial, le pH étant l'un des facteurs contrôlant la solubilisation de la PPGE (Azaroual et al., 2001; Kalbitz et al., 2008; Suchá et al., 2016; Zereini et al., 1997). Les principales réactions conduisant à des espèces non chargées et chargées sont les suivantes, selon le PPGE considéré :



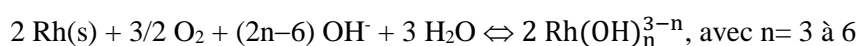
ou



où Me représente Pt et Pd ; et :



ou



Différentes modélisations thermodynamiques ont été réalisées sur la spéciation des PPGE avec le pH. En ce qui concerne le Pt, deux diagrammes de spéciation différents ont été proposés par Azaroual et al. (2001) et Colombo et al. (2008). Azaroual et al. (2001) indiquent que les PPGE

forment des complexes hydroxyles dans toute la gamme de pH, sauf dans des conditions très acides et oxydantes, alors que Colombo et al. (2008) ont précisé que les PPGE forment des complexes hydroxyles, quel que soit le pH. De plus, selon Azaroual et al. (2001), Pt est prédominant en tant que $\text{Pt}(\text{OH})^+$ à $\text{pH} < 9$ et $\text{Pt}(\text{OH})_2$ à $\text{pH} > 9$; selon Colombo et al. (2008), Pt est prédominant en tant que $\text{Pt}(\text{OH})^+$ à $\text{pH} < 1$, $\text{Pt}(\text{OH})_2$ à $1 < \text{pH} < 11.5$, et $\text{Pt}(\text{OH})_4^{2-}$ à $\text{pH} > 11.5$. Concernant le Pd, Suchà et al. (2016) ont reporté que $\text{Pd}(\text{OH})_2$ est prépondérant, $\text{Pd}(\text{OH})^+$ existe aussi à $2 < \text{pH} < 3$. Colombo et al. (2008) ont trouvé que les espèces dissoutes prédominantes sont $\text{Pd}(\text{OH})_2$ à $2 < \text{pH} < 12$, Pd^{2+} dans des conditions acides et oxydantes, et $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$ à $\text{pH} > 12$ et 13 respectivement. Pour Rh, Colombo et al. (2008) ont indiqué qu'aucune donnée thermodynamique n'était disponible pour les complexes aqueux d'hydroxyde de Rh. Plus récemment, Cobelo-García (2013) a précisé que les espèces suivantes coexistent: Rh^{3+} ($\text{pH} < 4$), $\text{Rh}(\text{OH})^{+2}$ ($\text{pH} < 5$), $\text{Rh}(\text{OH})_2^+$ ($2 < \text{pH} < 6$), $\text{Rh}(\text{OH})_3$ ($2.5 < \text{pH} < 9.5$), $\text{Rh}(\text{OH})_4^-$ ($5 < \text{pH} < 11.5$), $\text{Rh}(\text{OH})_5^{2-}$ ($7 < \text{pH} < 13$), et $\text{Rh}(\text{OH})_6^{-3}$ ($\text{pH} > 9$).

Les tests de lixiviation effectués sur différents pots catalytiques (essence et diesel, usés et neufs) ont confirmé que les quantités d'espèces solubles libérées dépendaient à la fois du pH et de l'état d'usure du pot (Suchá et al., 2016). La lixiviation du Pt des sols contaminés, ainsi que des sols cultivés et forestiers, a montré la même dépendance au pH (Kalbitz et al., 2008; Zereini et al., 1997).

D'autres ligands capables de stabiliser les espèces dissoutes de Pt(+II), Pd(+II) et Rh(+III) ont été identifiés, tels que SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_3^{2-} . L'efficacité de la solubilisation des PPGE en présence d'anions se situe dans cet ordre : $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_3^{2-}$, Pd étant l'élément le plus soluble et Pt le moins soluble (Zereini et al., 1997, 2017). Les anions pyrophosphate et triphosphate augmentent également la solubilité du Pt (Lustig et al., 1998); dans ce cas, la cinétique de solubilisation du Pd provenant des pots catalytiques (moteur essence et diesel) était plus rapide en présence de pyrophosphate. Une autre étude de l'interaction des PPGE avec divers ligands tels que OH^- , NH_3 et Cl^- a prédit que les complexes PPGE prédominants dépendent de la concentration du ligand (Colombo et al., 2008).

Des agents complexants organiques naturels sont également impliqués dans la transformation des PPGE en formes solubles. Ainsi, il a été constaté que la solubilité des PPGE augmentait en présence d'acides fulviques, avec formation probable de complexes PPGE-humate dissous (Cobelo-García, 2013; Koshcheeva et al., 2016; Wood, 1990, 1996; Wood et al., 1994). Néanmoins, une expérience de lixiviation à long terme (60 jours) avec des PPGE provenant de pots catalytiques et d'acides fulviques a indiqué que Pt et Pd étaient libérés des pots catalytiques puis immobilisés, probablement en raison de la floculation des acides fulviques se liant aux métaux (Šebek et al., 2011). De plus, Pt en solution et les acides humiques ont formé des complexes insolubles d'acide Pt-humique (Lustig et al., 1996, 1998).

Les substances organiques naturelles non humiques contiennent des molécules de poids moléculaire relativement faible comme les acides aminés, les acides gras organiques simples et les cires qui peuvent également complexer les PPGE. Dans les sols, les racines des plantes peuvent libérer librement et passivement ces substances. Parmi celles-ci, il a été démontré que les acides aminés L-méthionine et L-histidine forment des complexes solubles avec Pt et Pd (Lustig et al., 1998; Zereini et al., 2016). Les exsudats racinaires contiennent des acides organiques simples tels que l'acide citrique, qui s'est également révélé capable de complexation avec Pt et Pd (Šebek et al., 2011; Zereini et al., 2016). En outre, la cinétique de la complexation du Pt et du Pd par l'acide citrique s'est révélée plus rapide en comparaison à d'autres agents complexants tels que le pyrophosphate et les acides fulviques (Šebek et al., 2011).

Les composants du sol peuvent être chargés positivement ou négativement en fonction du pH. Il est donc important de connaître le comportement de sorption des PPGE dissoutes. Différentes études ont été réalisées sur les minéraux du sol tels que la kaolinite, les oxydes de Mn/Fe, le quartz, le feldspath, la calcite (Dikikh et al., 2007; Jean-Soro et al., 2013; Suchá et al., 2016). La kaolinite et les oxydes Fe/Mn avaient la plus forte capacité de sorption par rapport à ces autres minéraux (Dikikh et al., 2007). Ainsi, Pt, Pd et Rh dissous ont été quantitativement sorbés par la kaolinite, qui peut présenter des charges positives à un pH d'environ 6 (extraction à 100 % de la phase dissoute). A ce pH, des charges positives peuvent se développer sur les sites Al-OH, favorisant la capacité de sorption de la kaolinite (Jean-Soro et al., 2013). Des valeurs de capacité de sorption allant jusqu'à 6 000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (kaolinite) et 1 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (oxyde de fer) ont été déterminées pour Pt (Jean-Soro et al., 2013). Cela était dû à la surface élevée des deux matériaux, à la porosité de l'oxyde de fer, au pH et aux charges électriques de surface. Tous ces résultats indiquent que les PPGE dissous sont susceptibles d'être associés à des argiles dans les sols. Ainsi, la granulométrie du sol et la composition minérale sont des paramètres importants qui déterminent la mobilité des PPGE.

2.2.3.2 Formes nanoparticulaires des PPGE

Comme mentionné ci-dessus, les PPGE sont principalement émis sous forme de NPs dans l'environnement. Par conséquent, le comportement des NPs de PPGE anthropiques est pertinent à étudier. La mobilité de Pt et Pd à partir de nanoparticules de Pt et de Pd, enrobées de citrate (NP cPt/cPd) et non enrobées (NP Pt/Pd) a été évaluée par comparaison avec les sels métalliques, Pt(II) et Pd(II) (Leopold et al., 2018). La mobilité a augmenté dans cet ordre Pt(II) > cPd NPs > Pd(II) > Pd NPs > Pt NPs > cPt NPs. La mobilisation plus importante de Pd par rapport au Pt par dissolution des NPs peut s'expliquer par une éventuelle décomposition oxydative des PdNPs non stabilisés alors que les Pt NPs se sont avérés plus stables. Pour les nanoparticules enrobées, la différence de mobilité provient de la charge de surface négative plus élevée des cPd NPs ($\zeta = -70 \text{ mV}$) qui a stabilisé les nanoparticules pour qu'elles restent en suspension alors que les cPt NPs, qui ont une charge de surface plus faible ($\zeta = -14 \text{ mV}$), pourraient former des hétéro et homoagglomérats. Des expériences de

migration ont été réalisées dans la même étude avec les mêmes espèces de Pd dans le sol et deux autres milieux poreux, SiO₂ et le sable. Dans les trois milieux, on a constaté que les NP de cPd avaient la plus grande mobilité. Pd(II) a été fortement retenu en raison de son interaction avec la phase minérale. La différence de migration entre les particules enrobées et non enrobées s'explique à nouveau par leur différence de charge de surface, les valeurs négatives élevées empêchant l'agrégation. Une expérience de migration in situ sur deux sols sibériens avec des nanoparticules de platine (Pt NPs) a fourni des résultats de mobilité qui sont dépendantes des caractéristiques suivantes des sols : teneur en matière organique, porosité et granulométrie (Kulizhskiy et al., 2017). Ainsi, l'adsorption des Pt NPs sur les horizons humiques a été observée. La migration verticale des Pt NPs était également plus importante dans les sols sableux loameux que dans les sols loameux en raison de la plus grande porosité des sols sableux loameux. En outre, une corrélation négative entre la concentration de Pt NPs et la densité apparente des sols a été mise en évidence.

En résumé, les PPGE émis sous forme de NPs par les pots catalytiques peuvent être solubilisés dans les sols et former des complexes stables en présence de ligands naturels inorganiques et organiques, ou peuvent être sorbés sur des minéraux (kaolinite, oxydes Fe/Mn) et des horizons organiques. La spéciation dépend des ligands présents dans l'environnement et des conditions physico-chimiques. De plus, les propriétés du sol telles que la superficie des particules, la porosité, le pH, la charge électrique superficielle et la densité affectent la mobilité des PPGE. En tant que NPs, les PPGE peuvent s'agréger ou rester stables en suspension selon la présence d'un revêtement. De plus, dans l'environnement, les NPs fabriquées sont souvent recouvertes de matières organiques naturelles, ce qui modifie leurs propriétés (Surette & Nason, 2019). Des études complémentaires sur ce sujet seraient donc intéressantes pour la connaissance du devenir des PPGE NPs.

2.2.4 Assimilation et toxicité des PPGE pour les plantes et la vie du sol

Comme indiqué dans la section précédente, les PPGE peuvent être transformés en espèces hydrosolubles. La question de la biodisponibilité et de l'absorption des PPGE par les plantes peut donc être posée.

Le Tableau 1-2 présente les concentrations habituelles de PPGE retrouvées dans les plantes de divers environnements. Des valeurs de concentration allant jusqu'à quelques centaines de $\mu\text{g kg}^{-1}$ ont été trouvées dans des plantes indigènes poussant à proximité de gisements de minerai de PPGE. Cela indique que les plantes peuvent considérablement accumuler ces métaux (Rencz & Hall, 1992). Par conséquent, les plantes accumulatrices sont utilisées pour la prospection biogéochimique des PPGE (Kovalevskii, 2001). La plante la plus étudiée est l'herbe, qui pousse généralement sur le sol des bords de route. Les concentrations maximales de Pt dans l'herbe étaient de $30 \mu\text{g kg}^{-1}$ et $256 \mu\text{g kg}^{-1}$ près des routes et des fonderies, respectivement (Djingova, Kovacheva, et al., 2003; Rauch & Fatoki, 2013). Dans l'étude réalisée par Hooda et al. (2008), une corrélation significative ($r = 0,66$) a été trouvée pour le Rh entre la concentration totale dans les plantes et le sol. Néanmoins, la teneur en PPGE dans les plantes peut ne pas refléter uniquement la contamination du sol, mais aussi la contamination atmosphérique comme c'est le cas pour l'herbe échantillonnée près de la fonderie (Rauch & Fatoki, 2013). Pour surmonter cette difficulté, on peut utiliser des plantes de la division briophyta (mousse). En effet, elles n'ont pas de système racinaire. Elles reflètent donc les dépôts atmosphériques et sont utilisées pour la biosurveillance de ce processus (Ayrault et al., 2006).

Tableau 1-2 : Exemples de concentrations en PPGE retrouvées dans des plantes collectées sur le terrain

Echantillon	Lieu	Conditions d'échantillonnage	Concentration ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			Références
			Pt	Pd	Rh	
Thé du Labrador (<i>Ledum groenlandicum</i>)	Ferguson Lake, Keewatin District, Canada	Minéralisation Ni-Cu, feuille	51	2103	97	(Rencz & Hall, 1992)
Bouleau glanduleux (<i>Betula glandulosa</i>)	Ferguson Lake, Keewatin District, Canada	Minéralisation Ni-Cu, feuille	121	576	38	(Rencz & Hall, 1992)
Herbes (<i>Aristida bipartita</i> , <i>Bothriochloa insculpta</i> , <i>Digitaria eriantha</i> , <i>Ischaemum afrum</i> or <i>Panicum</i>)	Complexe igné de Bushveld, Afrique du Sud	Industrie minière, proche fonderie	256	n/a	n/a	(Rauch & Fatoki, 2013)
Herbe	USA	Autoroutes, feuilles et pousses lavées	1.23	1.03	0.10	(Ely et al., 2001)
Herbe (ray-grass)	Plateau lorrain, France	Autoroutes	1.4	6.8	3	(Tankari Dan-Badjo et al., 2007)
Herbe (<i>Calamagrostis sp.</i>)	Oulu, Finlande	Autoroutes	1.7	n/a	0.7	(Niemelä et al., 2004)

Feuilles de plante	Guanzhou, Chine	Proche d'une rue, échantillons lavés	3.52	1.55	1.16	(Pan et al., 2009)
Herbe (ray-grass)	Bonn, Allemagne	Autoroutes	4.6	0.1	2.2	(Djingova, Kovacheva, et al., 2003)
Plantain (<i>Plantago lanceolata</i>)	Saarbrücken, Allemagne	Autoroutes	10.1	2.1	3.4	(Djingova, Kovacheva, et al., 2003)
Dactyle aggloméré (<i>Dactylis glomeratus</i>)	Oxfordshire, UK	Autoroutes	12.04	14.28	2.34	(Hooda et al., 2008)
Mousse (<i>Pleurozium schreberi</i>)	Oulu, Finlande	Autoroutes	27.4	n/a	4.6	(Niemelä et al., 2004)
Aiguille de pins (<i>Pinus pinea L.</i>)	Palerme, Italie	Zone urbaine	29	17	n/a	(Dongarrá et al., 2003)
Pissenlit (<i>Taraxacum officinale</i>)	Saarbrücken, Allemagne	Autoroutes	30.0	3.1	7.0	(Djingova, Kovacheva, et al., 2003)

Le facteur de bioaccumulation s'est avéré faible (jusqu'à 0,03) pour le ray-grass cultivé sur un sol traité au Pt (Djingova, Kovacheva, et al., 2003). Des résultats similaires ont été obtenus par Lustig et al. (1997) pour Pt assimilé par le radis, la pomme de terre et le haricot, cultivés naturellement sur un sol traité avec du Pt(s) contenu dans la poussière des tunnels. Les auteurs ont suggéré que Pt était d'abord oxydé dans le sol, puis sorbé sur la matrice du sol. En outre, lors d'expériences de cultures sur des sols contaminés, le facteur de bioaccumulation du sol aux plantes de Pt, Pd, Rh s'est révélé similaire à celui de Cu, Pb, Cd, Zn (Schäfer et al., 1998). Le facteur de bioaccumulation des PPGE dans cette expérience a augmenté dans cet ordre $Rh \leq Pt < Pd$, faisant de Pd l'élément le plus biodisponible.

Dans l'étude de Verstraete et al. (1998), des concombres ont été cultivés en conditions hydroponiques dans un milieu contenant du sel de Pt ($[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$). Ces expériences ont permis de mettre en évidence une assimilation et une accumulation du Pt dans les racines, avec un facteur de bioaccumulation allant jusqu'à 2098 ; la translocation dans les pousses s'est avérée plus limitée, avec un facteur de bioaccumulation allant jusqu'à 42 (Verstraete et al., 1998). La répartition dans les différentes parties de la plante s'établit ainsi : racine > feuille > tige (Bonanno, 2011; Kolodziej et al., 2007; Leopold & Schuster, 2011; Messerschmidt et al., 1994; Ronchini et al., 2015). Les métaux traces toxiques bien connus (Cd, Cr, Pb, Hg) ont la même tendance d'accumulation dans les plantes (Peralta-Videa et al., 2009). Des effets biologiques néfastes ont été observés après une exposition aux PPGE. En général, ces effets sont une diminution du taux de germination des graines de plantes, du taux de croissance, de la production de biomasse et de l'activité de photosynthèse (Battke et al., 2008; Diehl & Gagnon, 2007; Farago & Parsons, 1994; Odjegba et al., 2007; Ronchini et al., 2015). Ils se sont produits pour une exposition hydroponique aux PPGE dans la gamme de concentration de $mg L^{-1}$, tandis que pour les métaux non essentiels tels que le Cd, le Cr et le Hg, les effets toxiques se sont produits pour une gamme de concentration inférieure ($< 0.1 mg L^{-1}$) (Das et al., 1997; Patra & Sharma, 2000; Shanker et al., 2005). Pour l'espèce *Arabidopsis thaliana L.*, cultivée en conditions hydroponiques, la photosynthèse semblait stimulée avec des concentrations de Pt(II) inférieures à $488 \mu g L^{-1}$, tandis que l'inhibition de la croissance et des lésions membranaires étaient observées avec des concentrations plus élevées, ce qui est typique du phénomène d'hormèse (Gawrońska et al., 2018). L'hormèse a aussi été observée avec des pois (*Pisum sativum*) traités avec une solution de Pd : le diamètre et le volume des racines augmentaient avec une concentration de Pd inférieure à $1 mg L^{-1}$, alors qu'ils diminuaient avec des concentrations plus élevées. Cette réponse biphasique à un facteur de stress est courante chez les plantes et a été observée avec différents métaux toxiques non essentiels tels que le Cd, le Cr, l'Al et le Hg (Calabrese & Blain, 2009; Poschenrieder et al., 2013). Au même titre que les métaux non essentiels, ces effets hormétiques observés avec les PPGE peuvent impliquer divers mécanismes adaptatifs, par exemple l'activation d'une réaction de défense générale dans la

plante avec les métaux agissant comme stimulateurs des défenses antioxydantes (Poschenrieder et al., 2013).

On ne dispose que de peu d'informations sur la toxicité des PPGE pour les animaux vivants dans les sols. Les effets de la PPGE sur le nématode *Caenorhabditis elegans* ont été étudiés (Schertzinger et al., 2017). La concentration effective médiane (CE_{50}) du Pt a été déterminée pour l'effet sur la reproduction, la fertilité et la croissance (CE_{50} 96h = $497 \mu\text{g L}^{-1}$ (milieu d'exposition) ; $726 \mu\text{g L}^{-1}$ et $808 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivement). La CE_{50} 96h pour Pd se situait entre 10 et $100 \mu\text{g L}^{-1}$ pour l'effet sur la reproduction, tandis qu'aucune tendance significative n'a été constatée pour son effet sur la fertilité et la croissance. Aucune CE_{50} n'a été déterminée pour le Rh, car aucun effet sur la croissance, la fertilité et la reproduction n'a été observé dans la plage de concentration de 100 à $10\,000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Schertzinger et al., 2017). Deux autres études sur les invertébrés vivant dans le sol (le collembole *Folsomia candida* et le ver du sol *Enchytraeus crypticus*) ont été réalisées à une durée d'exposition plus longue (28 jours) (Havelkova et al., 2014; Nemcova et al., 2012, 2013). Pour les deux espèces, Pd semblait avoir la CE_{50} la plus basse. Cette tendance est la même que pour les nématodes à temps d'exposition plus court (96 h).

En résumé, il est clairement établi que les plantes peuvent accumuler les PPGE, en particulier dans la partie racinaire. Cependant, les effets biologiques négatifs sur les plantes se produisent sur une plage de concentration de l'ordre du mg L^{-1} dans une solution d'exposition, ce qui est largement plus important que la concentration attendue dans la solution du sol. Par conséquent, il est peu probable que ces effets soient observés dans des conditions réelles de terrain. Étant donné que peu d'informations sont disponibles sur la toxicité des PPGE pour les animaux, et sur leur éventuel transfert dans la chaîne alimentaire et la santé humaine, des études supplémentaires devraient être menées.

2.3. Détermination des PPGE dans le sol

Cette revue se focalise sur les PPGE dans les sols. Seules les publications sur la détermination des PPGE dans les sols et les échantillons environnementaux solides tels que les poussières, les sédiments ou les boues d'épuration sont pris en compte dans cette section. Les méthodes les plus couramment utilisées sont présentées dans le Tableau 1-3, avec les informations analytiques disponibles. La détermination des PPGE reste un défi en raison de la complexité des matrices, des faibles concentrations de PPGE, des nombreux effets de matrice et des nombreuses interférences spectrales observées. Le processus analytique général pour la détermination des PPGE comprend : l'extraction de la matrice pour libérer les analytes en phase dissoute ; une éventuelle extraction post-digestion des PPGE pour éliminer les résidus chimiques de la matrice, cette étape pouvant être associée à une préconcentration ; et la détermination élémentaire par spectrométrie ou par des techniques électrochimiques. Ces étapes sont discutées par la suite.

2.3.1 Préparation d'échantillon

Extraction de l'analyte de la matrice. Comme c'est généralement le cas pour la détermination élémentaire, la déstructuration de la matrice est obtenue par digestion avec un mélange d'acide concentré. Bien que les mélanges d'acides diffèrent selon les études, les acides généralement utilisés sont l'acide nitrique (HNO_3), et soit l'acide chlorhydrique (HCl), soit l'acide perchlorique (HClO_4), et l'acide fluorhydrique (HF). Certains auteurs ont signalé que la digestion avec l'eau régale uniquement n'est pas suffisante pour recouvrer Pt et Pd des matrices siliceuses (Borisov et al., 1997; Köllensperger et al., 2000; Totland et al., 1995; Tsogas et al., 2008). Le procédé peut également comporter une étape d'évaporation pour éliminer HF et/ou les chlorures et éventuellement pour concentrer les analytes, et le volume final peut être ajusté avec une solution d'acide nitrique diluée. Une étape supplémentaire de digestion avec HNO_3 peut être effectuée et éventuellement répétée, afin d'augmenter le taux de libération des analytes en phase dissoute (Orecchio & Amorello, 2011; Wiseman et al., 2016). Cependant, ces digestions successives ne permettent pas toujours de digérer complètement la matrice, et donc de la dissoudre, une dissolution totale garantissant la récupération totale des analytes. En outre, ces étapes de digestion supplémentaires peuvent induire une perte d'analytes, une contamination des échantillons et prennent beaucoup de temps.

Une méthode spécifique de détermination des métaux nobles par pyroanalyse a également été rapportée (Mihaljevič et al., 2013; Morcelli et al., 2005; Wichmann et al., 2007; Zereini et al., 2007). La pyroanalyse au sulfure de nickel (NiS) est largement utilisée pour déterminer les PGE dans les échantillons environnementaux. Cette méthode permet non seulement de déstructurer la matrice, mais aussi d'extraire et de préconcentrer les métaux solubles dans le NiS (Wichmann et al., 2007; Zereini et al., 2007). L'inconvénient du prétraitement par pyroanalyse est la quantité élevée d'échantillon (10 à

50 g) nécessaire ainsi que la température élevée requise pour la procédure (1000 °C), avec une possible perte d'éléments par volatilisation.

Une autre stratégie d'extraction des analytes consiste à les extraire directement de la matrice solide par lixiviation séquentielle. Dans ce cas, l'objectif n'est pas d'obtenir la concentration totale en éléments, mais de déterminer les éléments liés aux fractions mobiles. Par exemple, dans l'étude de Van der Horst et al. (2018), une procédure d'extraction chimique séquentielle a été utilisée pour extraire les PPGE liés aux fractions de la matière organique, aux carbonates et aux oxydes de Fe-Mn.

Extraction post-digestion. Elle est réalisée avec un volume de digestion allant de 1 à 100 mL selon les publications (I. Jarvis et al., 1997; Kovacheva & Djingova, 2002; Wu et al., 2004). Deux méthodes sont souvent utilisées : l'échange ionique (cationique ou anionique) et l'extraction basée sur la co-précipitation avec Hg ou Te (Alsenz et al., 2009; Niskavaara & Kontas, 1990; Wiseman et al., 2016). La résine d'échange anionique est préférée à la résine cationique en raison du plus petit volume nécessaire pour éluer les PPGE (Kovacheva & Djingova, 2002). La co-précipitation avec Hg est plus efficace qu'avec Te, mais implique une étape d'évaporation du Hg, qui n'est pas sans risque pour la santé et l'environnement (Alsenz et al., 2009).

Préconcentration. Cette étape peut être réalisée pour remédier à la dilution résultant de la digestion, et/ou de l'extraction. Elle est également nécessaire lorsque la méthode de détection n'est pas suffisamment sensible (discutée ci-après). Par exemple, Wu et al. (2004) ont utilisé une résine chélatante YPA₄ (de type aminoisopropylmercaptan avec un support en polythioéther, contenant 24,89 % de S et 7,82 % de N), soit en mode batch, soit en mode colonne. La colonne semblait plus efficace car le volume de digestat ou d'extrait utilisé pouvait être ajusté, avec un facteur d'enrichissement allant jusqu'à 100 pour un volume de 100 mL.

Tableau 1-3 : Principaux critères analytiques, reportés ou calculés à partir des articles cités, pour la détermination des PPGE.

Abréviations: ETV: vaporisation électrothermale ; DPV : voltampérométrie à impulsion différentielle (Differential pulse voltammetry) ; DPAdSV : voltampérométrie inverse à impulsion différentielle (Differential pulse adsorptive stripping voltammetry) ; CRC : Cellule Collision/Reaction

nd : non indiqué dans la publication ; na : non applicable

Autres: dans le texte

Echantillon	Prétraitement			Instrument (introduction)	Autre information	LD en $\mu\text{g kg}^{-1}$ d'échantillon (masse sèche)			Répétabilité (CV en %)			Justesse (recouvrement en %)			Validation	Références
	Destruction matrice (volume final)	Extraction (volume digestion; volume élution)	Préconcentrat ion (facteur enrichissement)			Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh		
Poussières de route (3 g)	Digestion avec eau régale ($>40\text{ mL}$)	Dowex 1-X10 résine échangeuse d'anions (1; 42)	-	ICP-AES (2.5 mL/min injection continue)	-	15	15	-	1.5	0.8	-	98.3	97.2	-	MRC: JSd-2	Kovacheva & Djingova (2002)
Sol (0.25 g)	Digestion avec HNO_3/HCl 1:3 (8 mL)	Dowex AG50W-X8 résine échangeuse de cations (-; 10)	-	Q-ICP-MS	In, Ir standards internes	0.1	0.5	0.1	9	6	12	100	98	102	MRC: BCR- 723	Whiteley & Murray (2003)

Echantillon	Prétraitement			Instrument (introduction)	Autre information	LD en $\mu\text{g kg}^{-1}$ d'échantillon (masse sèche)			Répétabilité (CV en %)			Justesse (recouvrement en %)			Validation	Références
	Destruction matrice (volume final)	Extraction (volume digestion; volume élution)	Préconcentrat ion (facteur enrichissement)			Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh		
Boue d'épuration (1.5 g)	Digestion avec $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/$ HF 4 : 2 : 1 (10 mL)	YPA ₄ résine chélatante (100; -)	1 mL de solution préparé avec la résine (100)	ETV- ICP-AES (10 μL injecté)	-	0.145	0.40	-	3.7	5.6	-	101.4	99.1	-	MRC: NIST SRM 2557	Wu et al. (2004)
Sol (50 g)	Pyroanalyse au sulfure de nickel (5)			GF-AAS	-	1.0	0.5	0.7	nd	nd	nd	90-95	90-95	90-95	nd	Zereini et al. (2007)
Sol et particule en suspension dans l'air (50 g)	Pyroanalyse au sulfure de nickel (5)			Q-ICP-MS	In standard interne H_2 CRC	0.03	0.06	0.04	nd	nd	nd	> 90	> 90	> 90	Échantillons dopés	Wichmann et al. (2007)
Sol (5g)	Pyroanalyse au sulfure de nickel -			Q-ICP-MS	-	0.1	0.15	0.01	8	1	5	91	101	98	MRC: GBW07294	Pan et al. (2009)

Echantillon	Prétraitement			Instrument (introduction)	Autre information	LD en $\mu\text{g kg}^{-1}$ d'échantillon (masse sèche)			Répétabilité (CV en %)			Justesse (recouvrement en %)			Validation	Références
	Destruction matrice (volume final)	Extraction (volume digestion; volume élution)	Préconcentrat ion (facteur enrichissement)			Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh		
Sol (10 g)	Pyroanalyse au sulfure de nickel -			Q-ICP-MS	In, Tl standards internes	0.65	0.45	0.08	2.8	2.5	14	95.5	98.9	93.5	MRC: WMG-1	Mihaljevič et al. (2013)
Sol (10-15 g)	Pyroanalyse au sulfure de nickel -			HR-ICP-MS	-	0.7	0.1	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Morcelli et al. (2005)
Sol (-)	Calcination 600°C ; HNO ₃ /HCl 1:3 (15 mL)	coprécipitation avec SnCl ₂ / Hg (5; 4)	-	GF-AAS	-	0.5	0.2	-	1	2	-	99	99	-	MRC: SARM-7	Niskavaara et al. (2004)
Sol et Poussières de route (0.1 g)	Digestion avec HNO ₃ /HCl 6:2 (10 mL)	coprécipitation avec SnCl ₂ / Te (Pt, Rh) or Hg (Pd), (3; 10)	-	Q-ICP-MS	quantification par dilution isotopique	0.75	0.44	0.9	6	65	10	108	144	125	MRC: BCR- 723	Wiseman et al., (2016)

Echantillon	Prétraitement			Instrument (introduction)	Autre information	LD en $\mu\text{g kg}^{-1}$ d'échantillon (masse sèche)			Répétabilité (CV en %)			Justesse (recouvrement en %)			Validation	Références
	Destruction matrice (volume final)	Extraction (volume digestion; volume élution)	Préconcentrat ion (facteur enrichissement)			Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh		
Poussières de route (0.1 g)	Digestion avec $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}$ 1:3:1 (5 mL)	-	-	HR-ICP-MS	Haute resolution	0.4	0.5	0.1	6	13	9	100	114	87	MRC: WPR- 1	Köllensperger et al. (2000)
Poussières de route et sédiment (0.25 g)	Digestion avec HNO_3/HCl 1:3 (8 mL)	-	-	HR-ICP-MS	Basse resolution	0.00 8	0.2	0.004	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Rauch et al. (2000)
Poussières de route et sédiment (0.25 g)	Digestion avec HNO_3/HCl 1:3 (8 mL)	-	-	HR-ICP-MS	Haute Resolution	0.15	0.3	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Rauch et al. (2000)
Sol (0.5 g)	Digestion avec HNO_3/HCl 1:3 (10 mL)	-	-	DPV	Digestat analysée dans H_2SO_4 dilué	0.3	-	-	< 5	-	-	nd	-	-	solutions standard	Orecchio & Amorello (2011)

Echantillon	Prétraitement			Instrument (introduction)	Autre information	LD en $\mu\text{g kg}^{-1}$ d'échantillon (masse sèche)			Répétabilité (CV en %)			Justesse (recouvrement en %)			Validation	Références
	Destruction matrice <i>(volume final)</i>	Extraction <i>(volume digestion; volume élution)</i>	Préconcentrat ion <i>(facteur enrichissement)</i>			Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh		
Sol et Poussières de route (6.25 g)	Extraction séquentielle en 3 étapes <i>(- ; 100, 100 and 70 mL)</i>			ICP-MS	He CRC	0.03	0.03	0.01	1.12	1.58	1.37	na	na	na	solutions standard	van der Horst et al. (2018)
				DPA _{ADSV}	-	0.000 6	0.0007	0.0020	1.18	1.44	0.93	na	na	na	solutions standard	van der Horst et al. (2018)

2.3.2 Détermination élémentaire

Différentes méthodes analytiques, principalement la spectrométrie élémentaire mais aussi l'électrochimie, ont été utilisées pour déterminer les PPGE dans la gamme de concentration (sub) $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Tableau 1-3). Plusieurs aspects analytiques de ces méthodes sont examinés : processus de vaporisation, sensibilité, précision et interférences.

Vaporisation. Lorsque la spectrométrie atomique sans source de plasma inductif (ICP) est utilisée, une attention particulière doit être accordée au processus de vaporisation de l'échantillon. Certaines méthodes utilisent la vaporisation électrothermique (ETV) dans un four en graphite. Cependant, ce procédé, réalisé à une température relativement basse (environ 2200-2600 °C) par rapport au plasma, peut induire la formation de composés réfractaires tels que les carbures, et des effets de mémoire dus à la matrice. Pour surmonter ces problèmes, la matrice peut être "neutralisée" ou éliminée. Ainsi, dans les travaux de Wu et al. (2004), la résine chélatante YPA₄ a été utilisée pour la préconcentration (cf. 2.3.1) et aussi comme modificateur chimique pour prévenir les effets de matrice. Dans ces conditions, la vaporisation était quantitative à une température de 1900 °C. Dans l'étude de Zereini et al. (2007) comme dans l'étude précédente citée, le four à graphite et la vaporisation électrothermique ont également été utilisés. Les PPGE ont été simultanément extraits de la matrice et concentrés par pyroanalyse au NiS. Dans ces conditions, les températures habituelles de 2200 °C à 2350 °C se sont avérées suffisantes pour obtenir une vaporisation quantitative. L'utilisation de la spectrométrie atomique avec une source ICP permet de surmonter ces difficultés.

Sensibilité. La spectrométrie d'absorption atomique à four à graphite (GF-AAS), bien qu'elle soit une technique plus ancienne que l'ICP, fournit de faibles limites de détection (LD) (0,4 - 0,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour Pt, 0,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour Pd et 0,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour Rh). Avec la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES), les LD obtenues sont les plus élevées par rapport aux différentes techniques présentées (Tableau 1-3). Par exemple, dans une étude utilisant l'ICP-AES, les LD rapportées étaient de 15 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour Pt et Pd sans préconcentration (Kovacheva & Djingova, 2002). Cela est insuffisant pour déterminer les concentrations de fond des PPGE dans les sols. Une valeur de LD suffisamment basse pourrait être obtenue avec une étape de préconcentration et l'introduction de l'ETV, 0,15-0,40 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour le Pt et le Pd (Wu et al., 2004). La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) est la technique la plus utilisée en raison de sa sensibilité (tableau 3). En particulier, une LD très faible, inférieure à la plage des $\mu\text{g kg}^{-1}$, peut être obtenue avec un ICP-MS à haute résolution (HR-ICP-MS) (Köllensperger et al., 2000). Avec un quadripôle-ICP-MS (Q-ICP-MS), la LD varie entre 0,03 - 0,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour Pt, 0,06 - 0,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour Pd et 0,04 - 0,9 pour Rh $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Tableau 1-3). De très basses LD, dans la plage ng kg^{-1} , ont été obtenues dans une étude récente utilisant la voltampérométrie inverse (van der Horst et al., 2018), montrant que les techniques de voltampérométrie sont appropriées pour la détermination des PPGE.

Précision. Très peu d'études fournissent des informations complètes sur la précision analytique. La répétabilité (exprimée sous forme de coefficient de variation, CV) et la justesse (sous forme de recouvrement) sont indiquées dans le Tableau 1-3. En général, le recouvrement est évalué en utilisant des solutions étalons, des échantillons dopés ou des matériaux de référence certifiés. Cette problématique est spécifiquement abordée ci-dessous. Le CV est compris entre 1 et 9 % pour le Pt, 1 et 13 % pour le Pd, et 5 et 14 % pour le Rh. Le recouvrement se situe généralement entre 90 et 101 % environ pour les 3 PPGE. La comparaison de ces valeurs est essentielle, en raison du nombre limité d'études et de la variété des protocoles d'analyse et de validation utilisés. En outre, certaines valeurs de CV et de recouvrement signalées ont été surestimées, notamment pour le Pd, probablement en raison de difficultés dans la préparation des échantillons ou d'interférences sévères (Wiseman et al., 2016). Cela illustre les difficultés de la détermination du PPGE. Le choix du processus d'étalonnage est également important en ce qui concerne la précision. L'étalonnage externe apparaît comme la procédure habituellement utilisée. Köllensperger et al. (2000) ont déterminé Pt par étalonnage externe et dilution isotopique et ont trouvé une répétabilité similaire (CV ~6 %). Certaines études ont fait état de l'utilisation d'étalons internes (In, Ir, Tl) (Mihaljevič et al., 2013; Wichmann et al., 2007). Cependant, d'après les études du Tableau 1-3, aucun auteur ne s'est intéressé à l'effet de l'utilisation d'un étalon interne sur la précision. Tout cela met en évidence l'absence d'études analytiques.

Interférences. Les PPGE sont généralement présents à l'état d'ultratraces dans la matrice, qui contient des concentrations largement supérieures de Si, S, Zn, P, Fe, Ca, Pb, Co, Cu, Ni et Al sous forme de sels de chlorure ou de nitrate. Cela peut provoquer des interférences. Afin de réduire ces interférences, les PPGE peuvent être extraits pour simplifier la matrice, comme indiqué ci-dessus. Cependant, des interférences peuvent toujours subsister. Par exemple, l'absorption atomique de Pd (longueur d'onde de 247,642 nm) en GF-AAS souffre d'une interférence spectrale avec Pb (longueur d'onde de 247,638 nm) (Brzezicka & Szmyd, 1999); cette interférence pourrait être éliminée en augmentant la température de pyrolyse du four à graphite pour assurer la volatilisation de Pb avant l'atomisation de Pd. Une autre longueur d'onde sensible du Pd (244,791 nm) aurait pu convenir, mais elle présente une plage de linéarité plus étroite et interfère également avec Pb (247,638 nm) (Brzezicka & Szmyd, 1999; Frigge & Jackwerth, 1992). La détermination des PPGE par ICP-AES est soumise à plusieurs interférences spectrales mentionnées dans la Figure 1-4. Certaines de ces espèces interférentes sont des éléments majeurs dans les sols (Al, Fe, Mn). Le choix de la longueur d'onde de détection est donc crucial. J. Kim et al. (2018) ont étudié de manière approfondie les effets des espèces interférentes (y compris Al et Fe) sur six longueurs d'onde de PPGE. Ils ont conclu que la longueur d'onde la plus adéquate était 265,95 nm pour Pt, 340,46 nm pour Pd et 343,49 nm pour Rh (J. Kim et al., 2018).

Tableau 1-4 : Sélection des longueurs d'onde de Pt, Pd et Rh pour la détection par ICP-AES (les plus sensibles) et leurs éventuelles interférences citées dans la littérature (Kovacheva & Djingova, 2002; Ojeda & Rojas, 2007; Petrova et al., 2010).

Élément	Longueurs d'onde (nm)	Interférences et longueurs d'onde associées (nm)	
Pt	214.42	Ir	214.42
		Cd	214.43
		Fe	214.44
		Al	214.54
		Ni	214.78
Pt	265.95	Mn	265.92
		Fe	265.92
		Ni	265.95
Pd	340.46	Fe	340.44
		V	340.44
		Zr	340.48
		Ti	340.50
		W	340.53
Pd	363.47	Th	363.42
		Fe	363.43
		Ce	363.43
Rh	233.48	Al	233.42
		Fe	233.48
Rh	343.49	V	343.54
		Al	343.94

Des interférences se produisent également en Q-ICP-MS. Les interférences mono- et polyatomiques connues pour les PPGE sont indiquées dans le Tableau 1-5. Les interférences sont produites en présence d'éléments fréquemment trouvés dans les échantillons environnementaux (Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, etc.). Selon la littérature, les trois isotopes les plus abondants du Pt (^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{196}Pt) semblent être principalement interférés par les espèces HfO. Afin de remédier à ces interférences, des corrections mathématiques sont utilisées, en supposant la seule existence d'interférences HfO (Kan & Tanner, 2004; Niemelä et al., 2004). ^{106}Pd est l'isotope du Pd le plus abondant, mais ^{105}Pd est plus souvent sélectionné car il ne présente pas d'interférence monoatomique. Cependant, en raison du rapport d'abondance entre l'isotope du Pd et ses interférences polyatomiques, il reste difficile de corriger mathématiquement les signaux de Pd. Rh n'a qu'un seul isotope, il n'est donc pas possible d'en sélectionner un autre pour surmonter les interférences. Dans ce cas, la correction mathématique reste fiable (Niemelä et al., 2004). Il est à noter que, quel que soit le PPGE considéré, une correction mathématique nécessite une connaissance exhaustive de la composition élémentaire de l'échantillon analysé, ce qui peut être difficile à obtenir. L'utilisation de la HR-ICP-MS peut être une alternative pour surmonter les interférences. La HR-ICP-MS semble particulièrement efficace pour éliminer les interférences lors de la détermination du Pt. La détermination du Pd semble plus critique car la résolution de masse ne semble pas suffisante et les interférences subsistent. Pour Rh, la plupart des interférences peuvent être éliminées, à l'exception de SrO^+ ; cela peut être un problème lorsque la concentration de Rh est faible (Köllensperger et al., 2000; Rauch et al., 2000). Une autre solution pour éviter les interférences consiste à utiliser une cellule de collision/réaction (CRC) au sein du Q-ICP-MS. La CRC peut minimiser et même éliminer les interférences, mais la répétabilité peut être affectée (Alsenz et al., 2009; Kan & Tanner, 2004; Satyanarayanan et al., 2011; Spada et al., 2012; Wiseman et al., 2016). Malgré cette possibilité, seules quelques études ont utilisé la CRC. Cette dernière a toujours été combinée à une étape de prétraitement comme décrite ci-dessus, pour éliminer une partie de la matrice et ainsi réduire les causes possibles d'interférences. Des études réalisées avec des solutions étalons ont montré que la CRC avec He, O_2 ou NH_3 comme gaz de collision/réaction est efficace pour minimiser les interférences (Alsenz et al., 2009; Moldovan et al., 2006; Simpson et al., 2001). Utilisé comme gaz de collision (non réactif), He a réduit l'énergie cinétique des ions polyatomiques par collision, ce qui a permis à moins d'espèces interférentes de pénétrer dans le quadripôle. He s'est avéré efficace pour réduire les interférences basées sur Ar (Moldovan et al., 2006). O_2 agit comme un gaz de réaction pour oxyder les espèces interférentes, ce qui donne des espèces ayant une masse plus élevée que l'élément d'intérêt. Par exemple, l'interférence HfO sur Pt formera du HfO_3 en présence de O_2 (Simpson et al., 2001). NH_3 est également un gaz de réaction basé sur le transfert d'électrons des espèces interférentes aux molécules de NH_3 . Utilisé seul ou dilué dans He, il s'est avéré très efficace pour minimiser l'interférence $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ sur ^{105}Pd (Moldovan et al., 2006).

Tableau 1-5 : Abondance des isotopes des PPGE et leurs possibles interférences en ICP-MS (Köllensperger et al., 2000; Rauch et al., 2000). Les interférences isobariques sont en gras. Les abondances faibles ne sont pas mentionnées (<5%).

Isotope	Abondance (%)	Ions interférents
^{194}Pt	32.90	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{195}Pt	33.80	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{196}Pt	25.80	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{198}Pt	7.20	^{198}Hg ; $^{182}\text{W}^{16}\text{O}$
^{104}Pd	11.14	$^{208}\text{Pb}^{2+}$; $^{63}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$; $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$; ^{104}Ru
^{105}Pd	22.33	$^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$; $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$; $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}$
^{106}Pd	27.33	^{106}Cd ; $^{66}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$; $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$
^{108}Pd	26.46	^{108}Cd ; $^{68}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$; $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$; $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$
^{110}Pd	11.72	^{110}Cd ; $^{70}\text{Ge}^{40}\text{Ar}$; $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}$; $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}$
^{103}Rh	100.00	$^{206}\text{Pb}^{2+}$; $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$; $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$; $^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$

La voltampérométrie souffre également d'interférences potentielles pour Pt (avec Cd, Co, Fe, Zn), Pd (avec Cd, Co Cu, Fe), et Rh (avec Cd, Co, Fe, Ni) (Locatelli, 2006; van der Horst et al., 2018). Toutefois, aucune étude n'a fait état d'interférence avec ces éléments (Orecchio & Amorello, 2011; van der Horst et al., 2018).

2.3.3 *Matériaux de référence certifiés*

Les matériaux de référence certifiés (MRC) sont essentiels pour la validation des procédures analytiques. Malheureusement, il n'existe pas de MRC pour les sols, les végétaux et l'eau avec tous les PPGE (Jochum et al., 2005). Il existe des MRC pour les roches géologiques tel que le WMG-1 (Balaram et al., 2013; Mihaljevič et al., 2013). Cependant, il existe un nombre limité de MRC avec des concentrations certifiées en PGE pour les échantillons environnementaux. Un sédiment, le JSd-2, a été utilisé comme matériau de référence dans quelques études (Almécija et al., 2016; Cobelo-García et al., 2011; Djingova, Heidenreich, et al., 2003; Tsogas et al., 2008). Il s'agit d'un sédiment fluvial provenant du service géologique du Japon, avec des valeurs préférentielles pour Pt et Pd. Le seul MRC disponible avec des concentrations certifiées en Pt, Pd et Rh est la poussière de route BCR-723 fournie par le centre commun de recherche de l'Union européenne (Zischka et al., 2002). L'utilisation de ce sédiment est préférable aux roches, car il s'agit d'une matrice environnementale. Cependant, les procédures d'extraction des PPGE de la matrice sont contraignantes, complexes et longues afin de récupérer quantitativement les PPGE (Cobelo-García et al., 2011; Tsogas et al., 2008). Sutherland (2007a) a examiné les valeurs de BCR-723 déterminées dans des études et publiées dans la littérature : aucune différence statistique n'a été trouvée avec les valeurs certifiées. Cependant, le même auteur a réexaminé l'ensemble de données utilisé pour certifier les concentrations de PPGE et a trouvé des différences significatives dans les concentrations de Pt et Pd fournies par les laboratoires. Ces différences semblent provenir en partie des méthodes de quantification utilisées avec l'ICP-MS, à savoir la dilution isotopique ou l'étalonnage externe. En outre, pour Pd uniquement, la distribution statistique de ses concentrations a montré deux populations. Tout ceci reflète la difficulté de la traçabilité et du contrôle de qualité dans l'analyse des PPGE (Sutherland, 2007b). C'est pourquoi l'auteur conseille de considérer la valeur du Pd comme indicative.

En l'absence de MRC, la validation peut être obtenue en utilisant au moins deux méthodes différentes et en vérifiant la concordance entre les résultats. Certains auteurs ont utilisé des échantillons dopés avec une solution étalon de PPGE (Hooda et al., 2007; Wichmann et al., 2007); mais cela n'est pas recommandé pour les échantillons solides, car l'efficacité de la digestion ne peut être vérifiée.

En résumé, la détermination des PPGE dans les matrices environnementales reste un défi en raison de la faible plage de concentration et des nombreuses interférences survenant lors de la détection. Compte tenu des développements analytiques les plus récents, l'ICP-MS semble capable d'atteindre la sensibilité requise et de surmonter les interférences en utilisant diverses stratégies. Le faible nombre de matériaux certifiés avec les PPGE rend la traçabilité et le contrôle de la qualité des analyses plus difficiles que pour la plupart des autres métaux traces étudiés. Un effort doit donc être fait pour préparer de nouveaux matériaux certifiés en PPGE avec différentes matrices environnementales (sol, sédiment, eau...).

2.4. Conclusion

Les éléments du groupe du platine sont utilisés et diffusés dans l'environnement principalement par les catalyseurs des pots d'échappement des automobiles. Par conséquent, leurs concentrations dans l'environnement ont considérablement augmenté au cours des dernières décennies. Cependant, si la principale source de contamination des sols provient de l'utilisation des pots catalytiques automobiles, les activités minières et industrielles sont également des sources importantes. Il a été établi que dans le sol, les PPGE subissent des transformations et peuvent être convertis en formes biodisponibles. Les risques posés par la présence de PPGE dans l'environnement sont donc réels et les discussions sur la toxicité potentielle des PPGE émis pour les organismes vivants sont en cours. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur le sol, car c'est l'un des milieux environnementaux les plus exposés aux dépôts de PPGE résultant des émissions. Dans les zones urbaines, la contamination et l'accumulation sont bien documentées pour de nombreuses villes. Cependant, les informations sur la contamination des sols des zones rurales et des grandes surfaces sont très rares. La réglementation sur les gaz d'échappement des automobiles devrait être plus sévère au fil des ans. Par conséquent, avec l'utilisation accrue de catalyseurs à base de PPGE, les préoccupations relatives à la contamination mondiale devraient également augmenter. Dans cette perspective, des études supplémentaires devraient être menées pour examiner la contamination des grandes surfaces, déterminer la distribution spatiale et évaluer les stocks de PPGE, ce qui permettrait de déterminer le taux de dépôt et les flux mondiaux. La détermination analytique des PPGE reste un défi. Par conséquent, seul un petit nombre d'études sont consacrées à ces éléments. Avec les développements les plus récents en spectrométrie de masse, on peut s'attendre à ce que les problèmes analytiques soient résolus et permettent d'évaluer la contamination par les PPGE de manière plus fiable.

Références

- Almécija, C., Cobelo-García, A., & Santos-Echeandía, J. (2016). Improvement of the ultra-trace voltammetric determination of Rh in environmental samples using signal transformation. *Talanta*, *146*, 737-743. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.032>
- Alsenz, H., Zereini, F., Wiseman, C. L. S., & Püttmann, W. (2009). Analysis of palladium concentrations in airborne particulate matter with reductive co-precipitation, He collision gas, and ID-ICP-Q-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *395*(6), 1919-1927. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3143-8>
- Alt, F., Eschnauer, H. R., Mergler, B., Messerschmidt, J., & Tölg, G. (1997). A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, *357*(8), 1013-1019. <https://doi.org/10.1007/s002160050296>
- Artelt, S., Kock, H., König, H. P., Levsen, K., & Rosner, G. (1999). Engine dynamometer experiments : Platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmospheric Environment*, *33*(21), 3559-3567. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00109-0)
- Ayrault, S., Li, C., & Gaudry, A. (2006). Biomonitoring of Pt and Pd with Mosses. In F. Zereini & F. Alt (Éds.), *Palladium Emissions in the Environment : Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects* (p. 525-536). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-29220-9_34
- 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*, *65*(24), 4453-4466. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00752-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00752-9)
- Balaram, V., Singh, S. P., Satyanarayanan, M., & Anjiah, K. V. (2013). Platinum group elements geochemistry of ultramafic and associated rocks from Pindar in Madawara Igneous Complex, Bundelkhand massif, central India. *Journal of Earth System Science*, *122*(1), 79-91. <https://doi.org/10.1007/s12040-012-0260-0>
- Barbante, C., Veyssyere, A., Ferrari, C., Van De Velde, K., Morel, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Scarponi, G., & Boutron, C. (2001). Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. *Environmental science & technology*, *35*(5), 835-839. <https://doi.org/10.1021/es000146y>
- Battke, F., Leopold, K., Maier, M., Schmidhalter, U., & Schuster, M. (2008). Palladium exposure of barley : Uptake and effects. *Plant Biology*, *10*(2), 272-276. <https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2007.00017.x>
- Birke, M., Rauch, U., Stummeyer, J., Lorenz, H., & Keilert, B. (2018). A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013. *Journal of Geochemical Exploration*, *187*, 72-96. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.005>
- Bonanno, G. (2011). Trace element accumulation and distribution in the organs of Phragmites australis (common reed) and biomonitoring applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *74*(4), 1057-1064. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.01.018>
- Borisov, O. V., Coleman, D. M., Oudsema, K. A., & Carter Iii, R. O. (1997). Determination of Platinum, Palladium, Rhodium and Titanium in Automotive Catalytic Converters Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Liquid Nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *12*(2), 239-246. <https://doi.org/10.1039/A605159F>
- Brzezicka, M., & Szymd, E. (1999). Investigation of the influence of interfering elements on the determination of palladium in copper ores by graphite furnace atomic absorption spectrometry | This paper was published in the Special Issue of the Third European Furnace Symposium, Prague, Czech Republic, June 1998.1. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *54*(5), 883-889. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00034-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00034-8)
- Cairns, W. R. L., De Boni, A., Cozzi, G., Asti, M., Merlone Borla, E., Parussa, F., Moretto, E., Cescon, P., Boutron, C., Gabrieli, J., & Barbante, C. (2011). The use of cation exchange matrix separation coupled with ICP-MS to directly determine platinum group element (PGE) and other trace element emissions from passenger cars equipped with diesel particulate filters (DPF). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *399*(8), 2731-2740. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4596-5>
- Calabrese, E. J., & Blain, R. B. (2009). Hormesis and plant biology. *Environmental Pollution*, *157*(1), 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.07.028>
- Cesaro, A., Marra, A., Kuchta, K., Belgiorno, V., & Van Hullebusch, E. D. (2018). WEEE management in a circular economy perspective : An overview. *Global NEST Journal*, *20*(4), 743-750. <https://doi.org/10.30955/gnj.002623>

- Chen, C., Sedwick, P. N., & Sharma, M. (2009). Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(19), 7724-7728. <https://doi.org/10.1073/pnas.0811803106>
- Chyi, L. L. (1982). The distribution of gold and platinum in bituminous coal. *Economic Geology*, 77(6), 1592-1597. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.6.1592>
- Cicchella, D., De Vivo, B., & Lima, A. (2003). Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy : Possible effects of catalytic exhausts. *Science of The Total Environment*, 308(1-3), 121-131. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00632-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00632-0)
- Cicchella, D., Fedele, L., De Vivo, B., Albanese, S., & Lima, A. (2008). Platinum group element distribution in the soils from urban areas of the Campania region (Italy). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8(1), 31-40. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-149>
- Cinti, D., Angelone, M., Masi, U., & Cremisini, C. (2002). Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latium (Italy) : Significance for pollution by automobile catalytic converter. *Science of The Total Environment*, 293(1), 47-57. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01137-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01137-8)
- Cobelo-García, A. (2013). Kinetic effects on the interactions of Rh(III) with humic acids as determined using size-exclusion chromatography (SEC). *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2330-2339. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1113-8>
- Cobelo-García, A., Neira, P., Mil-Homens, M., & Caetano, M. (2011). Evaluation of the contamination of platinum in estuarine and coastal sediments (Tagus Estuary and Prodelta, Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 62(3), 646-650. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.12.018>
- 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*, 8(1), 91-101. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-151>
- Cowley, A., & Woodward, B. (2011). A Healthy Future : Platinum in Medical Applications. *Platinum Metals Review*, 55(2), 98-107. <https://doi.org/10.1595/147106711X566816>
- Cucchiella, F., D'Adamo, I., Lenny Koh, S. C., & Rosa, P. (2015). Recycling of WEEEs : An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 263-272. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010>
- Das, P., Samantaray, S., & Rout, G. R. (1997). Studies on cadmium toxicity in plants : A review. *Environmental Pollution*, 98(1), 29-36. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00110-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00110-3)
- Diehl, D. B., & Gagnon, Z. E. (2007). Interactions between Essential Nutrients with Platinum Group Metals in Submerged Aquatic and Emergent Plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184(1), 255-267. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9414-0>
- Dikikh, J., Eckhardt, D., Berner, Z., & Stüben, D. (2007). Sorption behaviour of Pt, Pd, and Rh on different soil components : Results of an experimental study. In G. M. Morrison & S. Rauch (Éds.), *Highway and Urban Environment* (p. 283-294). Springer.
- 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*, 489(2), 245-251. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00716-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00716-5)
- Djingova, R., Kovacheva, P., Wagner, G., & Markert, B. (2003). Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Science of The Total Environment*, 308(1), 235-246. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00677-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00677-0)
- Dongarrá, G., Varrica, D., & Sabatino, G. (2003). Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy). *Applied Geochemistry*, 18(1), 109-116. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00051-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00051-3)
- Ely, J. C., Neal, C. R., Kulpa, C. F., Schneegurt, M. A., Seidler, J. A., & Jain, J. C. (2001). Implications of Platinum-Group Element Accumulation along U.S. Roads from Catalytic-Converter Attrition. *Environmental Science & Technology*, 35(19), 3816-3822. <https://doi.org/10.1021/es001989s>
- Farago, M. E., Kavanagh, P., Blanks, R., Kelly, J., Kazantzis, G., Thornton, I., Simpson, P. R., Cook, J. M., Parry, S., & Hall, G. M. (1996). Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 354(5), 660-663. <https://doi.org/10.1007/s0021663540660>
- Farago, M. E., & Parsons, P. J. (1994). The effects of various platinum metal species on the water plant *Eichhornia crassipes* (MART.) Solms. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 6(1), 1-12. <https://doi.org/10.1080/09542299.1994.11083218>
- Finkelman, R. B., & Aruscavage, P. J. (1981). Concentration of some platinum-group metals in coal. *International Journal of Coal Geology*, 1(2), 95-99. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(81\)90006-9](https://doi.org/10.1016/0166-5162(81)90006-9)

- Fletcher, W. (1988). Preliminary investigation of platinum content of soils and sediments, southern British Columbia (82E/9, 92H/7. 10, 92I14). *Geological Fieldwork*, 1989-1.
- Frigge, Ch., & Jackwerth, E. (1992). Spectral interferences in the determination of traces of Pd in the presence of lead by atomic absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 47(6), 787-791. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(92\)80073-P](https://doi.org/10.1016/0584-8547(92)80073-P)
- Gandhi, H. S., Graham, G. W., & McCabe, R. W. (2003). Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis*, 216(1-2), 433-442. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00067-2)
- Gawrońska, H., Przybysz, A., Szalacha, E., Pawlak, K., Brama, K., Mischczak, A., Stankiewicz-Kosyl, M., & Gawroński, S. W. (2018). Platinum uptake, distribution and toxicity in Arabidopsis thaliana L. plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147(Supplement C), 982-989. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.065>
- Gramatyka, P., Nowosielski, R., & Sakiewicz, P. (2007). Recycling of waste electrical and electronic equipment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 20, 5.
- Gregurek, D., Melcher, F., Niskavaara, H., Pavlov, V. A., Reimann, C., & Stumpf, E. F. (1999). Platinum-group elements (Rh, Pt, Pd) and Au distribution in snow samples from the Kola Peninsula, NW Russia. *Atmospheric Environment*, 33(20), 3281-3290. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00434-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00434-8)
- Hartwig, M. M. (1985). *Platinum/silver vanadate catalyzed diesel exhaust particulate filter* (United States Patent and Trademark Office Patent N° U.S. Patent 4510265). <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1&Sect3=HITOFF&p=1&u=/netacgi/PTO/search-bool.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&RefSrch=y&es&Query=PN/4510265>
- Havelkova, B., Kovacova, V., Bednarova, I., Pikula, J., & Beklova, M. (2014). Impact of platinum group elements on the soil invertebrate Enchytraeus crypticus. *Neuroendocrinology Letters*, 35(2), 43-50.
- Hooda, P., Miller, A., & Edwards, A. (2008). The plant availability of auto-cast platinum group elements. *Environmental geochemistry and health*, 30, 135-139. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9134-4>
- Hooda, P. S., Miller, A., & Edwards, A. C. (2007). The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Science of The Total Environment*, 384(1-3), 384-392. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.05.040>
- Hu, S., Herner, J. D., Shafer, M., Robertson, W., Schauer, J. J., Dwyer, H., Collins, J., Huai, T., & Ayala, A. (2009). Metals emitted from heavy-duty diesel vehicles equipped with advanced PM and NOX emission controls. *Atmospheric Environment*, 43(18), 2950-2959. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.052>
- Jackson, M. T., Prichard, H. M., & Sampson, J. (2010). Platinum-group elements in sewage sludge and incinerator ash in the United Kingdom: Assessment of PGE sources and mobility in cities. *Science of The Total Environment*, 408(6), 1276-1285. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.014>
- Jarvis, I., Totland, M. M., & Jarvis, K. E. (1997). Assessment of Dowex 1-X8-based Anion-exchange Procedures for the Separation and Determination of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium, Platinum and Gold in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analyst*, 122(1), 19-26. <https://doi.org/10.1039/A606169I>
- 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 & Technology*, 35(6), 1031-1036. <https://doi.org/10.1021/es0001512>
- Jean-Soro, L., Oleron-Hamdous, A., Béchet, B., & Legret, M. (2013). Evaluation of platinum distribution between different soil components. *Journal of Soils and Sediments*, 13(3), 569-574. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0491-3>
- Jochum, K. P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel, E., Stoll, B., & Hofmann, A. W. (2005). GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3), 333-338. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2005.tb00904.x>
- Johnson Matthey. (2017a). *Market data tables*. Johnson Matthey Precious Metals Management. <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/market-data-tables>
- Johnson Matthey. (2017b). *PGM Market Report May 2017*. Johnson Matthey PLC. <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-reports>
- 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*, 405(1), 239-245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.044>

- 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*, *19*(5), 639. <https://doi.org/10.1039/b312996a>
- Kim, J., Anawati, J., & Azimi, G. (2018). Matrix complexity effect on platinum group metals analysis using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *33*(8), 1310-1321. <https://doi.org/10.1039/C8JA00158H>
- Köllensperger, G., Hann, S., & Stingeder, G. (2000). Determination of Rh, Pd and Pt in environmental silica containing matrices : Capabilities and limitations of ICP-SFMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *15*(12), 1553-1557. <https://doi.org/10.1039/B006695H>
- Kolodziej, M., Baranowska, I., & Matyja, A. (2007). Determination of Platinum in Plant Samples by Voltammetric Analysis. *Electroanalysis*, *19*(15), 1585-1589. <https://doi.org/10.1002/elan.200703876>
- Koshcheeva, I. Ya., Kubrakova, I. V., Korsakova, N. V., & Tyutyunnik, O. A. (2016). Solubility and migration ability of rhodium in natural conditions : Model experimental data. *Geochemistry International*, *54*(7), 624-632. <https://doi.org/10.1134/S0016702916050049>
- 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*, *464*(1), 7-13. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00428-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00428-2)
- Kovalevskii, A. L. (2001). Biogeochemical prospecting for platinum group metals in eastern Siberia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, *1*(2), 143-146. <https://doi.org/10.1144/geochem.1.2.143>
- Kulizhskiy, S. P., Loiko, S. V., Morgalev, Y. N., Istigechev, G. I., Rodikova, A. V., & Maron, T. A. (2017). Investigation of Platinum and Nickel Nanoparticles Migration and Accumulation in Soils within the Southeastern Part of West Siberia. *Nano Hybrids and Composites*, *13*, 115-122. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/NHC.13.115>
- 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*, *225*(1), 155-165. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00341-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00341-6)
- Lacarde, E., Saby, N. P. A., Martin, M. P., Marchant, B. P., Boulonne, L., Meersmans, J., Jolivet, C., Bispo, A., & Arrouays, D. (2012). Mapping soil Pb stocks and availability in mainland France combining regression trees with robust geostatistics. *Geoderma*, *170*, 359-368. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.11.014>
- Ladonin, D. V. (2018). Platinum-Group Elements in Soils and Street Dust of the Southeastern Administrative District of Moscow. *Eurasian Soil Science*, *51*(3), 268-276. <https://doi.org/10.1134/S1064229318030055>
- Lee, H.-Y., Chon, H.-T., Sager, M., & Marton, L. (2012). Platinum pollution in road dusts, roadside soils, and tree barks in Seoul, Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, *34*(1), 5-12. <https://doi.org/10.1007/s10653-011-9403-5>
- Leopold, Kerstin, Denzel, A., Gruber, A., & Malle, L. (2018). Mobility of traffic-related Pd and Pt species in soils evaluated by sequential extraction. *Environmental Pollution*, *242*, 1119-1127. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.130>
- Leopold, Kerstin, Maier, M., Weber, S., & Schuster, M. (2008). Long-term study of palladium in road tunnel dust and sewage sludge ash. *Environmental Pollution*, *156*(2), 341-347. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.005>
- Leopold, Kerstin, & Schuster, M. (2011). Pd Particles as Standardized Test Material for Bioavailability Studies of Traffic Related Pd Emissions to Barley Plants. In F. Zereini & C. L. S. Wiseman (Éds.), *Urban Airborne Particulate Matter : Origin, Chemistry, Fate and Health Impacts* (p. 399-410). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-12278-1_20
- Locatelli, C. (2006). Possible interference in the sequential voltammetric determination at trace and ultratrace concentration level of platinum group metals (PGMs) and lead. *Electrochimica Acta*, *52*(2), 614-622. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.041>
- Lustig, S., Zang, S., Beck, W., & Schramel, P. (1998). Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents. *Microchimica Acta*, *129*(3), 189-194. <https://doi.org/10.1007/BF01244740>
- Lustig, S., Zang, S., Michalke, B., Schramel, P., & Beck, W. (1996). Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil : Speciation investigations. *Science of The Total Environment*, *188*(2), 195-204. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05172-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05172-8)

- Lustig, S., Zang, 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*, 357(8), 1157-1163. <https://doi.org/10.1007/s002160050323>
- Marcheselli, M., Sala, L., & Mauri, M. (2010). Bioaccumulation of PGEs and other traffic-related metals in populations of the small mammal *Apodemus sylvaticus*. *Chemosphere*, 80(11), 1247-1254. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.070>
- Messerschmidt, J., Alt, F., & Tölg, G. (1994). Platinum species analysis in plant material by gel permeation chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 291(1), 161-167. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)85139-5](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)85139-5)
- Mihaljevič, M., Galušková, I., Strnad, L., & Majer, V. (2013). Distribution of platinum group elements in urban soils, comparison of historically different large cities Prague and Ostrava, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 212-217. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.008>
- Mitra, A., & Sen, I. S. (2017). Anthropobiogeochemical platinum, palladium and rhodium cycles of earth : Emerging environmental contamination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 216(Supplement C), 417-432. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.08.025>
- Moldovan, M., Palacios, M. A., Gómez, M. M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F., Bocca, B., Schramel, P., Zischka, M., Pettersson, 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*, 296(1), 199-208. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00087-6)
- Moldovan, M., Pechéryan, C., & Donard Olivier, F. X. (2006). Collision Cell ICP-MS as Tool for the Determination of Palladium. In F. Zereini & F. Alt (Éds.), *Palladium Emissions in the Environment* (p. 111-118). Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/3-540-29220-9_8
- Moldovan, M., Veschambre, S., Amouroux, D., Bénech, B., & Donard, O. F. X. (2007). Platinum, Palladium, and Rhodium in Fresh Snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France). *Environmental Science & Technology*, 41(1), 66-73. <https://doi.org/10.1021/es061483v>
- Mondal, S. K. (2011). Platinum group element (PGE) geochemistry to understand the chemical evolution of the Earth's mantle. *Journal of the Geological Society of India*, 77(4), 295-302. <https://doi.org/10.1007/s12594-011-0039-y>
- Morcelli, C. P. R., Figueiredo, A. M. G., Sarkis, J. E. S., Enzweiler, J., Kakazu, M., & Sigolo, J. B. (2005). PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. *Science of The Total Environment*, 345(1), 81-91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.018>
- Morvan, X., Saby, N. P. A., Arrouays, D., Le Bas, C., Jones, R. J. A., Verheijen, F. G. A., Bellamy, P. H., Stephens, M., & Kibblewhite, M. G. (2008). Soil monitoring in Europe : A review of existing systems and requirements for harmonisation. *Science of The Total Environment*, 391(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.046>
- Nachtigall, D., Kock, H., Artelt, S., Levsen, K., Wünsch, G., Rühle, T., & Schlögl, R. (1996). Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 354(5-6), 742-746. <https://doi.org/10.1007/s0021663540742>
- Nemcova, B., Bednarova, I., Mikulaskova, H., & Beklova, M. (2012). Impact of platinum on the soil invertebrate *Folsomia candida*. *Neuroendocrinology Letters*, 33(3), 173-178.
- Nemcova, B., Mikulaskova, H., Bednarova, I., Beklova, M., & Pikula, J. (2013). Impact of platinum group elements on the soil invertebrate *Folsomia candida*. *Neuroendocrinology Letters*, 33(2), 5-10.
- Niemelä, M., Perämäki, P., Piispanen, J., & Poikolainen, J. (2004). Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 521(2), 137-142. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.05.075>
- Niskavaara, H., Kontas, E., & Reimann, C. (2004). Regional distribution and sources of Au, Pd and Pt in moss and O-, B- and C-horizon podzol samples in the European Arctic. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 4(2), 143-159. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/03-028>
- Niskavaara, H., & Kontas, E. (1990). Reductive coprecipitation as a separation method for the determination of gold, palladium, platinum, rhodium, silver, selenium and tellurium in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 231, 273-282. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)86426-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86426-0)

- Odjegba, V. J., Brown, M. T., & Turner, A. (2007). Studies on the Effects of Platinum Group Elements on *Lactuca sativa* L. *American Journal of Plant Physiology*, 2(3), 183-194. <https://doi.org/10.3923/ajpp.2007.183.194>
- Ojeda, C. B., & Rojas, F. S. (2007). Determination of rhodium : Since the origins until today: ICP-OES and ICP-MS. *Talanta*, 71(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.024>
- Orecchio, S., & Amorello, D. (2011). Platinum levels in urban soils from Palermo (Italy); Analytical method using voltammetry. *Microchemical Journal*, 99(2), 283-288. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.05.016>
- Palacios, M. A., Gómez, M., Moldovan, M., & Gómez, B. (2000). Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst. *Microchemical Journal*, 67(1-3), 105-113. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00105-3](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00105-3)
- Pan, S., Zhang, G., Sun, Y., & Chakraborty, P. (2009). Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *Science of The Total Environment*, 407(14), 4248-4252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.030>
- Park, J.-W., Hu, Z., Gao, S., Campbell, I. H., & Gong, H. (2012). Platinum group element abundances in the upper continental crust revisited – New constraints from analyses of Chinese loess. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93, 63-76. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.026>
- Patra, M., & Sharma, A. (2000). Mercury toxicity in plants. *The Botanical Review*, 66(3), 379-422. <https://doi.org/10.1007/BF02868923>
- Peralta-Videa, J. R., Lopez, M. L., Narayan, M., Saupe, G., & Gardea-Torresdey, J. (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants : Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 41(8), 1665-1677. <https://doi.org/10.1016/j.biocel.2009.03.005>
- Petrova, P., Velichkov, S., Velitchkova, N., Havezov, I., & Daskalova, N. (2010). Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(2), 130-136. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.12.005>
- Peucker-Ehrenbrink, B., & Jahn, B. (2001). Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations : Loess and the upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(10). <https://doi.org/10.1029/2001GC000172>
- Poschenrieder, C., Cabot, C., Martos, S., Gallego, B., & Barceló, J. (2013). Do toxic ions induce hormesis in plants? *Plant Science*, 212, 15-25. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2013.07.012>
- Rauch, S., & Fatoki, O. S. (2013). Anthropogenic Platinum Enrichment in the Vicinity of Mines in the Bushveld Igneous Complex, South Africa. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(1). <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1395-y>
- Rauch, S., & Fatoki, O. S. (2015). Impact of Platinum Group Element Emissions from Mining and Production Activities. In F. Zereini & C. L. S. Wiseman (Éds.), *Platinum Metals in the Environment* (p. 19-29). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44559-4_2
- 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 & Technology*, 39(21), 8156-8162. <https://doi.org/10.1021/es050784m>
- Rauch, S., Hemond, H. F., & Peucker-Ehrenbrink, B. (2004). Recent Changes in Platinum Group Element Concentrations and Osmium Isotopic Composition in Sediments from an Urban Lake. *Environmental Science & Technology*, 38(2), 396-402. <https://doi.org/10.1021/es0347686>
- 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*, 15(4), 329-334. <https://doi.org/10.1039/a909100i>
- Rauch, S., & Peucker-Ehrenbrink, B. (2015). Sources of Platinum Group Elements in the Environment. In F. Zereini & C. L. S. Wiseman (Éds.), *Platinum Metals in the Environment* (p. 3-17). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44559-4_1
- Rauch, S., Peucker-Ehrenbrink, B., Kylander, M. E., Weiss, D. J., Martinez-Cortizas, A., Heslop, D., Olid, C., Mighall, T. M., & Hemond, H. F. (2010). Anthropogenic Forcings on the Surficial Osmium Cycle. *Environmental Science & Technology*, 44(3), 881-887. <https://doi.org/10.1021/es901887f>

- Rencz, A. N., & Hall, G. E. M. (1992). Platinum group elements and Au in arctic vegetation growing on gossans, Keewatin District, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 43(3), 265-279. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(92\)90111-K](https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90111-K)
- Rollinson, H. R. (1993). *Using Geochemical Data : Evaluation, Presentation, Interpretation* (Pearson Education).
- Ronchini, M., Cherchi, L., Cantamessa, S., Lanfranchi, M., Vianelli, A., Gerola, P., Berta, G., & Fumagalli, A. (2015). Palladium uptake by *Pisum sativum* : Partitioning and effects on growth and reproduction. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7600-7611. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4132-4>
- Satyanarayanan, M., Leawood, N., & Sylvester, P. J. (2011). Determination of platinum group elements in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using hydrogen in collision reaction interface. In *Advances in Geosciences : Volume 26 : Solid Earth (SE)* (p. 1–10). World Scientific. http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=ItfZR9IR4cgC&oi=fnd&pg=PA1&dq=%22interfering+argon+ions+and+other+plasma+matrix+ions.+Sample%22+determination+of+PGEs.+Under+optimal+ICP-MS+settings,+the+signal+of%22+have+been+created+by+various+groups+across+the+globe%22+&ots=26tIu7OWYq&sig=AMDr49n_rmKBgcVx8B1DAaipdw0
- Schäfer, J., Eckhardt, J.-D., Berner, Z. A., & Stüben, D. (1999). Time-Dependent Increase of Traffic-Emitted Platinum-Group Elements (PGE) in Different Environmental Compartments. *Environmental Science & Technology*, 33(18), 3166-3170. <https://doi.org/10.1021/es990033i>
- Schäfer, J., Hannker, D., Eckhardt, J.-D., & Stüben, D. (1998). Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Science of The Total Environment*, 215(1), 59-67. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00115-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00115-6)
- Schäfer, J., & Puchelt, H. (1998). Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 64(1–3), 307-314. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(98\)00040-5](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(98)00040-5)
- Schertzingler, G., Zimmermann, S., Grabner, D., & Sures, B. (2017). Assessment of sublethal endpoints after chronic exposure of the nematode *Caenorhabditis elegans* to palladium, platinum and rhodium. *Environmental Pollution*, 230, 31-39. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.040>
- Šebek, O., Mihaljevič, M., Strnad, L., Ettler, V., Ježek, J., Štědrý, R., Drahotka, P., Ackerman, L., & Adamec, V. (2011). Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents. *Journal of Hazardous Materials*, 198(Supplement C), 331-339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.051>
- Sen, I. S., Peucker-Ehrenbrink, B., & Geboy, N. (2013). Complex Anthropogenic Sources of Platinum Group Elements in Aerosols on Cape Cod, USA. *Environmental Science & Technology*, 47(18), 10188-10196. <https://doi.org/10.1021/es4016348>
- Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., & Avudainayagam, S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31(5), 739-753. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.02.003>
- Simpson, L. A., Thomsen, M., Alloway, B. J., & Parker, A. (2001). A dynamic reaction cell (DRC) solution to oxide-based interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of the noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(12), 1375-1380. <https://doi.org/10.1039/b107818f>
- 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*, 735(Supplement C), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.026>
- 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*, 171, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.034>
- Surette, M. C., & Nason, J. A. (2019). Nanoparticle aggregation in a freshwater river : The role of engineered surface coatings. *Environmental Science: Nano*, 6(2), 540-553. <https://doi.org/10.1039/C8EN01021H>
- Sutherland, R. A. (2007a). Platinum-group element concentrations in BCR-723 : A quantitative review of published analyses. *Analytica Chimica Acta*, 582(2), 201-207. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.09.030>
- Sutherland, R. A. (2007b). A re-examination of platinum-group element concentrations in the environmental certified reference material BCR-723. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 87(7), 501-520. <https://doi.org/10.1080/03067310701336338>

- Tankari Dan-Badjo, A., Ducoulombier-Crépineau, C., Soligot, C., Feidt, C., & Rychen, G. (2007). Deposition of platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons on ryegrass exposed to vehicular traffic. *Agronomy for Sustainable Development*, 27(3), 261-266. <https://doi.org/10.1051/agro:2007015>
- Totland, M., Jarvis, I., & Jarvis, K. E. (1995). Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS. *Chemical Geology*, 124(1), 21-36. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00021-D](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00021-D)
- Tsogas, G. Z., Giokas, D. L., Vlessidis, A. G., & Evmiridis, N. P. (2008). On the re-assessment of the optimum conditions for the determination of platinum, palladium and rhodium in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry and microwave digestion. *Talanta*, 76(3), 635-641. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.007>
- Van de Velde, K., Barbante, C., Cozzi, G., Moret, I., Bellomi, T., Ferrari, C., & Boutron, C. (2000). Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmospheric Environment*, 34(19), 3117-3127. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00434-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00434-3)
- van der Horst, C., Silwana, B., Iwuoha, E., & Somerset, V. (2018). Spectroscopic and Voltammetric Analysis of Platinum Group Metals in Road Dust and Roadside Soil. *Environments*, 5(11), 120. <https://doi.org/10.3390/environments5110120>
- Verstraete, D., Riondato, J., Vercauteren, J., Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R., & Verloo, M. (1998). Determination of the uptake of [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ by grass cultivated on a sandy loam soil and by cucumber plants, grown hydroponically. *Science of The Total Environment*, 218(2), 153-160. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00204-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00204-6)
- Wedepohl, H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- 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*, 317(1-3), 121-135. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00359-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00359-0)
- Wichmann, H., Anquandah, G. A. K., Schmidt, C., Zachmann, D., & Bahadir, M. A. (2007). Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Science of The Total Environment*, 388(1), 121-127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.064>
- Wilhelm, H. J., Zhang, H., Chen, F. L., Elsenbroek, J. H., Lombard, M., & De Bruin, D. (1997). Geochemical exploration for platinum-group elements in the Bushveld Complex, South Africa. *Mineralium Deposita*, 32(4), 349-361. <https://doi.org/10.1007/s001260050101>
- Wiseman, C. L. S., Hassan Pour, Z., & Zereini, F. (2016). Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. *Chemosphere*, 145, 61-67. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.056>
- Wood, S. A. (1990). The interaction of dissolved platinum with fulvic acid and simple organic acid analogues in aqueous solutions. *The Canadian Mineralogist*, 28(3), 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*, 11(1), 1-31. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(95\)00013-5](https://doi.org/10.1016/0169-1368(95)00013-5)
- 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*, 58(2), 625-637. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90493-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90493-6)
- Wu, Y., Jiang, Z., Hu, B., & Duan, J. (2004). Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of gold, palladium, and platinum using chelating resin YPA4 as both extractant and chemical modifier. *Talanta*, 63(3), 585-592. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.11.042>
- 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*, 416, 261-268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.070>
- 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*, 206(2-3), 137-146. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)80005-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)80005-8)

Zereini, F., Wiseman, C. L. S., Poprizki, J., Albers, P., Schneider, W., & Leopold, K. (2017). Assessing the potential of inorganic anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻) to increase the bioaccessibility of emitted palladium in the environment : Experimental studies with soils and a Pd model substance. *Environmental Pollution*, 220, 1050-1058.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.039>

Zereini, F., Wiseman, C. L. S., Vang, M., Albers, P., Schneider, W., Schindl, R., & Leopold, K. (2016). Geochemical behaviour of palladium in soils and Pd/PdO model substances in the presence of the organic complexing agents l-methionine and citric acid. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18(1), 22-31.

<https://doi.org/10.1039/C5EM00521C>

Zereini, F., Wiseman, C., & Püttmann, W. (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 & Technology*, 41(2), 451-456.
<https://doi.org/10.1021/es061453s>

Zischka, M., Schramel, P., Muntau, H., Rehnert, A., Gomez Gomez, M., Stojanik, B., Wannemaker, G., Dams, R., Quevauviller, P., & Maier, E. A. (2002). A new certified reference material for the quality control of palladium, platinum and rhodium in road dust, BCR-723. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(12), 851-868.

[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)01207-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)01207-4)

Zuzolo, D., Cicchella, D., Doherty, A. L., Albanese, S., Lima, A., & De Vivo, B. (2018). The distribution of precious metals (Au, Ag, Pt, and Pd) in the soils of the Campania Region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 192, 33-44.

<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.03.009>

3. L'élément argent (Ag)

3.1. Introduction

L'argent (Ag) est le 47^e élément du tableau périodique. C'est un métal mou et ductile, de couleur blanche argentée et possédant un système cristallin cubique à faces centrées. L'argent a deux isotopes stables (¹⁰⁷Ag et ¹⁰⁸Ag). On peut le trouver sous deux états d'oxydation principaux, 0 (forme élémentaire) et +I (formes cationiques et complexées), ainsi que, plus rarement, aux degrés d'oxydation +II et +III (formes complexées). C'est un élément difficilement oxydable à l'air. Il est rare dans la croûte terrestre, avec une abondance de 0,07 mg kg⁻¹ (Wedepohl, 1995).

C'est un métal connu et utilisé de longue date par l'humanité. Il fait partie des sept métaux de l'Antiquité avec l'or, le fer, le cuivre, le plomb, l'étain et le mercure (C. S. Smith & Forbes, 1957). Du fait de sa rareté et de ses propriétés physiques et chimiques, c'est un métal considéré comme précieux, exploité en premier lieu pour la bijouterie et la fabrication de monnaie. Les Romains utilisaient notamment des contenants en argent pour la conservation de l'eau (Fromm, 2011). L'utilisation d'amalgame d'argent pour l'art dentaire en Chine au V^{ème} siècle a aussi été rapporté (Fromm, 2011). Ces exemples témoignent de l'utilisation ancienne de l'argent pour ses propriétés antimicrobiennes. L'argent a connu beaucoup d'autres applications au cours de l'histoire dont une majeure avec la photographie argentique développée au XIX^e siècle par Niépce et Daguerre. Par son excellente conductivité électrique, c'est un élément important dans le secteur des industries électriques et électroniques. Enfin, plus récemment, on peut citer son utilisation sous forme nanoparticulaire pour ses propriétés antimicrobiennes, avec un intérêt grandissant dans le secteur des biotechnologies et de la bio-ingénierie, et sous forme d'iodure d'argent pour l'ensemencement des nuages afin de prévenir la formation de grêle et donc les dégâts que la grêle pourrait entraîner sur les cultures (C. Lorenz et al., 2012; Peters et al., 2016; Tsiouris et al., 2002).

Ainsi, les utilisations anthropiques de l'argent conduisent à se questionner sur son rejet et sa présence dans l'environnement et tout particulièrement dans l'eau et le sol. Bien que connu depuis l'Antiquité, l'argent reste un métal d'intérêt émergent au sens où ses nouvelles applications et son utilisation grandissante posent des questions sur son devenir et ses effets dans l'environnement. Le but de cette partie est donc de faire une synthèse des connaissances sur l'argent dans l'environnement sol, notamment sur ses sources de contamination, le niveau de contamination, son comportement géochimique, le devenir dans le sol, ainsi que ses effets toxiques pour le système sol-plante et la vie microbienne du sol. Un point analytique sur la détermination de la concentration totale de l'argent dans les sols accompagne cette synthèse.

3.2. L'argent dans l'environnement sol

3.2.1 Emissions anthropiques de l'argent vers le sol

Les contaminations anthropiques de l'argent sont inhérentes à son cycle de production et ses utilisations, ainsi qu'à la gestion des déchets contenant de l'argent. La Figure 1-5 fait le bilan des flux d'argent issus des activités anthropiques vers l'environnement.

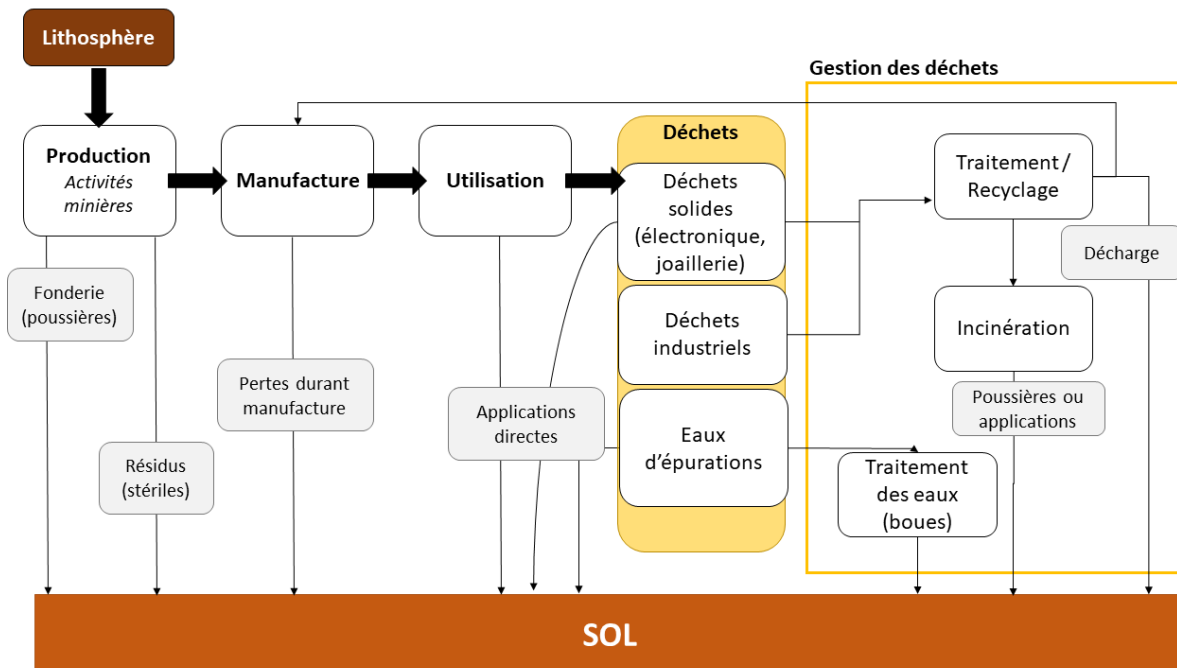


Figure 1-5: Bilan des émissions anthropiques de l'argent vers le sol. Tiré de Eckelman et Graedel (2007).

L'exploitation minière de l'argent (comme minerai principal ou dans des sous-produits) est la première source de contamination (Figure 1-5). Un peu plus de 30 000 tonnes d'argent sont mondialement produites chaque année par les activités minières (The Silver Institute, 2019). Les apports vers le sol peuvent se faire via les résidus miniers laissés en surface (stériles), les fonderies de minerai (scories et poussières) ou encore par les méthodes de raffinage chimique du minerai (utilisant par exemple du thiosulfate ou du cyanure de sodium) (Johnson et al., 2005). Les contaminations par l'activité minière peuvent se faire sur de longues portées, jusqu'à plusieurs kilomètres autour du point source (Hutchinson & Whitby, 1974; Ragaini et al., 1977). Considérant le cycle global de l'argent, les stériles représentent 30 % de l'apport en argent dans l'environnement tandis que le raffinage chimique y contribue pour 10 % (Eckelman & Graedel, 2007). De manière plus locale, de nombreuses études sur différents continents ont montré une contamination en Ag dans les sols à proximité d'activités minières (Bačeva et al., 2014; Hutchinson & Whitby, 1974; Jones et al., 1986; Kramer et al., 1999; Mariet et al., 2016; Ward et al., 1977).

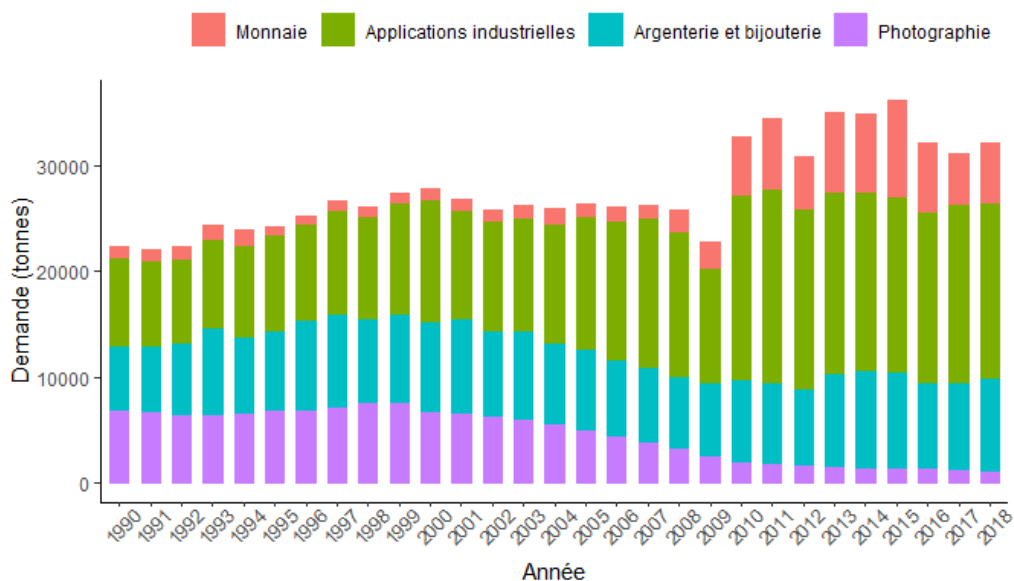


Figure 1-6 : Evolution de la demande en argent par secteur d'activités de 1990 à 2018 (The Silver Institute, 2019)

La manufacture des produits contenant de l'argent ne contribue que pour 0,2 % à l'apport d'argent dans l'environnement (Johnson et al., 2005). Cependant, l'argent a de nombreuses applications tant au niveau industriel que dans des produits de consommation courante, et sous différentes formes (métal à l'état macroscopique, sels, nanoparticules) (Tableau 1-6 et Figure 1-6). Pour la plupart de ces applications, la problématique de la contamination de l'environnement en Ag est liée à la gestion des déchets produits (solides ou liquides) (Eckelman & Graedel, 2007).

Tableau 1-6: Exemples d'applications de l'argent dans des activités industrielles (The Silver Institute, 2019)

Applications industrielles Ag	Propriétés mises en oeuvre	Formes physico-chimiques
Photographie	Photosensibilité	Suspension AgBr
Photovoltaïque	Conduction électrique	Solide macroscopique
Electronique	Conduction électrique	Solide macroscopique
Synthèse formaldéhyde et oxyde éthylène	Catalyse	Solide, poudre et suspension de nanoparticules
Soudure et brasage	Conduction électrique, ductilité	Solide macroscopique
Médecine et pharmacie	Biocide	Suspension de nanoparticules

Traitement des eaux	Biocide	Suspension de nanoparticules
Produits de consommation (cosmétiques, textiles, filtres air/ eau, détergents)	Biocide	Suspension de nanoparticules

La bijouterie et la fabrication de pièce de monnaie représentent une part importante de la demande en argent (Figure 1-6). Il n'existe pas d'estimation quantitative de contamination de l'environnement du fait de ces utilisations ; néanmoins le caractère précieux de l'argent sous ces formes suggère que des transferts vers l'environnement sont peu probables et/ou faibles (Eckelman & Graedel, 2007). Durant les 20 dernières années, deux changements majeurs ont eu lieu dans les utilisations de l'argent : la baisse des activités liées à la photographie argentique et l'introduction des nanoparticules d'argent dans des produits de consommation courante. Ces changements sont particulièrement visibles sur l'évolution de la demande en argent pour la photographie, en forte diminution (Figure 1-6). La photographie argentique utilise l'argent sous forme de bromure (AgBr) en suspension dans la gélatine pour sa photosensibilité. La contamination de l'environnement par Ag par cette application vient du traitement des colloïdes contenant ce sel qui se fait soit par le traitement des eaux usées, soit comme un déchet solide (Eckelman & Graedel, 2007). Quant aux nanoparticules d'argent (Ag-NPs), la production mondiale est estimée à 55 tonnes par an, en comparaison les productions de nanoparticules TiO₂ et SiO₂ sont respectivement estimées à 3000 et 5500 tonnes par an (Piccinno et al., 2012). Ainsi les Ag-NPs représentent une faible part de la production globale des nanoparticules manufacturées. Peu d'informations quantitatives sont disponibles à propos des flux vers l'environnement de ce type d'utilisation. Une étude a modélisé ces flux selon une approche probabiliste : elle prédit une augmentation en Europe de la concentration des Ag-NPs de 1581 ng kg⁻¹ an⁻¹ dans les sols traités avec des boues d'épurations et de 22,1 ng kg⁻¹ an⁻¹ dans des sols non traités. En comparaison les augmentations prédites de TiO₂-NPs sont de 89 200 ng kg⁻¹ an⁻¹ dans les sols traités avec boues d'épurations et de 1280 ng kg⁻¹ an⁻¹ dans les sols non traités (Gottschalk et al., 2009). Une autre source de contamination du sol par l'argent pourrait venir des méthodes d'ensemencement des nuages (cloud seeding) qui consiste à envoyer de l'argent sous forme d'iodure (AgI) en solution dans l'acétone afin de prévenir la formation de grêle (Dessens et al., 2016). En France, l'usage de cette technique est surtout agricole, pour la protection des bourgeons et des cultures (Anelfa, 2020). Les quantités d'AgI utilisées pour cette technique en France sont plutôt faibles : 9 g heure⁻¹ pendant 3 heures ce qui correspond à une émission de 30 g pour une surface de 100 km² pour un générateur ayant une portée de 10 km (Dessens et al., 2016). D'après une étude réalisée en Grèce, dans les régions Hemathia-Pella et Serres où l'ensemencement a été réalisé par avion et 830 kg d'AgI ont été utilisés sur 12 ans, cette technique n'engendre pas d'augmentation détectable de la concentration en argent dans les sols (Tsiouris et al., 2002).

La gestion des déchets solides (via les décharges de surface et l'enfouissement de déchets) et (semi)-liquides (eaux usées, boues) engendrent la plus grande partie de la contamination du sol par l'argent (Purcell & Peters, 1998). Eckelman et Graedel (2007) ont calculé que les décharges et l'application des boues représentent 40 % et 10 % respectivement des apports en argent dans les sols. L'argent contenu dans ces déchets provient des diverses applications de l'argent précédemment décrites (photographie, électronique, produits de consommation). Dans les décharges de surface et les sites d'enfouissement, les sols sont contaminés en argent et en d'autres métaux trace par lixiviation (Kiddee et al., 2013; Moeckel et al., 2020). Dans les stations de traitement des eaux usées, l'argent est retiré des eaux efficacement (lors de l'étape de décantation des boues), y compris sous forme nanoparticulaire (90-99 % de rendement d'épuration) (Kaegi et al., 2013; Purcell & Peters, 1998). Par conséquent les boues d'épuration se retrouvent fortement contaminées en Ag, avec des concentrations allant de 50 à 200 mg kg⁻¹ (Shafer et al., 1998). Les sols traités avec des eaux usées ou amendés avec des boues d'épuration se retrouvent ainsi contaminés en Ag (Lottermoser, 2012). L'utilisation des boues d'épuration fait l'objet d'une réglementation avec des valeurs seuils pour 7 métaux trace (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Cr), mais l'argent n'en fait pas partie (European Council, 1986). En absence de réglementation pour cet élément, le traitement des sols par des boues d'épuration pourrait ainsi être la cause de fortes contaminations en Ag.

3.2.2 Occurrence de l'argent dans le sol

Compte tenu de la faible abondance dans la croûte terrestre de l'argent (0,07 mg kg⁻¹), le fond pédogéochimique est aussi attendu dans cet ordre de grandeur. Ceci est confirmé par les études de sols à petite échelle (réseau continental ou national) (Tableau 1-7). Ainsi, les médianes de concentrations en Europe vont de 0,27 à 0,40 mg kg⁻¹ (Reimann et al., 2018; Tarvainen et al., 2005) ; en Chine et aux USA, les moyennes rapportées sont respectivement 0,13 mg kg⁻¹ et inférieures à 1,0 mg kg⁻¹ (correspondant à la limite de détection). À titre de comparaison, lorsque des sources de contamination locales sont identifiées, les concentrations en argent peuvent dépasser 100 mg kg⁻¹.

Les activités agricoles ne sont des sources d'Ag que si elles impliquent l'amendement par des déchets urbains. Par exemple, à Berlin (Allemagne), où des sols ont reçu à la fois des eaux usées et des boues d'épuration, une concentration maximale en Ag de 108 mg kg⁻¹ a été déterminée (Lottermoser, 2012). Les sols agricoles comme les sols non cultivés (en milieu non urbain) peuvent être réceptacles d'autres sources de contaminations : proximité d'activités minières, industrielles ou anomalies naturelles (Tableau 1-7). Les sols agricoles à proximité d'industries métallurgiques ou minières sont contaminés en argent (Moral et al., 2005; Sterckeman et al., 2002). Enfin selon la zone géologique considérée, les sols peuvent être naturellement très riches en Ag. C'est notamment le cas des sols de forêts de la région Sierra de Aracena au Portugal (zone de gisements en Pb et Ag) où la valeur médiane en Ag est de 4,70 mg kg⁻¹ et une concentration maximale de 154 mg kg⁻¹ (Fernández-Caliani et al., 2019).

Dans un contexte plus urbain, les sols sont soumis à la contamination en métaux trace du fait de la proximité d'industries polluantes et par le flux du trafic de véhicules. Pour l'argent, la contamination semble dépendre du type d'industrie présente dans la zone urbaine considérée (Tableau 1-7). À Xuzhou, en Chine, les sols contiennent moins de 1 mg kg^{-1} d'argent, malgré la présence de nombreuses industries alimentées au charbon, susceptible de contenir des traces d'Ag (X. Wang & Qin, 2006). En France, à proximité d'industries métallurgiques, les sols contiennent jusqu'à $7,3 \text{ mg kg}^{-1}$, ce qui reflète une contamination issue de ces activités de production des métaux (Douay et al., 2008). En Afrique des valeurs élevées en Ag sont reportées dans les villes possédant des décharges de déchets électroniques à ciel ouvert (Moeckel et al., 2020). Enfin au Népal, les concentrations rapportées dans des sols urbains sont très élevées par rapport aux études reportées ci-avant, avec une valeur médiane de 60 mg kg^{-1} (Yadav et al., 2019). Aucune indication ou hypothèse n'est faite par les auteurs concernant les sources possibles pour ce métal en particulier. Cependant, Ag est corrélé avec Ni et Cr qui sont associés aux émissions automobiles. Cette source pourrait ainsi expliquer la présence d'Ag dans le sol, de plus la gestion des déchets des véhicules contenant des connexions électriques en Ag pourrait également être une source de contamination (The Silver Institute, 2019; Yadav et al., 2019).

Les sols des zones minières s'avèrent être les plus contaminés en argent (Tableau 1-7), avec un maximum rapporté de 54 mg kg^{-1} . Ces zones ont un fond pédogéochimique en métaux trace généralement plus élevé, lié à la présence des gisements exploités des métaux d'intérêt. Les valeurs médianes et moyennes en argent sont plus élevées non seulement dans les zones minières principalement argentifères, mais également lorsque l'argent est un sous-produit de l'activité minière. (Bačeva et al., 2014; Figueroa et al., 2008). Ainsi, les minerais principaux d'argent sont : les minerais sulfurés, sélénisés et tellurés qui sont les plus abondants (Ag_2S ; Ag_4SeS et Ag_4TeS), les minerais halogénés (le principal étant le chlorure AgCl), et l'argent natif, le plus rare. L'argent est aussi extrait comme sous-produit d'autres minerais comme la galène (PbS) (Pascal, 1957).

Tableau 1-7 : Teneurs typiques en argent dans le sol, en mg kg⁻¹, classées selon le type de lieu ou d'activité. nd : non disponible.

Localisation	Type de lieu	Min	Max	Médiane	Moyenne	Références
Australie	Réseau national	0,003	2,3	0,012	nd	(Reimann & de Caritat, 2017)
Europe	Réseau continental	nd	nd	0,038	nd	(Reimann et al., 2018)
Europe	Réseau continental	0,01	3,15	0,27	0,30	(Tarvainen et al., 2005)
France	Réseau national	nd	nd	0,4	nd	(Salpeteur & Maldan, 2011)
USA	Réseau national	<1,0	14	<1,0	nd	(D. B. Smith et al., 2014)
Chine	Réseau national	nd	nd	nd	0,13	(J. Chen et al., 1991)
Serres, Nord de la Grèce	Zone agricole	nd	nd	nd	0,037	(Tsiouris et al., 2002)
Hemathia-Pella, Nord de la Grèce	Zone agricole	nd	nd	nd	0,044	(Tsiouris et al., 2002)
Yerevan, Arménie	Zone urbaine	0,004	0,60	0,09	0,10	(Tepanosyan et al., 2017)
Mexique	Zone naturelle, forêt	0,04	0,47	0,10	0,14	(Chiprés et al., 2009)
Japon	Zone naturelle, forêt	0,069	0,29	0,20	0,19	(H. Hou et al., 2006)
Berlin, Allemagne	Zone agricole, irrigation par eaux usées et boues	0,78	108	5,3	10,5	(Lottermoser, 2012)
Sierra de Aracena, Portugal	Zone naturelle, forêt	1,43	154	4,70	21,29	(Fernández-Caliani et al., 2019)
Nord de la France	Zone agricole et industrielle	0,25	0,83	nd	0,45	(Sterckeman et al., 2002)
Nord de la France	Zone agricole et industrielle	0,12	2,38	nd	0,83	(Sterckeman et al., 2002)
Espagne	Zone agricole et industrielle	0,6	49,5	1,7	7,8	(Moral et al., 2005)

Localisation	Type de lieu	Min	Max	Médiane	Moyenne	Références
Ghana	Zone urbaine, décharge	0,24	27	nd	4,5	(Moeckel et al., 2020)
Sierra Leon	Zone urbaine, décharge	0,1	24	nd	4,1	(Moeckel et al., 2020)
Xuzhou, Chine	Zone urbaine	0,058	1,1	0,19	0,28	(X. Wang & Qin, 2006)
Népal	Zone urbaine	27,2	93	60,9	nd	(Yadav et al., 2019)
Eureka, Nevada, USA	Zone industrielle	<1,0	54	2	nd	(Chaffee & King, 2014)
Michigan, USA	Zone commerciale	nd	nd	nd	0,5	(Murray et al., 2004)
Michigan, USA	Zone résidentielle	nd	nd	nd	0,8	(Murray et al., 2004)
Michigan, USA	Zone industrielle	nd	nd	nd	2,5	(Murray et al., 2004)
Nord de la France	Zone industrielle	0,34	7,83	1,07	1,55	(Douay et al., 2008)
Egypte	Ancienne zone minière	0,04	0,11	0,07	0,08	(Rashed, 2010)
Massif des Vosges, France	Ancienne zone minière	nd	nd	nd	14,5	(Mariet et al., 2016)
Allchar, Macédoine	Zone minière	0,21	1,3	0,48	0,51	(Bačeva et al., 2014)
Panasqueira, Portugal	Zone minière	0,05	1	nd	0,2	(Candeias et al., 2015)
Taratoto, Nouvelle-Zélande	Zone minière et industrielle	0,16	6	1,75	1,9	(Ward et al., 1977)
Ahangaran, Iran	Zone minière	0,14	18,9	0,51	2,62	(Mehrabi et al., 2015)
Sudbury region, Canada	Zone minière et industrielle	1	9	3,9	4,5	(Hutchinson & Whitby, 1974)
Kellog, Idaho, Canada	Zone minière et industrielle	2,7	31	10	13,5	(Ragaini et al., 1977)
Guanajuato, Mexique	Zone minière	nd	nd	nd	42,2	(Figueroa et al., 2008)

3.2.3 Comportement géochimique de l'argent dans le sol et les boues d'épuration

De par les propriétés physico-chimiques et les nouvelles utilisations de l'argent, la question de la spéciation de l'argent est centrale pour comprendre son devenir environnemental. L'argent possède, en plus de son état élémentaire (Ag(0)) correspondant au métal cristallisé à l'état naturel (typiquement argent natif), trois états d'oxydation (+I), et (+II) et (+III) avec des formes cationiques (issus de sels plus ou moins solubles en milieu aqueux) ou complexées (généralement très stables en solution). L'argent natif est rare et on le trouve dans le sous-sol. Les états d'oxydation (+II) et (+III) sont moins observés. Avec l'avènement récent des nanotechnologies, Ag(0) sous forme de nanoparticules (Ag-NPs) manufacturées est une forme émergente dans l'environnement. Les nanoparticules peuvent alors être avec ou sans enrobage. Plus généralement, on observe l'émergence de l'intérêt pour les formes nanoparticulaires de l'argent, quelle que soit l'origine, anthropique ou naturelle, comme nous le verrons plus loin.

Dans cette partie, nous décrivons les transformations que peut subir l'argent sous ses différents états d'oxydation et ses différentes formes, non seulement dans l'environnement sol, mais aussi dans les boues d'épuration, car elles représentent une voie d'entrée majeure de l'argent dans le sol. Les compartiments dissous et solides des sols et les boues d'épuration seront considérés successivement. Compte tenu de l'émergence des Ag-NPs et de l'intérêt pour les formes nanoparticulaires, nous avons choisi de présenter en propre ce qui concerne ces formes.

3.2.3.1 L'argent ionique, complexé et élémentaire

Dans le sol, l'argent a une forte affinité pour la matière organique et se retrouve ainsi accumulé dans la couche organique (Jacobson et al., 2005; Jones et al., 1986; Presant & Tupper, 1965). Cette affinité pour la matière organique a été démontrée par de nombreuses expériences de complexation entre Ag⁺ et des substances humiques et fulviques (Z. Chen et al., 2012; Coutris, Joner, et al., 2012; Kleja et al., 2016; Settimo et al., 2015; Sikora & Stevenson, 1988). Ainsi, Ag⁺ a une plus forte affinité pour les ligands contenant -S et -N que pour ceux contenant un groupe -COOH (Sikora & Stevenson, 1988). Ag⁺ forme avec le soufre à son degré d'oxydation (-II) des liaisons avec des arrangements linéaires inorganiques de type -Ag-S-Ag- ou des complexes organiques thiolates -S(R)-Ag-S(R)- (R représentant le ligand organique) (R. A. Bell & Kramer, 1999).

Une étude sur la matière organique dissoute (définie comme l'ensemble des molécules et/ou des assemblages supramoléculaires et/ou particulaires de taille <0,45 µm (Zsolnay, 2003)) dans l'eau du sol montre que 70 % de l'argent (+I) est complexé par celle-ci, avec une plus forte affinité pour les substances humiques et aromatiques (Settimo et al., 2015). Une étude plus récente a mis en avant que la capacité de complexation diffère selon que l'on considère des substances humiques et fulviques séparément ou la matière organique dans son ensemble (Kleja et al., 2016). En particulier, il était

attendu que la capacité de complexation des substances humiques diminue avec le pH et l'on a observé que les complexes de l'argent (+I) avec la matière organique dans son ensemble étaient stables, quel que soit le pH. L'hypothèse avancée est que Ag^+ interagit également avec les autres biomolécules présentes dans le sol ainsi qu'avec les microorganismes présents.

L'argent dans le sol se trouve aussi lié aux solides minéraux ou organiques présents. Les travaux de Li (2002) ont montré que la sorption de $\text{Ag}(+I)$ décroît dans l'ordre suivant : oxyde de Mn (birnessite) > matière organique particulaire > oxyde de Fe amorphe (ferrihydrite) > oxyde de Fe cristallin (goethite et hématite) > argile (kaolinite).

Des extractions séquentielles de l'argent réalisées dans le sol témoignent de ces affinités. Ainsi, seule une faible proportion (0,01 à 5 %) d'Ag est extractible à l'eau ou à l'acétate d'ammonium, donc peut être considérée comme échangeable. La proportion associée à la matière organique (de 0 à 40 %) et aux oxydes de métaux (Al, Fe, Mn) (de 0 à 50 %) varie selon la richesse du sol en matière organique et ses propriétés physico-chimiques (Coutris, Joner, et al., 2012; H. Hou et al., 2006; Jones et al., 1986). Ces résultats montrent le caractère peu libre de l'argent dans le sol.

D'autres conditions du sol ont aussi un rôle sur la spéciation de l'argent et notamment la présence ou non de O_2 . Des sols amendés en $\text{Ag}(+I)$ (sous forme d' AgNO_3) ont été incubés pendant 30 jours à 25 °C dans des conditions d'aérobie et d'anaérobie. Les résultats ont montré qu'en condition aérobie, la totalité d' $\text{Ag}(+I)$ s'est retrouvée liée avec la matière organique du sol ou les argiles, alors qu'en condition d'anaérobie, 50 % d' $\text{Ag}(+I)$ se sont retrouvés réduits en $\text{Ag}(0)$ (Hashimoto et al., 2017).

Au bilan, l'ensemble des travaux cités ci-avant (section 3.2.3.1) relatent le comportement de l'argent (+I) sous forme de sel soluble (AgNO_3). Il en ressort que Ag^+ est fortement lié à la matière solide du sol et que sa spéciation change en présence de soufre, conduisant à la formation d' Ag_2S insoluble. Les conditions anaérobies peuvent conduire à la réduction d' $\text{Ag}(+I)$ en $\text{Ag}(0)$, après que $\text{Ag}(+I)$ soit passé en phase dissoute, par désorption ou par dissolution. Les travaux présentés ici ne tiennent pas compte des nouvelles utilisations de l'argent, c'est pourquoi le comportement de l'argent nanoparticulaire est détaillé dans la section suivante.

3.2.3.2 *L'argent nanoparticulaire*

Une nanoparticule est définie par la norme ISO TS 80004-1 comme "un matériau dont au moins une des dimensions externes est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm, ou possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique". Plus spécifiquement, une nanoparticule est un nano-objet dont les trois dimensions externes sont à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules produites intentionnellement sont qualifiées de "manufacturées". Les nanoparticules peuvent aussi être produites non intentionnellement. L'ensemble des nanoparticules issues des activités humaines (manufacturées ou générées non intentionnellement) sont qualifiées « d'anthropiques ». Enfin, les nanoparticules peuvent aussi être produites naturellement dans l'environnement. C'est notamment le cas des nanoparticules biosynthétisées par des microorganismes, les nanoparticules formées par le volcanisme, les tempêtes de sable, les feux de forêt ou encore celle provenant de poussières cosmiques (Buzea et al., 2007; Hulkoti & Taranath, 2014).

Les nanoparticules manufacturées peuvent avoir différentes formes géométriques ; dans le cas des Ag-NPs (Ag(0)) : sphère ; cube ; triangle ; baguette... Elles peuvent être enrobées d'une couche inorganique ou organique qui les protège de l'agrégation et de toute dénaturation du matériau constitutif (typiquement l'oxydation pouvant conduire à la dissolution). La prise en compte de l'échelle nanométrique, des différentes formes et structures des nanoparticules complexifie l'étude du comportement des éléments constitutifs des nanoparticules dans l'environnement. Concernant les nanoparticules d'Ag(0), les potentielles transformations environnementales qu'elles peuvent subir sont un changement de l'état d'agglomération/d'agrégation, un changement du degré d'oxydation (Ag(0) vers Ag(+I)), la sorption de substances organiques ou inorganiques (Levard et al. 2012).

L'agglomération (réversible) et l'agrégation (irréversible) de particules sont des phénomènes physiques qui décrivent l'assemblage de particules en suspension en un ensemble de plus grande taille. Ces phénomènes traduisent une diminution de la stabilité de la suspension, ce qui conduit souvent à la sédimentation des particules. Dans la suite de ce manuscrit, et par souci de simplification, le terme d'agrégation sera indifféremment utilisé pour agrégation et agglomération.

L'agrégation peut être qualifiée d'homoagrégation si elle implique des particules de même nature, ou d'hétéroagrégation si elle se fait avec des particules de natures différentes. Le phénomène d'agrégation des nanoparticules peut être expliqué par la théorie Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) qui décrit la stabilité de la dispersion des colloïdes comme étant dépendante des forces de répulsions électrostatiques d'une part et des forces d'attraction de Van der Waals d'autre part (Dubascoux, 2007; Dwivedi et al., 2015; Wagner et al., 2014). Les forces de répulsions électrostatiques dépendent de la charge électrique et du potentiel de surface des particules, les forces de Van der Waals sont dépendantes de l'inverse de la distance interparticule au carré. La somme de ces deux forces permet de caractériser la stabilité : si elle diminue, la stabilité des particules diminue et

cela engendre le phénomène d'agrégation. Les Ag-NPs sont sujettes à l'agrégation du fait de la faible charge électrique de leur surface (matériau Ag(0) intrinsèquement peu chargé) qui, selon les conditions du milieu environnant (force ionique, pH, conditions redox), ne permet pas l'équilibre des forces de répulsion électrostatique et des forces d'attraction de Van der Waals.

La stabilité des Ag-NPs en suspension peut être augmentée de deux façons (Ju-Nam & Lead, 2008) :

- par stabilisation électrostatique (ou répulsion électrostatique). Elle peut être obtenue en modifiant la charge de surface des nanoparticules. Pour cela, généralement on joue sur le pH. La surface est alors négativement chargée (entre pH 3 et 9), typiquement par des groupes hydroxo- ou oxo-. Si le milieu est réducteur, des groupes sulfure participent également à la charge négative de la surface des Ag-NPs (Levard et al., 2012). Cependant, les contre-ions, présents en solution à proximité de la surface des nanoparticules, peuvent contribuer plus ou moins à masquer la charge de surface et donc à diminuer les forces de répulsion, provoquant l'agrégation des nanoparticules. Par exemple, Li et al. (2010) ont observé que la présence de NaNO₃, NaCl et CaCl₂ (30, 40 et 2 mM, respectivement) ont conduit à l'agrégation de Ag-NPs non enrobées. À l'inverse, dans de l'eau désionisée, les Ag-NPs non enrobées ont pu rester stables plusieurs semaines (Badawy et al., 2010). On peut donc jouer sur la composition en solution (nature et concentration des électrolytes), pour stabiliser les nanoparticules en suspension.
- par stabilisation stérique (ou répulsion stérique). La stratégie consiste soit à greffer chimiquement un polymère hydrosoluble à la surface des nanoparticules (pour les suspensions en milieu aqueux), soit à rajouter un polymère dans la solution afin qu'il s'adsorbe à la surface. En adoptant une configuration de type « chevelure » autour des nanoparticules, les molécules polymériques empêchent alors les nanoparticules de trop se rapprocher les unes des autres et donc de s'agréger. L'intérêt d'une telle stratégie est que son efficacité ne dépend en théorie ni du pH ni de la composition de la solution électrolytique. Cette stratégie peut aussi être efficace à concentration assez élevée en nanoparticules. Les molécules les plus utilisées pour stabiliser les Ag-NPs en suspension aqueuse sont le citrate (C₆H₈O₇, d'origine biologique), la polyvinylpyrrolidone (PVP, (C₆H₉NO)_n, d'origine synthétique), et la polyéthylèneimine branchée (BPEI, (C₂H₅N)_n, d'origine synthétique) (Badawy et al., 2010).

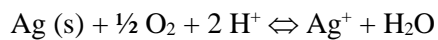
La stabilisation des nanoparticules en suspension est souvent consécutive à la combinaison des deux mécanismes (on parle alors d'effet électrostérique). C'est en particulier le cas lorsque des molécules organiques sont utilisées. Le pH et la composition de la solution électrolytique peuvent alors rester des facteurs déterminants. Par exemple, les Ag-NPs stabilisées par du citrate (charge de surface négative quand $3,13 < \text{pH}$ et jusqu'à $\text{pH } 6,40$, selon les valeurs de pK_a du couple acide citrique/citrate) s'agrègent en présence de Na⁺ (100 mM) à pH acide (3,0) et en présence de Ca²⁺ (100 mM) pour un pH entre 3 et 9 (Baalousha et al., 2013; Badawy et al., 2010). Par contre, elles

restent stables en présence d'ions alcalins et de substances humiques, ce qui suggère la prédominance d'un effet répulsif stérique (Cumberland & Lead, 2009). Les Ag-NPs enrobées par la PVP (PVP-Ag-NPs) (répulsion stérique) ou la BPEI (BPEI-Ag-NPs) (répulsion électrostérique, la BPEI conférant une charge de surface positive aux nanoparticules du fait de la présence de groupes NH_3^+) s'avèrent stables, les changements de composition et de force ioniques, de pH et de quantité de matière organique n'ayant pas d'effet sur l'agrégation des nanoparticules (Badawy et al., 2010; Kvítek et al., 2008; Levard et al., 2012; Li et al., 2012).

La plupart des expériences précédemment citées ont été menées dans un milieu aqueux et en conditions contrôlées. Plusieurs études sur le devenir des Ag-NPs dans des sols naturels ont été réalisées et donnent des indications plus pertinentes sur la réactivité des Ag-NPs par rapport à l'ensemble des propriétés du sol. Par exemple, à partir de l'étude de 16 sols australiens, Cornelis et al. (2012) ont conclu que l'homoagrégation des PVP-Ag-NPs est peu probable dans les sols étudiés du fait de la faible force ionique des solutions de sols. À partir de l'étude de ces mêmes sols en colonne saturée en eau (à la capacité au champ), l'hétéroagrégation des PVP-Ag-NPs avec des particules de sol a été observée (Cornelis et al., 2012). Cependant, pour les sols avec une forte matière organique dissoute, peu d'hétéroagrégation a été observée. L'étude cinétique de Cornelis et al. (2012) montre que les PVP-Ag-NPs (charge de surface négative) sont rapidement hétéroagrégées avec les oxydes de fer et les argiles du sol (maghémite et montmorillonite avec une charge de surface positive). Ainsi le transport des PVP-Ag-NPs dans le sol pourrait être à la fois limité par la sédimentation d'agrégats de sol et de NPs de grande taille, mais aussi favorisé par le transport d'agrégats de sol et NPs de petite taille. D'autres expériences sur des sols avec une texture dominante sableuse, une force ionique faible et une forte teneur en matière organique n'ont pas permis de mettre en évidence de phénomènes d'hétéroagrégation des PVP-Ag-NPs ; en conséquence, le transport des NPs a été total sur la colonne de sol (Braun et al., 2015; Yopasá Arenas et al., 2018). En conditions non saturées, la rétention et l'agrégation avec les particules de sol ont été plus importantes lorsque la force ionique était élevée ; lorsque celle-ci a diminué, les Ag-NPs (non enrobées et enrobées par du polyéthylène glycol (PEG) et du polysorbate 20 ont été libérées, ce qui suggère la prédominance d'un effet électrostatique (Liang et al., 2013; Tavares et al., 2015).

Au bilan, ces études montrent que les changements d'état d'agrégation des Ag-NPs dépendent des propriétés physico-chimiques de la solution de sol et du sol : force ionique, matière organique et granulométrie. La grande variabilité de ces propriétés joue un rôle majeur sur la rétention et le transport des Ag-NPs.

Les Ag-NPs peuvent aussi se dissoudre et passer sous forme d'Ag(+I). Le processus de dissolution repose sur l'oxydation d'Ag en présence d'oxygène et de protons, tandis qu'en milieu anaérobie, Ag(0) est très peu soluble (Li et al., 2010). La réaction de dissolution est la suivante :



Dans ces conditions oxydantes, la dissolution des Ag-NPs n'est pas directe, il se forme à la surface des Ag-NPs une couche d'Ag₂O(s), qui une fois solubilisée libère l'ion Ag⁺ (Levard et al., 2012; Li et al., 2010; Yin et al., 2002). En phase aqueuse, les conditions favorables à la dissolution des Ag-NPs sont un pH acide (< 6), et la présence de substances humiques (Li et al., 2010; Pokhrel et al., 2013). De plus, la cinétique de dissolution est plus rapide pour les Ag-NPs de petite taille, par exemple la dissolution des Ag-NPs de 5,4 nm est 7 fois plus rapide que pour des Ag NPs de 20,5 nm (Ho et al., 2010; Levard et al., 2012). Une étude a montré que la dissolution augmente de 26 % dans les solutions de sols naturels par rapport aux solutions de sol synthétiques ; Ag(+I) est fortement complexé à la matière organique dissoute (Cornelis et al., 2012). Selon les auteurs, l'augmentation du taux de dissolution pourrait être liée à Cl⁻, présent dans les sols étudiés, mais non présent dans la solution synthétique. Ainsi, en phase aqueuse, le rapport de concentration Ag/Cl détermine le devenir des NPs. Un rapport faible apparaît favoriser la dissolution des Ag-NPs, car une forte concentration en Cl⁻ entraîne la formation de complexes solubles AgCl_x^{(x-1)-} (x=2 à 4) (Levard et al., 2012). Mais la formation de tels complexes est limitée par l'agrégation aux fortes concentrations (concentration critique estimée à 2,3 g L⁻¹) (Li et al., 2010). De plus, la cinétique de dissolution diminue aussi fortement lorsque la concentration en Cl⁻ augmente, avec une constante de vitesse qui tend vers zéro aux concentrations les plus élevées (à partir de 0,6 g L⁻¹) (Ho et al., 2010). À l'inverse, un rapport fort, donc une faible concentration en Cl⁻ favorise la formation de AgCl(s) à la surface des NPs et la présence de ce précipité limiterait alors leur dissolution en empêchant l'oxydation de Ag(s) en Ag₂O(s) (Levard, Michel, et al., 2011; Li et al., 2010).

La matière organique dissoute jouerait également un rôle sur la réduction de Ag(+I) en Ag(0), avec formation de Ag-NPs (Akaighe et al., 2011). Ainsi, en solution aqueuse et en présence d'acides humiques, aquatiques ou de sol (100 mg L⁻¹), 5 % de Ag(+I) (AgNO₃) ont été transformés en 3 jours et à 22 °C en Ag-NPs (de forme sphérique, et avec un diamètre variant de 75 à 85 nm). Cependant, avec les acides humiques de sol, la formation d'Ag-NPs n'a été observée qu'à des températures de 90 °C, ce qui ne correspond qu'à des environnements particuliers comme les sources chaudes (Akaighe et al., 2011). Dans le sol, dans un contexte général, il est ainsi peu probable d'observer une réduction d'Ag(+I) en AgNPs par la matière organique dissoute.

Les boues issues des systèmes d'épuration représentent une voie d'entrée significative de l'argent, quelle que soit sa forme, dans les sols. Il est donc important de prendre en compte le comportement de l'argent dans ce type de matériau.

Pour Ag non nanoparticulaire, il a été montré qu'il se complexe aux thiosulfates dans les eaux usées. Puis il se transforme en Ag₂S (s) durant le processus de formation des boues dans les stations d'épuration (Bard et al., 1976). Un comportement similaire est observé pour les Ag-NPs, qu'elles

soient enrobées ou non et quelle que soit leur taille, avec une transformation en Ag₂S-NPs (Kaegi et al., 2013; B. Kim et al., 2010; Lombi et al., 2013; Whitley et al., 2013). Deux mécanismes de transformation ont été mis en évidence en fonction de la concentration en composé sulfuré. À des concentrations élevées de HS⁻ (32 mg L⁻¹), les Ag-NPs sont transformées directement en Ag₂S par une réaction solide-fluide. Aux faibles concentrations (3,2 mg L⁻¹) les Ag-NPs sont dissous puis les ions Ag⁺ formés réagissent avec les sulfures pour former Ag₂S (Liu et al., 2011). Le comportement d'agrégation et le partitionnement dans le sol des Ag₂S-NPs diffèrent de celui des Ag-NPs manufacturées, ainsi que de celui d'Ag(I), du fait de leur très faible solubilité (Whitley et al., 2013). À partir de sols cultivés amendés par des boues contenant des Ag-NPs, il a été montré que Ag₂S (s) est la forme principale sous laquelle se trouve l'argent et qu'il est distribué sous forme d'hétéroagrégats avec les particules de sol, de taille allant de $\leq 0,5$ à 3 μm ; les particules de sol impliquées dans ces agrégats sont préférentiellement des particules riches en S plutôt que des particules riches en Si (Pradas del Real et al., 2016). Des particules sulfurées mixtes Cu-Zn-Ag ont aussi été observées, ce qui donne une indication sur l'interaction d'Ag avec les autres métaux trace présents dans le sol. La présence de composés sulfurés (S²⁻, HS⁻) diminue la dissolution des Ag-NPs et la libération d'ions Ag⁺ en solution (N. D. Fletcher et al., 2019; Levard, Reinsch, et al., 2011). Cette diminution de la solubilité s'explique par la formation d'une couche d'Ag₂S à la surface des Ag-NPs ainsi que des nanoponts Ag₂S entre les nanoparticules (Levard, Reinsch, et al., 2011). Les ligands naturellement présents dans les sols (typiquement citrate, NO₃, cystéine) permettent également de prévenir la dissolution des Ag₂S-NPs en suspension (Navarro et al., 2014).

En résumé, les phénomènes d'oxydation que peuvent subir les Ag-NPs vont eux aussi dépendre des conditions physico-chimiques du sol et de la solution du sol : en milieu acide en présence d'O₂, Ag des Ag-NPs peut être oxydé en Ag₂O, puis dissous en Ag⁺ ; en présence de chlorures, les Ag-NPs vont précipiter sous forme d'AgCl(s), si le milieu est concentré des complexes AgCl_x^(x-1) solubles vont se former ; en présence de sulfures, les Ag-NPs sont transformées en Ag₂S nanoparticulaire, qui est très peu soluble.

L'ensemble des processus de transformations que peuvent subir les Ag-NPs dans l'environnement sol est résumé et schématisé par la Figure 1-7.

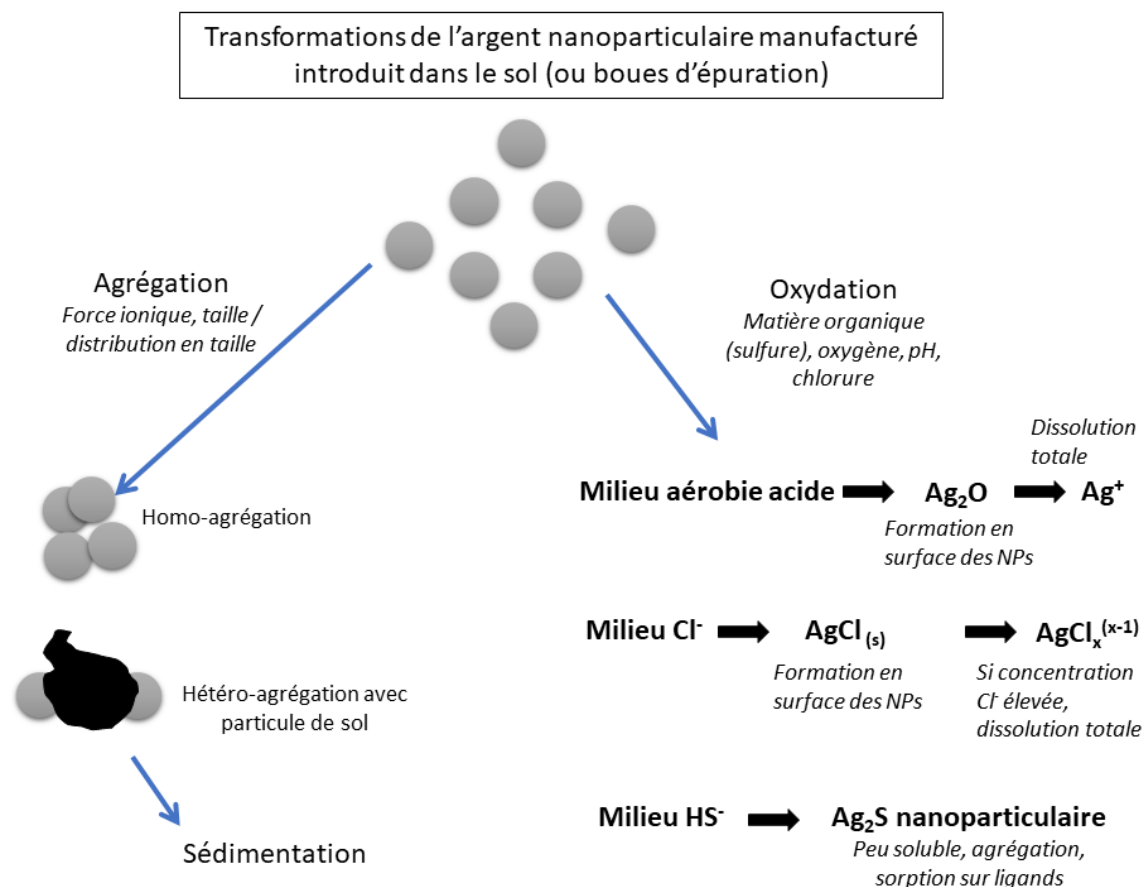


Figure 1-7 : Schéma simplifié du devenir des Ag-NPs manufacturées introduites dans le sol. Adapté de Pachapur et al. (2016).

3.2.4 Assimilation et toxicité pour les plantes, la faune et le microbiote du sol

3.2.4.1 L'argent ionique, complexé et élémentaire

L'argent est un élément non essentiel à la vie. Néanmoins, comme d'autres éléments trace métalliques non essentiels, il peut être assimilé par les végétaux. Il s'accumule alors dans les racines et semble se diffuser peu dans les autres parties végétales (Ratte, 1999). Cependant, peu d'informations sont accessibles et les données disponibles sont souvent partielles. Ainsi, par exemple, à partir d'essais culturaux sur des sols amendés en boue contenant Ag_2S (s) (120 mg kg^{-1}), des concentrations en argent allant de $2,0$ à $33,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ont été retrouvées dans les racines de maïs, salade, avoine et soja correspondant à des facteurs de bioaccumulation (FBC) allant de $0,02$ à $0,3$. Dans les autres parties des plantes, les concentrations étaient inférieures à 1 mg kg^{-1} (Hirsch, 1998). Dans des sols contaminés par des résidus miniers ($3\text{-}23 \text{ mg kg}^{-1}$), Kramer et al. (1994) rapportent des FBC de $1,4$ à 3 dans les racines d'herbe. Concernant la faune du sol, des concentrations en argent allant jusqu'à 30 mg kg^{-1} dans des vers de terre et jusqu'à 320 mg kg^{-1} dans des escargots ont été rapportées (Ratte, 1999). Chez les vers de terre, l'espèce *Lumbriculus terrestris* n'est pas accumulatrice d'Ag (FBC = 1) (Ratte, 1999). La bioaccumulation d'Ag par les microorganismes dépend de l'espèce considérée et de sa résistance à la

toxicité d'Ag⁺ (Trevors, 1987). Par exemple, les bactéries résistantes *Thiobacillus ferrooxidans* et *T. thiooxidans*, que l'on trouve dans des sols miniers, sont capables d'accumuler jusqu'à 250 g kg⁻¹ d'Ag (Trevors, 1987). L'accumulation au sein des cellules du microorganisme se fait sous forme d'Ag⁰ (s), d'Ag⁺ ou d'Ag₂O mais pas sous forme d'Ag₂S ou AgCl. Les mécanismes d'assimilation sont liés au codage du plasmide (ADN non chromosomique) des bactéries, c'est-à-dire qu'elles possèdent un code génétique capable de mettre en œuvre différents mécanismes de résistance comme la production de protéines chélatant Ag (Slawson et al., 1990).

La toxicité de l'argent pour les organismes vivants vient de sa forme dissoute et ionique Ag⁺ qui est facilement assimilable par les organismes. Sous ses autres formes chimiques pertinentes d'un point de vue environnemental, Ag₂S et AgCl, l'argent est sous forme solide et très peu soluble donc peu disponible pour les organismes vivants (Ratte, 1999). Néanmoins en présence d'ions chlorures, AgCl peut se transformer en complexes plus solubles AgCl_x^(x-1) (avec x= 2 à 4) et pourrait donc être assimilé et provoquer des effets toxiques. Les conditions environnementales du milieu considéré ont donc un rôle crucial dans la toxicité de l'Ag puisque cette dernière dépend de sa spéciation et en particulier de la disponibilité de l'ion Ag⁺. Le profil toxicologique de l'Ag sur la flore, la faune et le microbiote du sol a été étudié. En conditions hydroponiques, Ag⁺ a des effets toxiques à partir d'une concentration de 0,75 mg L⁻¹ sur les salades (Tableau 1-8). À l'inverse sous forme d'Ag₂S (s) et AgCl (s), l'argent est très peu toxique. Ce gradient de toxicité est le même pour les autres plantes étudiées (herbe, radis, souci, maïs) (Tableau 1-8). Sur la faune du sol, en particulier les invertébrés, peu d'études ont été menées. Ratte (1999) en rapporte deux : la première concerne *Lumbriculus terrestris* durant une exposition de 28 jours à Ag₂S (s), avec une diminution de la croissance des vers (concentration sans effet observable, NOEC 62 mg kg⁻¹) (Ewell et al., 1993); la seconde concerne les mêmes organismes après une exposition de 14 jours à 2000 mg kg⁻¹ d'Ag₂S (s), aucun effet n'étant observé (Beglinger & Ruffing, 1997). Ainsi sur la durée, Ag₂S (s) pourrait être toxique pour les vers de terre malgré sa faible solubilité. Ceci suggère que Ag₂S (s) dans ce milieu de culture puisse se solubiliser suffisamment au cours du temps pour induire des effets toxiques sur cette espèce de la faune du sol. Mais aucune information concernant la voie et la dose d'exposition n'est donnée dans ces deux publications. Il est donc difficile de conclure.

Pour le microbiote du sol, le gradient de toxicité général des cations métalliques est établi comme suit Ag⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Ba²⁺ > Cr³⁺ > Hg²⁺ > Zn²⁺ > Pb²⁺ > Na⁺ > Cd²⁺ (Ratte, 1999). Ag⁺ agit notamment sur les bactéries nitrifiantes intervenant dans les cycles de N, P et S, avec un fort effet inhibiteur sur les enzymes du sol : 39 % sur la phosphatase (10 μmol g⁻¹ Ag), 96 % sur l'arylsulfatase (25 μmol g⁻¹ Ag), 93 % sur l'uréase (5 μmol g⁻¹ Ag) (Domsch, 1984). Les modifications causées par Ag⁺ sur les cycles élémentaires sont persistantes (90 jours sans résilience observée) ; il provoque également des changements dans la diversité des communautés microbiennes (Throbäck et al., 2007). Sous forme sulfurée Ag₂S (s) dans les eaux usées et boues d'épuration, l'argent ne semble pas

provoquer d'inhibition sur les cycles de N, P et S (Pavlostathis & Maeng, 1998). Dans ces conditions Ag_2S (s) est peu soluble et apparaît donc peu disponible pour les microorganismes impliqués dans les cycles biogéochimiques de N, P et S. Au vu des observations dans les boues d'épuration et dans le sol Ag_2S ne devrait pas non plus avoir d'effet sur ces microorganismes.

Tableau 1-8 : Exemples de valeurs seuils en dessous desquelles aucun effet toxique n'est observé (NOEC) sur des végétaux exposés à Ag sous différentes formes (Ratte, 1999).

Espèce	Développement suivi (nb jours)	Forme Ag	NOEC (mg L ⁻¹)
<i>Lactuca sativa</i> (salade)	Germination (7j)	Ag_2S (s)	771
	Croissance (7j)	Ag_2S (s)	771
	Germination (7j)	AgCl (s)	750
	Croissance (7j)	AgCl (s)	750
	Germination (7j)	AgNO_3	0,75
	Croissance (7j)	AgNO_3	75
<i>Lolium perenne</i> (herbe)	Germination (7j)	Ag_2S (s)	771
	Germination (7j)	AgCl (s)	750
	Germination (7j)	AgNO_3	75
<i>Rhaphanus sativus</i> (radis)	Germination (7j)	Ag_2S (s)	771
	Croissance (7j)	Ag_2S (s)	771
	Germination (7j)	AgCl (s)	7,5
	Germination (7j)	AgNO_3	7,5
	Croissance (7j)	AgNO_3	7,5
<i>Tagetes patula</i> (souci)	Croissance (7j)	Ag_2S (s)	771
	Croissance (7j)	AgCl (s)	75
	Croissance (7j)	AgNO_3	75
<i>Zea mays</i> (maïs)	Croissance (7j)	Ag_2S (s)	771
	Croissance (7j)	AgCl (s)	75
	Croissance (7j)	AgNO_3	7,5

En résumé, la toxicité de l'argent est fortement dépendante de sa forme chimique. L'argent sous sa forme ionique libre et soluble Ag^+ est disponible pour les organismes vivants et induit des effets toxiques. Il est aussi inhibiteur des cycles des éléments nutritifs du sol N, P et S. Sous formes solides et peu solubles, Ag_2S (s) et AgCl (s), l'argent est peu disponible pour les organismes vivants et ses formes sont globalement peu toxiques pour la flore, faune et le microbiote du sol. Néanmoins, la grande majorité des études citées ici sont antérieures à l'an 2000 et sont rapportées dans la revue de Ratte (1999), correspondant à une problématique issue

des rejets de l'industrie de la photographie argentique (Gorsuch & Klaine, 1998). Ainsi les questions de toxicité relative aux Ag-NPs sont plus récentes et sont traitées ci-après.

3.2.4.2 L'argent nanoparticulaire

L'utilisation et les rejets d'argent sous forme nanoparticulaire ont relancé la problématique de la toxicité de l'argent dans l'environnement et en particulier dans le sol qui peut recevoir des boues contaminées en argent nanoparticulaire. Les Ag-NPs étant notamment utilisées comme antimicrobien, ses effets sur les végétaux, les invertébrés et le microbiote sont abordés dans cette partie.

L'assimilation des Ag-NPs passe également par les racines des plantes (Anjum et al., 2013). Cependant, la bioaccumulation des nanoparticules semble plus importante, comparativement à l'agent dissous, et avoir lieu préférentiellement dans les parties supérieures de certaines espèces végétales. Ainsi, pour des cucurbitacées cultivées en milieu hydroponique, Stampoulis et al. (2009) ont remarqué que les pousses contenaient 4,7 fois plus d'argent lorsque le milieu de culture contenait de l'argent sous forme d'Ag-NPs plutôt que sous forme dissoute. La distribution de l'argent nanoparticulaire dans les parties supérieures des plantes semble également varier selon l'espèce considérée. Ainsi, pour l'espèce *Arabidopsis thaliana*, en conditions hydroponiques, Wang et al. (2013) ont observé une concentration 10 fois plus importante dans les feuilles que dans la tige et la fleur. Pour de jeunes pousses de peuplier (*Populus deltoides* × *nigra*), les auteurs ont observé une accumulation préférentiellement dans les feuilles et la tige. Le transport de l'Ag au sein de l'organisme s'explique par la taille nanométrique des particules. À cette échelle, les nanoparticules peuvent traverser les parois cellulaires des racines, puis être transportées au sein de l'organisme (Geisler-Lee et al., 2012). En condition environnementale (sols), l'assimilation des Ag-NPs par les végétaux est plus complexe, car elle dépend des changements de spéciation d'Ag, des interactions des nanoparticules avec la rhizosphère ainsi que des propriétés physico-chimiques du sol (notamment les teneurs en argiles et carbonates) (Layet et al., 2019). Un essai comparatif de culture de blé a été réalisé en condition hydroponique avec des apports en Ag⁺, Ag-NPs (enrobage PVP, diamètre 57 nm) et Ag₂S-NPs (pas d'enrobage, diamètre 42 nm) (Pradas del Real et al., 2017). Cette étude a montré que les Ag₂S-NPs ont été partiellement dissoutes, probablement par les exsudats racinaires, mais que l'accumulation dans les racines et le transport des Ag₂S-NPs vers les autres axes végétatifs ont été moins importants que pour Ag⁺ et les Ag-NPs (Pradas del Real et al., 2017). D'autres travaux, en condition hydroponique, ont aussi montré une accumulation d'Ag₂S-NPs dans les racines (jusqu'à 1720 mg kg⁻¹ pour une exposition de 7 jours à 3 mg kg⁻¹ Ag) (Stegemeier et al., 2015; P. Wang et al., 2015). Cependant, Stegemeier et al. (2015) n'ont pas observé de dissolution des Ag₂S-NPs, mais une agrégation des Ag₂S-NPs à la surface des cellules racinaires et dans leurs cytoplasmes.

Concernant les invertébrés du sol, les études ont été principalement consacrées aux espèces sentinelles comme les nématodes, les vers de terre et les collemboles. L'assimilation des Ag-NPs avec différents enrobages (Polysorbate 20, PEG et citrate) par les nématodes (*Caenorhabditis elegans*) a été étudiée (Kleiven et al., 2018; Maurer et al., 2016; Meyer et al., 2010). L'assimilation des nanoparticules se fait par le système digestif. L'accumulation a été quantifiée par Kleiven et al. (2018)

qui ont retrouvé une concentration de 21 mg kg⁻¹ Ag dans les nématodes exposés à 1,56 mg kg⁻¹ d'Ag-NPs (enrobage Polysorbate 20 et PEG). Un cas de transfert intergénérationnel a même été observé dans les œufs du nématode (Meyer et al., 2010). L'assimilation par les vers de terre a aussi été étudiée (Baccaro et al., 2018; Coutris, Hertel-Aas, et al., 2012; Diez-Ortiz et al., 2015; Garcia-Velasco et al., 2016; Shoults-Wilson et al., 2011). Comme pour les nématodes, l'assimilation passe par le système intestinal et une partie des Ag-NPs serait excrétée (observé mais non quantifié) (Diez-Ortiz et al., 2015). Les Ag-NPs non excrétées s'accumulent dans les tissus des intestins, de la néphridie (organe excréteur) et des setae (poils microscopiques) (Diez-Ortiz et al., 2015; Garcia-Velasco et al., 2016; Shoults-Wilson et al., 2011). Une autre étude a été réalisée dans des conditions environnementales avec l'espèce *Eseinia fetida*, comparant l'accumulation d'Ag-NPs non enrobées (diamètre 47 nm ; 12,3 g Ag L⁻¹) avec Ag₂S-NPs (enrobage PVP ; diamètre 20 nm ; 3,6 g Ag L⁻¹) et Ag⁺ provenant d'une solution d'AgNO₃ (Baccaro et al., 2018). Les vers de terre bioaccumulent plus fortement les Ag-NPs et Ag⁺ (FBC de 1,5 et 1,1 respectivement, sans différence significative entre les deux) que les Ag₂S-NPs (FBC de 0,3). L'absence de différence d'accumulation entre Ag-NPs et Ag⁺ est expliquée par la formation biogénique d'Ag-NPs à partir d'Ag⁺ (Baccaro et al., 2018).

Outre les mécanismes d'assimilation et d'accumulation, les effets toxiques des Ag-NPs ont aussi été largement suivis sur les végétaux, les invertébrés et le microbiote. Pour les végétaux, les études *in vitro* mettent en évidence une toxicité des Ag-NPs vis-à-vis des végétaux ; cette toxicité se manifeste au niveau de la germination et de la croissance (racines et pousses) du fait de la perturbation du métabolisme (stress oxydatif) causée par l'internalisation des Ag-NPs dans les cellules végétales (Courtois et al., 2019; Cox et al., 2016; Geisler-Lee et al., 2012; Pradas del Real et al., 2017). Des effets génotoxiques au sein des cellules ont aussi été observés (Abdelsalam et al., 2018). Quelques études ont été menées en conditions environnementales (Tableau 1-9). On remarque que même à faible concentration (< 1 mg kg⁻¹), à long terme les mêmes effets toxiques sont observés sur la croissance, la germination, le stress oxydatif et que cela peut même se répercuter sur plusieurs générations.

Tableau 1-9 : Sélection d'études sur la toxicité des Ag-NPs sur le microbiote, les végétaux et les invertébrés conduites dans un environnement sol. Abréviations : PVP polyvinylpyrrolidone; PEI polyéthylèneimine; PEG polyéthylène glycol.

Organisme ou espèce cible	Matrice	Ag (taille ; enrobage ; concentrations appliquées dans le milieu)	Durée (jours)	Effets toxiques observés	Références
<i>Arabidopsis thaliana</i> (arabette)	sol	Ag-NPs (20 nm ; citrate ; 0,075 -0,3 mg kg ⁻¹)	63 j	Baisse de la croissance et de la germination des plants descendants sur plusieurs générations	(Geisler-Lee et al., 2014)
<i>Pinus muricata</i> (pin)	sol forestier	Ag-NPs (20 nm ; 350 - 750 mg kg ⁻¹)	120 j	Baisse de la croissance des pins (racines et pousses)	(Sweet & Singleton, 2015)
<i>Lycopersicon esculentum</i> (tomate)	sol agricole	Ag-NPs (9 nm; PEG ; 10 - 50 mg kg ⁻¹)	504 j	Baisse du rendement, augmentation du stress oxydatif et perturbation du cycle de photosynthèse	(Das et al., 2018)
<i>Arachis hypogaea</i> (arachide)	sol agricole	Ag-NPs (20 nm ; enrobage non précisé ; 50 - 2000 mg kg ⁻¹)	98 j	Baisse de la croissance des plantes et du rendement	(Rui et al., 2017)
<i>Eisenia fetida</i> (vers de terre)	sol artificiel	Ag-NPs (40 nm ; PVP ; 10, 100, 1000 mg kg ⁻¹) Ag ⁺ (10 -100 mg kg ⁻¹)	28 j	Inhibition de la croissance et reproduction, seuil de toxicité plus bas pour les Ag-NPs que pour Ag ⁺	(Shoults-Wilson et al., 2011)
<i>Eisenia fetida</i>	Sols standardisés (artificiels et naturels)	Ag-NPs (5 nm ; PVP et PEI, proportion 3:1 ; 0,05 et 14 mg kg ⁻¹)	14 j	Inhibition de l'activité enzymatique (catalyse) et dégradation de l'ADN à haute concentration	(Garcia-Velasco et al., 2017)
<i>Eisenia fetida</i>	sol amendé en boue	Ag-NPs (50 nm ; PVP ; 9 - 2200 mg kg ⁻¹), Ag ⁺ (9 - 2200 mg kg ⁻¹)	56 j	90% d'inhibition de la reproduction à haute concentration d'Ag-NP, 27% à faible concentration et avec Ag ⁺	(Lahive et al., 2017)

Organisme ou espèce cible	Matrice	Ag (taille ; enrobage ; concentrations appliquées dans le milieu)	Durée (jours)	Effets toxiques observés	Références
<i>Eisenia fetida</i>	Sol standardisé	Ag-NPs [1] (26 nm; sans enrobage ; 0 – 512 mg kg ⁻¹) Ag-NPs [2] (25 nm; PVP ; 0 – 512 mg kg ⁻¹) Ag-NPs [3] (17 nm; PEG et Polysorbate 20 ; 0 – 128 mg kg ⁻¹)	4 j	Des comportements d'évitement des sols traités en Ag-NPs par les vers ont été mis en évidence dans cet ordre Ag-NPs [3] < AgNPs [1] = Ag-NPs [2]	(Mariyadas et al., 2018)
<i>Allolobophora chlorotica</i> (vers de terre)	sol naturel	Ag-NPs (80 nm ; sans enrobage ; 0 – 1000 mg kg ⁻¹) Ag ⁺ (0-100 mg kg ⁻¹)	14 j	0% de survie au-delà de 250 mg kg ⁻¹ . Baisse de biomasse aux concentrations inférieures. Comportement d'évitement équivalent entre Ag ⁺ et Ag-NP	(Brami et al., 2017)
<i>Folsomia candida</i> (collembole)	Solution de sol artificiel	Ag-NPs (15 nm ; PEG et Polysorbate 20 ; 4-40 mg kg ⁻¹) Ag ⁺ (10 mg kg ⁻¹)	14 j	Toxicité aïgue (immobilisation) observée avec les solutions de sol à base de sables et kaolinite, pas de toxicité observée avec la solution de sol à base de tourbe	(McKee et al., 2019)
Communauté microbienne	sol forestier	Ag-NPs (20 nm; PVP ; 10 - 100 mg kg ⁻¹)	90 j	Baisse de la biomasse microbienne ; augmentation quotient métabolique indicateur de stress	(Carbone et al., 2014)
Bactéries nitrifiantes	sols agricoles	Ag-NPs (<20 nm ; suspension à 10% w/w en argent, avec des agents tensioactifs : PEG, et Polysorbate 20 ; 0,56 – 5 mg kg ⁻¹) Ag ⁺ (1- 15 mg kg ⁻¹)	28 j	Baisse de la toxicité avec l'augmentation des argiles et du pH, pas d'influence de C sur la toxicité	(Schlich & Hund-Rinke, 2015)
Communauté microbienne	sols amendés en boue	Ag-NPs (52 nm ; PVP ; 3 mg kg ⁻¹)	180 j	Ag-NPs inhibent la nitrification. Pas d'effet majeur observé sur la structure de la communauté microbienne	(Durenkamp et al., 2016)

Organisme ou espèce cible	Matrice	Ag (taille ; enrobage ; concentrations appliquées dans le milieu)	Durée (jours)	Effets toxiques observés	Références
Communauté microbienne	sols agricoles	Ag-NPs (10 et 50 nm ; PVP ; 0 - 3,2 mg kg ⁻¹)	30 j	Baisse de l'activité enzymatique après 7j. Après 30j pas de tendance nette, possible effet des propriétés des différents sol	(Eivazi et al., 2018)
Communauté microbienne	sol agricole	Ag-NPs (20 nm ; polyacrylate ; 0,01 - 1 mg kg ⁻¹)	365 j	Baisse de la biomasse microbienne et de l'activité enzymatique, de l'abondance des bactéries nitrifiantes à court et long terme	(Grün et al., 2018)
Communauté microbienne	sol amendé en boue	Ag-NPs (<20 nm ; suspension à 10% w/w en argent, avec des agents tensioactifs : PEG, et Polysorbate 20; 0.56, 1.67 et 5.0 mg kg ⁻¹) Ag ⁺ (0.56, 1.67 et 5.0 mg kg ⁻¹) Ag ₂ S-NPs (32 nm; 0.56, 1.67 et 5.0 mg kg ⁻¹) Ag ₂ S (s) (0.56, 1.67 et 5.0 mg kg ⁻¹)	180 j	Ag ₂ S-NP inhibe les bactéries nitrifiantes, mais moins que les autres Ag-NPs et Ag ⁺	(Schlich et al., 2018)
Communauté microbienne	sol amendé en boue	Ag-NPs (43 nm ; PVP ; 3-706 mg kg ⁻¹) Ag ⁺ (128 mg kg ⁻¹)	70 j	Ag ₂ S-NP inhibe les activités de nitrification et cela s'accroît au cours du temps	(Samarajeeva et al., 2019)
Communauté microbienne	sol amendé en boue	Ag-NPs (26 nm ; PVP ; 1-100 mg kg ⁻¹) Ag ₂ S-NPs (30 nm; pas d'enrobage ; 1 – 88 mg kg ⁻¹)	56 j	Ag-NP inhibe la colonisation bactérienne et fongique (Mycorhize). Ag ₂ S - NP n'affecte pas la biomasse microbienne ni la respiration mais pourrait provoquer des changements de structure de communauté (baisse du ratio Gram+/Gram-)	(Judy et al., 2015)

Chez les invertébrés, les effets toxiques observés sont de nature létale, reprotoxique et génotoxique (Courtois et al., 2019). Chez le nématode *C. elegans*, l'inhibition de la croissance et de la capacité de mouvement a été observée (Maurer et al., 2016; Meyer et al., 2010; Yang et al., 2017). En conditions environnementales (solutions en présence de matière organique naturelle), les Ag₂S-NPs sont très peu toxiques pour les nématodes du fait de leur faible solubilité (Collin et al., 2016; Meyer et al., 2010). Pour les vers de terre et les collemboles, de hautes doses d'Ag-NPs sont mortelles (CL₅₀ de 104 mg kg⁻¹ pour les vers) (Tableau 1-9). Des doses moins importantes provoquent l'inhibition de la croissance et de la reproduction (Tableau 1-9). Certaines espèces de vers de terre (par exemple, *Eisenia fetida* ou *Allolobophora chlorotica*) sont capables de mettre en place des stratégies d'évitement des zones contaminées en Ag⁺ et en Ag-NPs lorsqu'il y a dissolution des nanoparticules (Brami et al., 2017; Mariyadas et al., 2018). Cependant, sous forme d'Ag₂S-NPs, il n'y pas de stratégie d'évitement et l'argent est transporté par les vers le long du profil du sol (Baccaro et al., 2019). En effet, les Ag₂S-NP étant très peu solubles, contrairement aux Ag-NPs, il y a très peu d'Ag sous forme ionique libre dans la solution du sol, ce qui ne perturbe pas l'activité des vers.

Enfin, les Ag-NPs modifient l'abondance, la diversité ou la structure des communautés microbiennes ainsi que leur taux d'activité (Courtois et al., 2019). Les différents effets observés sur des organismes vivants dans des sols sont résumés dans le Tableau 1-9. Globalement, les effets des Ag-NPs sont la diminution de l'abondance et de l'activité des communautés microbiennes, en particulier celles impliquées dans les cycles de nitrifications, à court et long termes et à de faibles concentrations (entre 0,01 et 5 mg kg⁻¹). Les études ayant porté sur différents types de sols confirment que l'importance des effets des Ag-NPs diffère selon les propriétés physico-chimiques des sols.

En résumé, la toxicité de l'argent a été plus largement étudiée depuis l'émergence des Ag-NPs. Sous cette forme, l'argent affecte tous les compartiments du sol. L'assimilation et l'accumulation par certains végétaux sont à surveiller, car l'exposition peut conduire à une transmission inter générationnelle des NPs et les transferts dans la chaîne alimentaire sont possibles. Les invertébrés ont une capacité d'évitement des contaminations, mais restent sensibles aux fortes expositions. La biomasse microbienne peut aussi être affectée par des nanoparticules d'argent, même à faible concentration et même sous une forme sulfurée.

3.3. Détermination de l'argent dans les sols

La détermination de l'argent dans l'environnement doit *in fine* prendre en compte les différentes formes sous lesquelles on le retrouve pour pouvoir identifier les sources d'apport et comprendre son comportement et son devenir. La détermination de la concentration totale en argent est le préalable indispensable pour identifier les zones où cet élément peut poser problème et où il s'avèrera pertinent de déterminer sa spéciation. Dans cette thèse où l'analyse systématique d'échantillons de sol du RMQS constitue la première étape, on s'est donc intéressé principalement à la concentration totale de l'argent dans le sol. Ainsi cette section décrit les méthodes d'analyse utilisées pour la détermination de l'argent en concentration totale. Ces méthodes relèvent de la problématique générale des analyses en métaux trace (Tableau 1-10). Comme pour les PPGE, le schéma analytique global est le suivant : digestion de la matrice et passage dans une phase liquide pour libérer les analytes, éventuelle séparation des résidus et enfin analyse élémentaire par méthode spectroscopique.

3.3.1 Préparation de l'échantillon

La digestion de la matrice sol se fait généralement par voie chimique en présence d'acides ou mélange d'acides comprenant l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique ou l'acide sulfurique. Pour l'analyse de l'argent, plusieurs travaux anciens ont utilisé uniquement l'acide nitrique, considérant cela suffisant pour extraire la quasi-totalité de l'argent (argent libre, échangeable, lié à la matière organique, et inclus dans les oxydes), tout en évitant la formation de composés insolubles [AgCl(s), Ag₂S(s)] et sachant que Ag est très soluble dans l'acide nitrique (Jones et al., 1986; Papadoyannis et al., 1997). Une autre explication à ce choix de milieu de digestion vient de la méthode de détermination élémentaire originellement utilisée, la spectrométrie d'absorption atomique par four à graphite, GF-AAS. En effet de fortes concentrations en chlorures sont susceptibles de provoquer une perte d'analyte en raison de la formation d'AgCl qui est volatilisé (1500 °C) avant d'atteindre la température d'atomisation (2000 °C). La formation en phase gazeuse d'un composé chlorure-métal empêche alors l'absorption de la radiation émise pour une fraction de l'analyte (Ebarvia et al., 1988; Filatova et al., 2006; Slavin et al., 1984). Dans les études mentionnant une digestion à l'eau régale, une étape d'extraction de l'argent sous forme d'iodure à l'aide de méthylisobutylcétone (MIBK) a alors été utilisée afin d'éviter la formation d'AgCl(s) et de se prémunir ainsi d'interférence à toute étape du protocole analytique (Ebarvia et al., 1988; Saeki et al., 1995; Terashima, 1991). Il a été remarqué que la présence d'acide perchlorique diminue fortement la quantité d'Ag recouvré (le perchlorate d'argent AgClO₄ formé est lui aussi volatil) et il n'est donc pas recommandé pour l'analyse de cet élément (Saeki et al., 1995). Les méthodes les plus récentes utilisent l'acide nitrique ou un mélange d'acide nitrique, chlorhydrique et/ou fluorhydrique et des systèmes de chauffage par micro-ondes ou ultrasons permettant des taux de recouvrement de l'argent supérieurs à 97 % (Tableau 1-10).

3.3.2 *Détermination élémentaire*

L'abondance de l'argent dans les sols non contaminés est généralement inférieure à 1 mg kg^{-1} . Les méthodes spectrométriques d'absorption atomique ou d'émission atomique, ou de masse à couplage inductif à plasma sont donc plus indiquées à utiliser que les méthodes spectrométriques à fluorescence X qui ont des limites de détection (LD) de l'ordre du mg kg^{-1} pour Ag (Enzweiler & Vendemiato, 2004). La sensibilité, la précision et les interférences de ces méthodes sont discutées dans ce qui suit.

D'après le Tableau 1-10, toutes les méthodes présentées ont une sensibilité suffisante pour détecter Ag dans des sols non ou faiblement contaminés. La spectrométrie de masse atomique (ICP-MS) reste la méthode la plus sensible avec une LD allant jusqu'à $0,0005 \text{ mg (Ag) kg}^{-1}$ (sol) ce qui assure la quantification même pour un sol très pauvre en Ag. Cela est particulièrement utile dans les explorations spatiales pour les interprétations statistiques et géochimiques. Concernant la répétabilité on remarque que pour les études ayant eu recours à une minéralisation (en présence de HF), la répétabilité varie entre 3 et 6 %, quelle que soit la méthode utilisée (Tableau 1-10). Des coefficients de variation inférieurs à 1 % peuvent être obtenus en absorption atomique lorsqu'une extraction chimique de l'argent de la matrice est appliquée (Ebarvia et al., 1988).

Tableau 1-10 : Performances des méthodes analytiques pour l'analyse de l'argent en concentration totale dans les sols. Abréviations : GFAAS Spectrométrie d'absorption atomique par four à graphite ; FAAS Spectrométrie d'absorption atomique par flamme ; ICP-AES Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif ; Q-ICP-MS Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif avec quadrupôle; MIBK méthylisobutylcétone ; CRC cellule de collision réaction ; MRC matériel de référence certifié.

Prise d'essai échantillon (g)	Préparation	Extraction	Instrument	Autres	LD (mg kg ⁻¹)	CV (%)	Recouvrement (%)	Validation	Références
1-5 g	Digestion HNO ₃ (20 mL); chauffage à reflux	-	GFAAS		0,02	0,7	>95	Ajout dosé ^{110m} Ag	(Jones et al., 1984)
2 g	Digestion HNO ₃ / HCl (2 / 6) ; bloc chauffant	MIBK	FAAS		0,05	0,08	106	MRC : GXR3, GXR4, GXR5	(Ebarvia et al., 1988)
1 g	Digestion HNO ₃ / HCl (2,5 / 7,5) ; chauffage à reflux	-	ICP-AES		0,5	3%	nd	MRC : BCR143	(Schramel, 1989)
1 g	Digestion HF / HNO ₃ (1 / 1) ; Chauffage en bombe haute pression	-	ICP-AES		0,5	6%	nd	MRC : BCR143	(Schramel, 1989)
5 g	Digestion HCl (20 mL) ; chauffage à reflux	MIBK	FAAS		0,002	nd	94 -100	Ajout standard AgNO ₃	(Saeki et al., 1995)

Prise d'essai échantillon (g)	Préparation	Extraction	Instrument	Autres	LD (mg kg ⁻¹)	CV (%)	Recouvrement (%)	Validation	Références
0,1 g	Calcination 450°C, digestion eau régale (4 mL) ; chauffage micro-ondes	-	GFAAS		0,02	4,50%	105	MRC : IAEA GSS-5	(Anderson et al., 1996)
5 g	Digestion HNO ₃ (20 mL) ; chauffage à reflux	-	GFAAS		0,003	3,6	90-110	Ajout standard AgNO ₃	(Papadoyannis et al., 1997)
0,5 g	Digestion eau régale (10 mL) ; ultrasons	-	ICP-AES		0,02	6%	102%	MRC : SRM 2710	(Väisänen et al., 2002)
0,3 g	Digestion HNO ₃ , micro-ondes	-	ICP-AES		0,02	3%	82%	MRC : SRM 2710	(Väisänen et al., 2002)
1 g	Digestion eau régale (30 mL) ; chauffage à reflux	-	ICP-AES		0,02	4%	94%	MRC : SRM 2710	(Väisänen et al., 2002)
0,1 g	Digestion HNO ₃ / HF(3 / 4) ; chauffage microondes	-	Q-ICP-MS	CRC O ₂	0,003	5%	102%	MRC : SRM 2709	(Chang et al., 2003)

Prise d'essai échantillon (g)	Préparation	Extraction	Instrument	Autres	LD (mg kg ⁻¹)	CV (%)	Recouvrement (%)	Validation	Références
0,5 g	Digestion HNO ₃ / HCl / H ₂ O ₂ (7,5 / 5 / 1,5) ; bloc chauffant	-	ICP-AES		0,5	3%	98	CRM-SA-C	(Yang and Low, 2009)
0,003 - 0,03 g	Digestion HNO ₃ / HCl / HF (2,5 / 2,5 / 0,5) ; ultrasons	-	GFAAS		0,012	2,2	102	MRC : SRM 2710 et 2711	(De La Calle et al., 2011)
0,05 g	Digestion HNO ₃ / HCl / HF (3 / 2 / 1) ; chauffage micro-ondes	-	Q-ICP-MS	CRC O ₂	0,0005	6%	98%	MRC : GBW07402	(Guo et al., 2011)
1 g	Digestion eau régale (9 mL) ; chauffage à reflux	-	GFAAS	Pd comme modificateur	0,005	6%	103	MRC : NCS ZC73002	(Urbanová et al., 2013)
0,1 g	Digestion HNO ₃ (8 mL) ; chauffage micro-ondes à haute pression	-	Q-ICP-MS	In standard interne	0,002	nd	99	MRC : BCR 176	(Moeckel et al., 2020)

3.3.3 *Validation et matériaux de référence certifiés*

Contrairement aux PPGE, il existe de nombreux matériaux de référence environnementaux certifiés (MRC) pour leurs concentrations en Ag. Il s'agit notamment d'échantillons de sol, tels que les MRC NIST SRM 2710, GBW 07404 et IAEA-SOIL-5, ou encore le GSS 10-13. Ainsi les études récentes (Tableau 1-10) se basent sur des CRM pour la validation de méthode plutôt que sur des ajouts dosés (dopage), ce qui est plus fiable et assure une meilleure traçabilité.

3.4. Conclusion

L'argent est un contaminant à la fois ancien, et émergent du fait de ces nouvelles utilisations sous formes nanoparticulaires, pour ses propriétés biocides. Ainsi, on retrouve Ag dans de nombreux produits de consommation. L'apport anthropique d'Ag dans les sols provient principalement d'une part des activités minières et industrielles associées, d'autre part de la gestion des déchets contenant Ag (épandage de boues d'épuration, décharges). Dans le sol, Ag est associé à la matière organique et se retrouve préférentiellement sous forme d'Ag₂S(s). Sous forme nanoparticulaire, son devenir est complexe (agrégation, oxydation, dissolution, complexation, précipitation) et il dépend surtout des paramètres physico-chimiques environnementaux. La toxicité de l'argent provient de sa forme ionique Ag⁺, avec des effets néfastes pour les végétaux, les invertébrés et le microbiote. Sous forme Ag₂S(s), la toxicité est moindre du fait de la faible solubilité de ce solide. Cependant, sous forme nanoparticulaire (Ag-NP et Ag₂S-NP), l'argent semble plus facilement assimilé et transporté au sein des organismes vivants ; il provoque notamment des effets négatifs sur la croissance des végétaux et des invertébrés, et des inhibitions de l'activité microbienne. La demande et l'utilisation d'Ag étant en hausse ces dernières années, il devient important d'assurer un suivi concernant sa dispersion dans l'environnement et en particulier dans les sols qui sont un réceptacle important de ces émissions. L'étude de l'argent, à partir de réseaux systématiques de mesures comme le RMQS, peut ainsi aider à la réalisation de cet objectif en apportant d'une part des concentrations de référence, d'autre part, un suivi grâce aux campagnes de prélèvement ultérieures.

Chapitre 2. Matériels et méthodes

1. Zone d'étude et échantillonnages

1.1. La région Nouvelle-Aquitaine

1.1.1 Géographie de la région

La Nouvelle-Aquitaine est issue de la fusion au 1^{er} janvier 2016 entre les anciennes régions Aquitaine, Poitou-Charentes et Limousin, suite à la réforme territoriale de 2015 (LOI n° 2015-29 du 16 janvier 2015 relative à la délimitation des régions, aux élections régionales et départementales et modifiant le calendrier électoral, 2015). Elle regroupe 12 départements et compte 5,9 millions d'habitants (Figure 2-1, A). Elle possède une superficie de 84 036 km² ce qui en fait la plus grande région de France. De plus, dans le cadre du projet RMQS-2 (deuxième campagne 2016-2027), le Gers (département de l'Occitanie) est inclus dans la zone d'étude. Ainsi, la superficie totale de la zone étude est portée à 90 293 km² et le nombre d'habitants dans la zone d'étude à 6,1 millions.

À partir de la base de données CORINE Land Cover, la carte d'occupation des sols de la région montre que les territoires agricoles représentent 60 % de la surface régionale (Figure 2-1, C). La Nouvelle-Aquitaine est aussi la première région agricole de France sur de nombreux critères tels que la surface agricole utilisable (3,9 millions ha), le nombre d'exploitations (89 100 soit 16 % du total national) et la valeur agricole produite (11 milliards € en 2013) (DRAAF Nouvelle-Aquitaine, 2019b). L'orientation technico-économique de l'agriculture dans la région est fortement spécialisée en fonction des territoires (Figure 2-1, D). 54 % des exploitations sont tournées vers l'élevage, elles sont dominantes dans le Limousin ainsi qu'au sud des Pyrénées-Atlantiques. La culture céréalière représente 25 % des exploitations, avec une prédominance du blé dans le Poitou-Charentes et du maïs dans les Landes et le nord des Pyrénées-Atlantiques. La viticulture est concentrée autour la zone de Bordeaux, Cognac et Pau, elle représente 16 % des exploitations (Figure 2-1D).

La région possède aussi le plus grand massif forestier de France. La surface boisée s'étend sur plus de 2,8 millions d'hectares, principalement représentée par la forêt des Landes, les plateaux du Haut-Limousin et le Périgord vert (DRAAF Nouvelle-Aquitaine, 2019a). Le massif régional est caractérisé par une grande diversité d'essence et de peuplements. On y trouve une prédominance de feuillus (62 % du volume sur pieds) ainsi qu'une forte présence de résineux et particulièrement du pin maritime (24 % du volume sur pieds).

Le Gers est un département rattaché administrativement à la région Occitanie. Pour des raisons de convention entre Bordeaux Sciences Agro et le RMQS, ce département a été ajouté à la Nouvelle-Aquitaine pour la deuxième campagne d'échantillonnage et d'étude. Le Gers est également un département avec une occupation agricole très marquée (Figure 2-1,C). Le département possède 460 000 ha de surface agricole utilisable dont 66 % servent à la production de céréales (blé notamment). Les autres orientations agricoles dominantes sont l'élevage et la viticulture (4 % des surfaces) (DRAAF Occitanie, 2019).

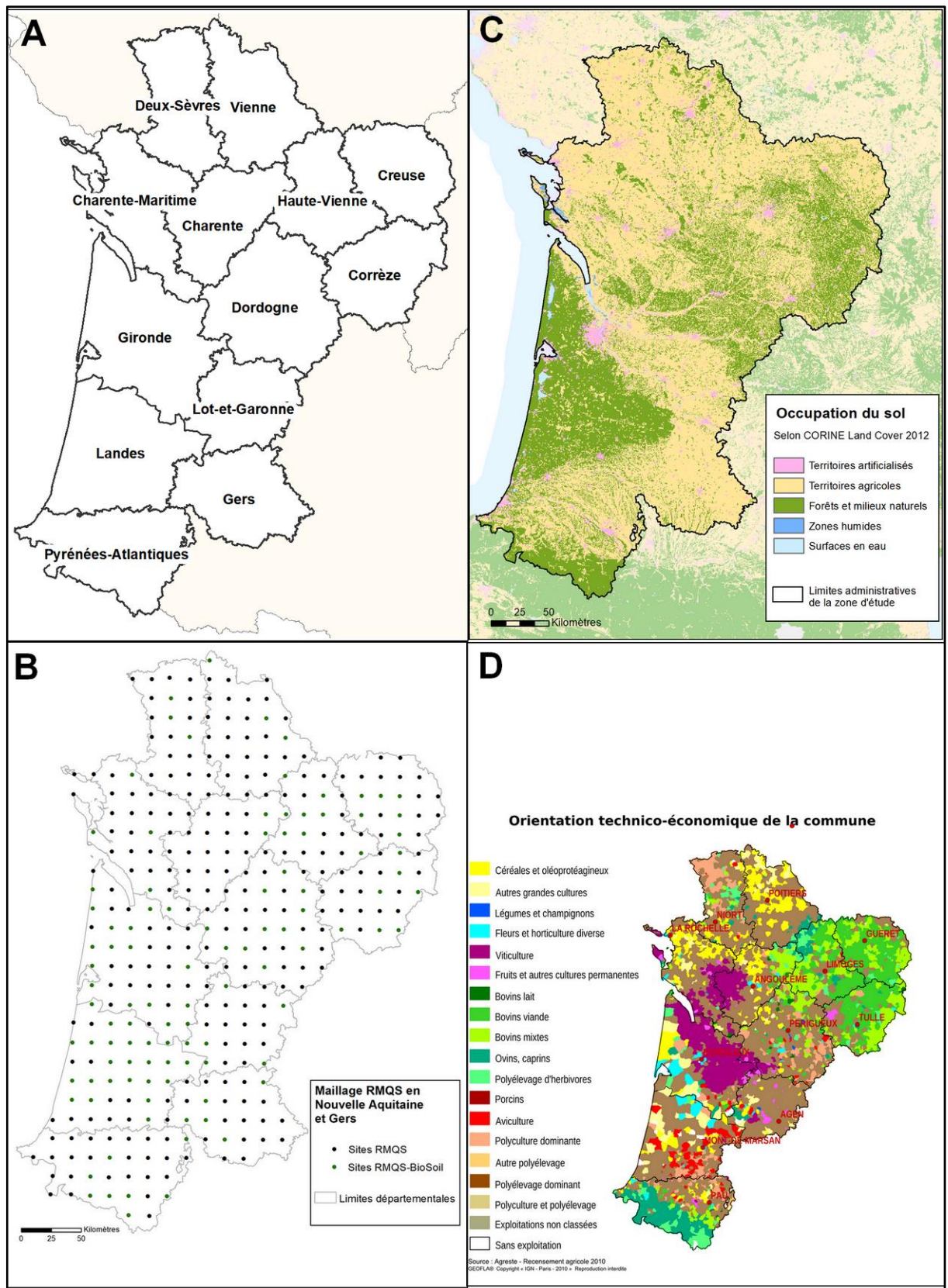


Figure 2-1 : A) Carte administrative des départements de la zone d'étude. B) Localisation des sites RMQS en Nouvelle-Aquitaine et Gers. C) Occupation du sol en cinq classes selon le CORINE Land Cover 2012 sur la zone d'étude. D) Orientations technico-économiques de l'agriculture en Nouvelle-Aquitaine par commune, issu de l'Agreste (DRAAF Nouvelle-Aquitaine, 2019b)

1.1.2 Géologie et pédologie de la zone d'étude

Les sols de la zone d'étude sont de nature très variée. Ils sont en relation étroite avec la grande diversité des formations géologiques présentes sur son territoire, mais également avec la variété climatique régionale. Les grands types de sols régionaux sont généralement en équilibre avec les différentes roches-mères présentes, les différents climats rencontrés dans la région, mais également avec l'occupation du sol (naturelle, agricole, forestière...) décrite ci-dessus. Ainsi, au sein de la zone d'étude, nous pouvons distinguer trois grands systèmes pédologiques qui apparaissent selon les trois critères définis ci-dessus.

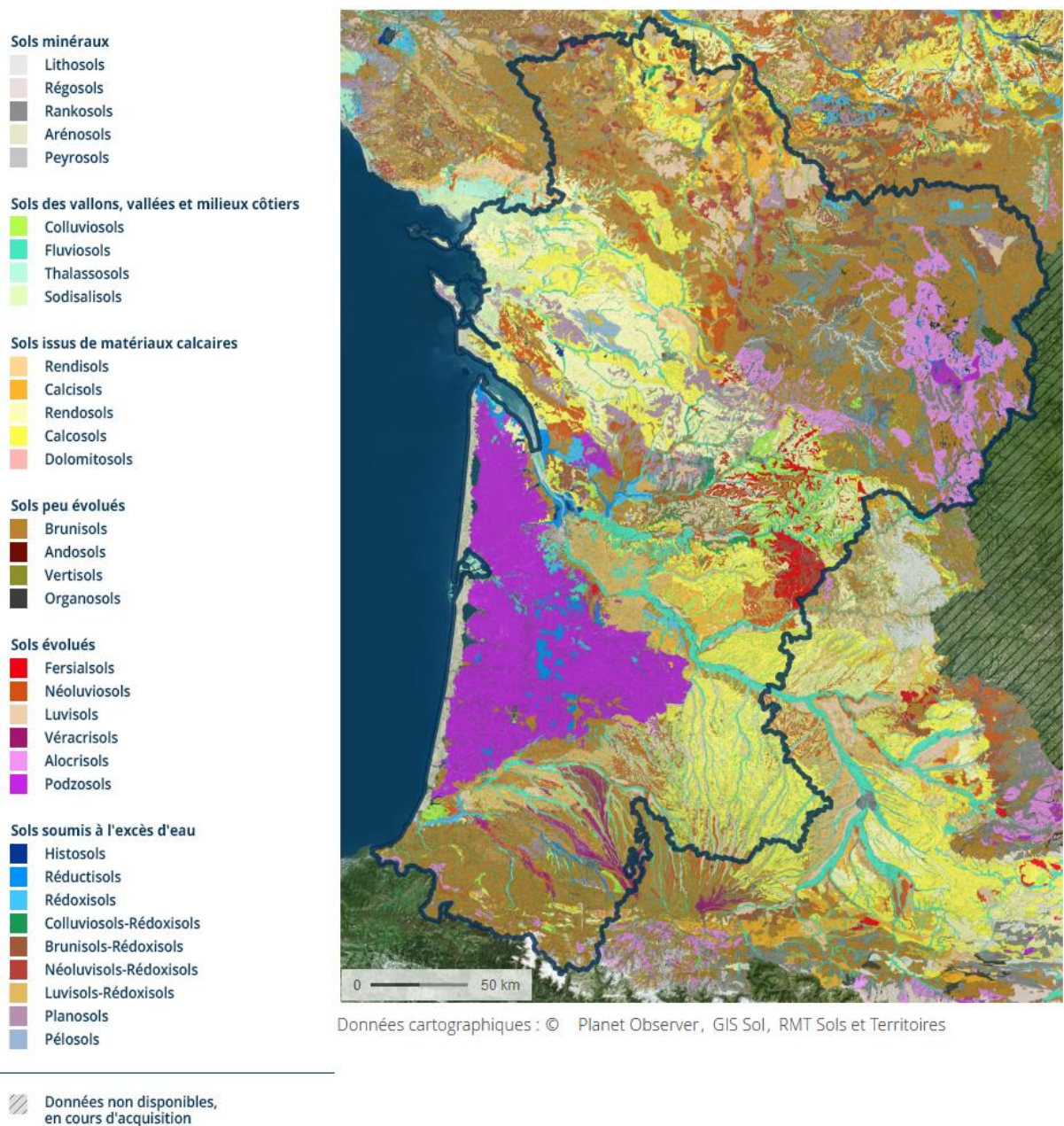


Figure 2-2 : Carte des sols dominants de zone d'étude 1/250 000. Issu du Géoportail ; programme Inventaire, Gestion et Conservation des Sols (IGCS) - volet Référentiels Régionaux Pédologiques (RRP).

- Les sols issus de matériaux d'origine sédimentaire :

i) Ces sols ont une forte présence dans la région du fait du contexte géologique principalement sédimentaire. Parmi eux, les sols calcaires sont prépondérants et se retrouvent sur les diverses formations géologiques calcaires ou molassiques régionales. Quel que soit l'âge des calcaires (jurassiques, crétacés ou tertiaires, jurassiques), ils ont des propriétés physico-chimiques communes. Le pH de ces sols est essentiellement basique, la réserve utile faible et le pouvoir chlorosant est variable selon le type de calcaire. C'est sur ces sols calcaires tertiaires que l'on retrouve les terroirs viticoles de la région tels que Saint-Émilion, Fronsac, Côtes de Bourg, mais aussi une partie du Bergeracois, les terroirs du Jurançon et les vignobles de Cognac.

ii) Les sols sableux noirs des Landes de Gascogne qui se distinguent par divers types de sols caractérisant les landes humides, sèches et mésophiles (Righi & Wilbert, 1984). Ces sols ont évolué essentiellement sur des matériaux sableux d'origine hydroéolienne du Quaternaire. L'occupation de ces sols est majoritairement de la forêt (pin maritime), néanmoins on observe plus localement de grandes exploitations consacrées à la maïsiculture et au maraîchage.

iii) Les sols alluviaux récents en bordure des grands fleuves régionaux (la Garonne, la Dordogne, l'Adour) et de tous leurs affluents. Ces sols, principalement constitués de matériaux détritiques, ont des potentialités agronomiques élevées pour la mise en culture et pour les prairies permanentes. Ces sols restent toutefois assez hydromorphes et sont souvent caractéristiques de zones humides dont la protection est plus ou moins règlementée (Larrat & Chéry, 2010).

iv) Les sols des anciennes terrasses de ces mêmes fleuves sont en majorité des sols brunifiés plus ou moins lessivés ou des sols graveleux. Les sols lessivés possèdent des qualités agronomiques intéressantes pour les grandes cultures. Cependant, sur les sols les plus graveleux, on retrouve quelques-uns des terroirs les plus prestigieux de la viticulture (Graves, Médoc, Sauternes, Pécharmant, etc.).

v) Les sols des dunes littorales recouvrent la façade atlantique sur près de 200 km de long au sud de la région Nouvelle-Aquitaine. Différents types de sols sont représentés, mais ils ont tous en commun leur faible degré d'évolution pédologique, leur acidité et leur réserve utile très faible. Dans ce contexte, l'occupation du sol y est très caractéristique, essentiellement forestière avec des essences d'arbre principalement thermophiles et xérophiles (pinacées).

vi) Les paléosols plus ou moins rubéfiés que l'on rencontre principalement dans l'ancienne région Poitou-Charentes (Vienne, Deux-Sèvres et au nord de la Charente), mais aussi dans les départements de la Dordogne et du Lot-et-Garonne et plus rarement dans les Pyrénées-Atlantiques. Ces sols proviennent de l'altération ancienne des massifs calcaires du Mésozoïque (Jurassique et Crétacé) (Figure 2-2). Les argiles de décarbonatation (issues de cette altération) ont subi une altération géochimique poussée en paléoclimat tropical qui a conduit à leur rubéfaction (fersiallisation,

ferruginisation). Les sols rencontrés dans ces zones reflètent l'histoire géologique et pédologique complexe de la région. Ces anciens sols tropicaux ne sont plus en équilibre avec le climat actuel et ils sont influencés par diverses altérations comme le lessivage plus ou moins intense des argiles, une dérubiéfaction qui conduit à des réactions d'oxydoréduction du fer et une recarbonatation locale due à des colluvionnements calcaires.

- *Les sols issus de formations géologiques plissées :*

Au sud de la zone d'étude, on rencontre des sols de paysages spécifiquement montagneux au niveau de la chaîne des Pyrénées. Dans ce contexte, ces sols possèdent des propriétés physico-chimiques communes. En effet, ils sont généralement plutôt acides, peu épais ce qui leur donne des propriétés chimiques proches de celles de leur matériau parental. Les types de sols les plus courants sont les sols brunifiés, plutôt acides. On y trouve aussi quelques sols assez lessivés, mais également des sols, très humifères et des sols légèrement acides sur calcaire ancien, dur et peu altéré. Dans ce contexte, ces sols pyrénéens sont consacrés majoritairement à la forêt. L'occupation agricole est surtout tournée vers les prairies avec des élevages plutôt de type extensif, même si on retrouve localement au niveau des grandes vallées pyrénéennes des sols plus épais et plus riches consacrés aux grandes cultures (céréales).

- *Les sols issus de matériaux d'origine granitique ou métamorphique :*

Localisés essentiellement dans le Limousin et le nord de la Dordogne, ces sols se rencontrent sur des matériaux granitiques ou métamorphiques (Figure 2-2). L'érosion des montagnes du Massif central a amené ces roches en surface. Leurs altérations ont généré la majeure partie des sols du Limousin. Les sols rencontrés ont des caractéristiques physico-chimiques souvent acides, voire très acides, peu épais, avec une faible réserve utile et avec des contraintes assez fortes pour la mise en culture. Ils contiennent généralement beaucoup de sables et peu d'argile. Sur ces sols, principalement des sols brunifiés acides, l'occupation est dominée principalement par la forêt et des prairies permanentes consacrées à l'élevage. Néanmoins, sur les sols les plus riches et quand les conditions climatiques le permettent, on y rencontre des châtaigneraies, mais également des vergers (pommeraies) et des grandes cultures (céréales).

Cette description est très loin d'être exhaustive et de nombreux autres sols pourraient être cités dans notre zone d'étude, notamment les sols salés maritimes ou les sols plus spécifiques des marais locaux (tourbières). Cependant, compte tenu du maillage relativement large du RMQS, ces types de sols, très localisés, ne sont pas forcément bien représentés au sein du réseau.

1.2. Stratégies d'échantillonnage des sites RMQS et méthodes de prélèvements

Parmi les 2170 sites métropolitains du RMQS, la zone d'étude (Nouvelle-Aquitaine et Gers inclus) compte 356 sites, dont 105 sites RMQS-Biosoil conjoints avec le réseau ICP-Forest (Figure 2-1B). La deuxième campagne de prélèvements (RMQS-2) a lieu sur la période 2016-2027 selon une stratégie d'échantillonnage spatio-temporelle annualisée différente de la première campagne (cf ci-après). L'ensemble des prélèvements et observations d'un site RMQS est réalisé selon un même mode opératoire défini dans le manuel du RMQS et fait l'objet d'un suivi qualité par l'unité InfoSol du centre INRAE Val-de-Loire d'Orléans (Jolivet et al., 2006, 2017). Les stratégies d'échantillonnages des deux campagnes, les modalités de sélection des parcelles ainsi que les méthodes de prélèvements de sol sont décrites ci-après.

1.2.1 Stratégies d'échantillonnage spatio-temporelles des sites RMQS

Lors de la mise en place du réseau, durant la première campagne, les sites RMQS ont été mis en place de façon « régionalisée » (Figure 2-3A). En effet, les premiers sites pilotes ont été installés en Indre-et-Loire et Loiret par l'unité InfoSol pour tester la faisabilité des opérations. Puis les partenaires régionaux ont assuré la mise en place du RMQS sur le territoire métropolitain. En Nouvelle-Aquitaine, les sites ont été installés par les Chambres d'agriculture départementales de la région, la Chambre Régionale d'Agriculture de Poitou-Charentes et Bordeaux Sciences Agro entre 2002 et 2008.

Le RMQS-2 fait l'objet d'une stratégie annualisée, optimisée sur la base des résultats nationaux du RMQS-1 (Allard et al., 2012). L'objectif de cette stratégie est de détecter le plus rapidement une éventuelle évolution des paramètres du sol analysé, sans attendre l'ensemble des résultats du réseau. Il s'agit de créer un schéma d'échantillonnage annuel avec une répartition spatiale homogène des sites afin d'établir a priori un calendrier de prélèvement des sites. L'optimisation s'est basée sur la teneur en carbone organique dans les sols et la classification des sites en fonction de l'occupation des sols en quatre groupes (1- cultures ; 2- prairies ; 3- forêts ; 4- autres). En premier lieu, un schéma d'échantillonnage annuel, dit aléatoire, a été simulé en regroupant les sites RMQS par grappe de 12 ce qui correspond à une campagne d'échantillonnage de 12 ans. Dans chaque grappe, un site est tiré au hasard sans remise, dénommé échantillon annuel. Les autres sites forment un ensemble appelée échantillon complet. Cela signifie qu'environ 8 % des sites sont échantillonnés chaque année. Le schéma d'échantillonnage annuel a été optimisé en cherchant, entre chaque échantillon annuel et l'échantillon complet, à minimiser les écarts entre les répartitions des données d'occupation du sol et les intervalles interdéciles des teneurs en carbone. Pour cela un algorithme de recuit simulé a été mis en œuvre. Il s'agit à partir d'un schéma initial d'effectuer des changements dans les sites tirés au hasard, afin de parvenir à trouver un minimum à la somme de ces écarts, qui correspond à ce qu'on appelle la fonction objectif. L'algorithme décrit par Allard et al. (2012) est disponible en Annexe 1.

Le schéma optimal retenu est celui qui donne la valeur minimale de la fonction objectif. On obtient ainsi un schéma d'échantillons annuels dont l'ensemble des sites de chaque grappe est caractérisé par une répartition des occupations de sol et une répartition des déciles des teneurs en carbone qui sont toutes deux très proches de celles de l'échantillon complet. La distribution des échantillons annuels est illustrée par la Figure 2-3B. Pour notre zone d'étude, cela représente 29 à 31 sites à échantillonner chaque année.

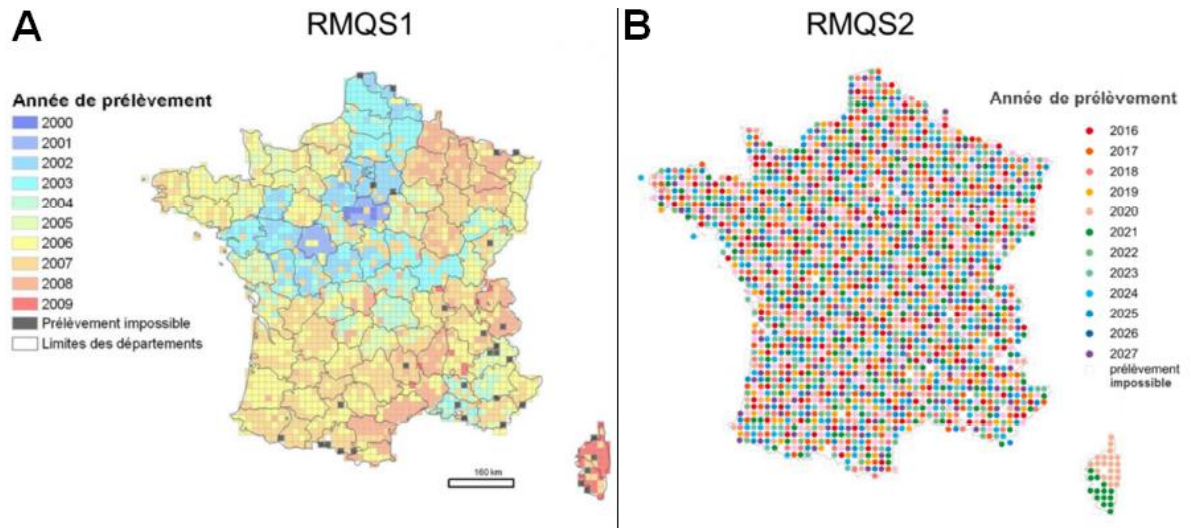


Figure 2-3 : A) Stratégie d'échantillonnage RMQS-1 régionalisée. B) Stratégie d'échantillonnage RMQS-2 annualisée. Issu de Jolivet et al. (2017).

1.2.2 Mise en place du dispositif RMQS sur site et prélèvements

Les sites RMQS sont théoriquement situés au centre du carré de maille correspondant. Néanmoins, pour être représentative, la zone de prélèvement doit respecter plusieurs critères tels que :

- posséder un sol naturel ou cultivé ;
- disposer d'une surface homogène d'au moins 1000 m² (même couleur de surface, même comportement physique, mêmes précédents culturels et végétation, même topographie, etc.) ;
- obtenir une autorisation de prélèvements de l'exploitant ou du propriétaire de la parcelle.

Ainsi, les zones urbanisées ou fortement anthropisées comme les sites industriels, anciennes décharges ou carrières, talus et remblais sont exclues du RMQS. Compte tenu de ces contraintes, une tolérance de 1 km autour du point théorique est acceptée pour la sélection du site. Une fois le site sélectionné, le dispositif de prélèvement et de description de sol est mis en place (Figure 2-4).

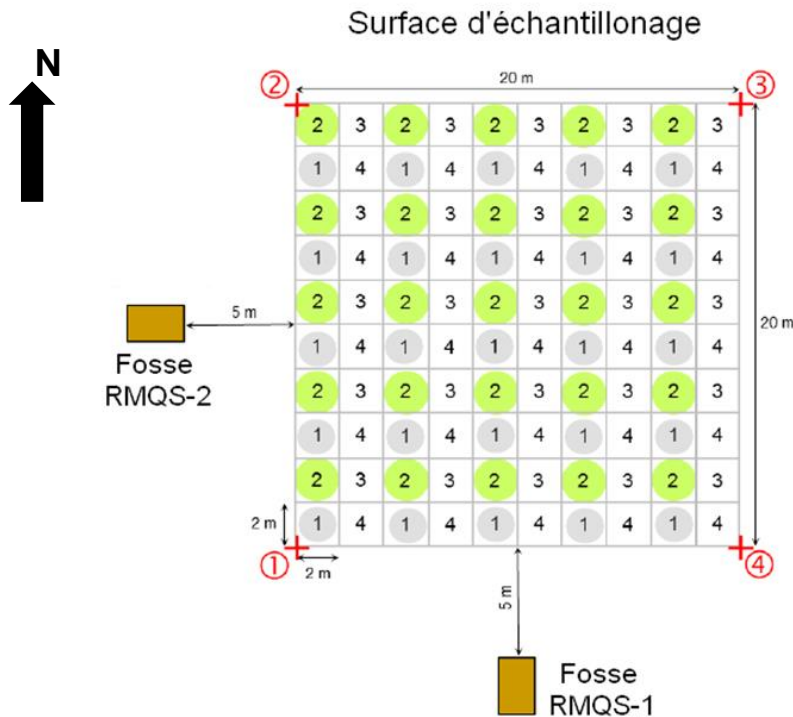


Figure 2-4 : Schéma de la surface d'échantillonnage du RMQS. Les placettes grisées ont été prélevées durant la première campagne. Les placettes vertes sont prélevées durant la deuxième campagne. Modifié d'après Jolivet et al. (2017).

Le dispositif est placé selon une orientation nord-sud. Il comporte une surface d'échantillonnage de 20×20 m et une fosse pédologique. La surface d'échantillonnage est divisée en 100 placettes de 2×2 m. Ce plan d'échantillonnage est de type aléatoire stratifié, il est prévu pour être échantillonné durant 4 campagnes. Lors de la première campagne, les 25 placettes portant le numéro 1 ont été échantillonnées, durant la deuxième campagne ce sont les placettes numérotées 2 qui sont échantillonnées (Figure 2-4). Au sein de chaque placette, l'emplacement du prélèvement est choisi aléatoirement. Le prélèvement du sol est réalisé à l'aide d'une tarière sur 2 ou 4 couches de sol selon la campagne considérée (Tableau 2-1). Les 25 prélèvements de chaque couche sont ensuite mélangés pour former un échantillon composite, représentatif des 400 m^2 de la surface d'échantillonnage. L'échantillon composite est envoyé au CEES pour traitement, analyses archivage et possibles analyses ultérieures.

Tableau 2-1 : Détermination des profondeurs d'échantillonnage pour les prélèvements des échantillons composites de sol en fonction des campagnes RMQS.

0 - 30 cm	RMQS-1	RMQS-2
Composite 1		
30 - 50 cm		
Composite 2		
50 - 75 cm	-	
Composite 3	-	
75 - 100 cm	-	
Composite 4	-	

La fosse pédologique est creusée à 5 m de la surface de prélèvement, au sud lors du RMQS-1, à l'ouest lors du RMQS-2 (Figure 2-4). Ses dimensions doivent être suffisamment grandes pour la description du sol, la réalisation des prélèvements des horizons et la détermination des densités apparentes (Figure 2-5). La description du solum et de ses propriétés est faite en suivant le système français de classification des sols, le Référentiel pédologique 2008 (Association française pour l'étude du sol (Afes), 2009).



Figure 2-5 : Photographie d'une fosse pédologique sur un site RMQS. Les horizons explicités (LAc1, Sci, Cca) correspondent à un CALCISOL fersiallitique issu de calcaire fissuré, cultivé

Dans le cadre du présent projet sur les métaux émergents, 35 sites ont été échantillonnés durant la campagne RMQS-2 entre 2016 et 2018 en fonction du schéma d'échantillonnage annualisé décrit ci-dessus (Figure 2-6). Ce sont les horizons de surface de la fosse qui ont été échantillonnés en plus de ceux prévus pour le projet RMQS-2.

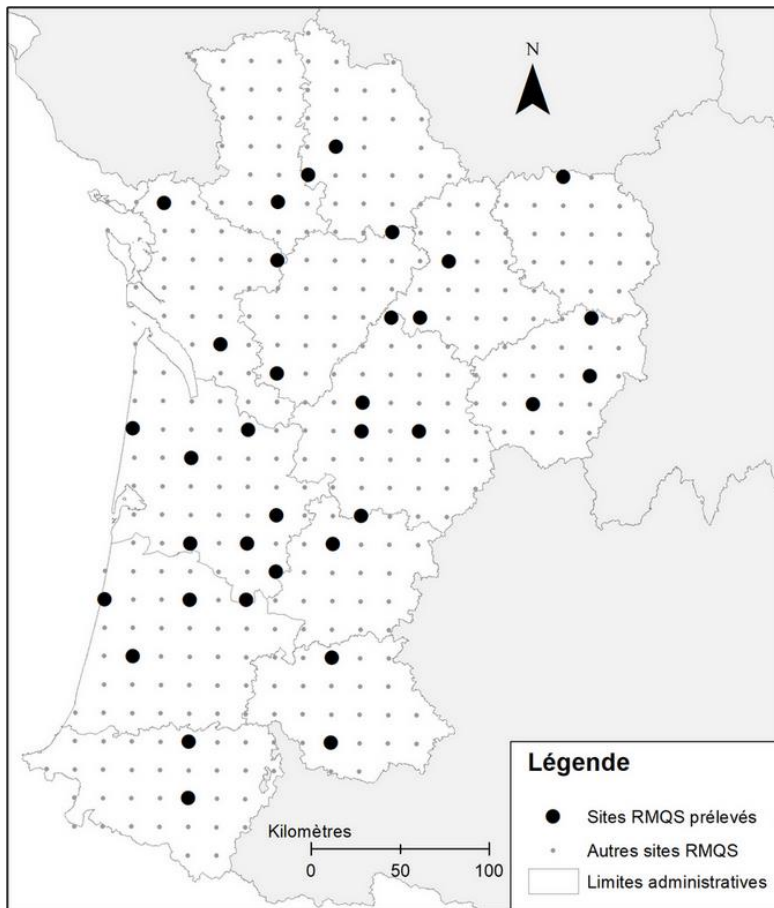


Figure 2-6 : Localisation des 35 sites prélevés durant la campagne RMQS-2 pour le projet de thèse.

Parallèlement, plusieurs observations et mesures sont réalisées sur un site RMQS :

- le géoréférencement des sites à l'aide d'un GPS centimétrique (4 coins de la surface d'échantillonnage et la fosse) ;
- la description de la végétation en place ;
- la description de l'environnement du site (présence d'éléments naturels ou anthropiques dans le paysage) ;
- le prélèvement d'éléments grossiers (RMQS-2 uniquement) ;
- le prélèvement de mottes pour la détermination du réservoir utile du sol (RMQS-2 uniquement) ;
- une enquête sur les pratiques agricoles de la parcelle auprès de l'exploitant et/ou du propriétaire.

2. Méthodes analytiques

2.1. Préparations des échantillons

2.1.1 Séchage et broyage

Une fois prélevés et acheminés au laboratoire, les échantillons de sols ont été séchés à l'étuve à 40 °C durant 48 h. Les échantillons sont considérés comme secs dès lors que le suivi de masse est constant. Le sol a été concassé une première fois à la main, avec un mortier et un pilon en porcelaine, afin de désagréger mottes et agrégats. Le sol est ensuite passé à travers un tamis de 2 mm d'ouverture afin de récupérer uniquement la terre fine et séparer les éléments grossiers et les débris végétaux. Pour la détermination des concentrations en métaux, un deuxième broyage est réalisé afin d'obtenir une granulométrie plus fine et homogène. Ce broyage est nécessaire pour l'étape de minéralisation, car il augmente la surface de réaction des acides sur l'échantillon. Ainsi, une aliquote d'environ 10 g a été broyée à l'aide d'un broyeur de type mortier avec un bol en agate.

2.1.2 Substances chimiques et matériaux de référence

Pour la minéralisation des échantillons de sols, les acides nitrique (70 %), chlorhydrique (37 %) et fluorhydrique (49 %) (fournis par JT BAKER) de pureté analytique ont été utilisés. Des solutions élémentaires d'Ag, Cd, Cu, Pb, Pd, Pt Rh concentrées à 1000 µg L⁻¹ ont servi pour l'étalonnage. L'indium et l'iridium conditionnés en solutions concentrées à 1000 µg L⁻¹ ont été utilisés comme étalons internes. Les dilutions ont été effectuées avec de l'eau désionisée ultrapure produite par un système Milli-Q® (Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne), ayant une résistivité de 18,2 MΩ·cm et une concentration de carbone organique total ≤ 2 µg kg⁻¹. Étant donné l'absence de sols de référence contenant l'ensemble des éléments d'intérêts, le sédiment JSd-2 fourni par le Geological Survey of Japan (Ibaraki, Japon) a été choisi pour les analyses d'éléments trace métalliques dans le sol.

2.1.3 Méthodes de minéralisation

La minéralisation est l'étape qui permet la mise en solution des éléments à déterminer par solubilisation complète de l'échantillon solide de sol ; c'est le préalable à la détermination élémentaire. C'est donc une étape cruciale qui ne doit pas entraîner de pertes par volatilisation ou adsorption sur le flaconnage ni de contaminations de l'échantillon. Le protocole de minéralisation a été développé, validé et mis en oeuvre à l'IPREM.

Les minéralisations ont été effectuées dans un milieu acide et oxydant dans un four à microonde en système fermé. Le mélange d'acides utilisé est composé d'acide nitrique (HNO₃), d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide fluorhydrique (HF). Le mélange HNO₃/HCl dans des proportions 1:3 forme l'eau régale, un puissant oxydant. L'utilisation de ce mélange est justifiée par la solubilité du Pt dans l'eau régale qui forme ainsi l'acide hexachloroplatinique H₂PtCl₆ (Pascal et al., 1958). L'eau régale peut au premier abord poser problème pour l'analyse d'Ag par formation du précipité AgCl(s).

Néanmoins Ag reste soluble lorsqu'il est présent en faible quantité dans les solutions concentrées en Cl⁻, en formant des complexes de type $\text{AgCl}_n^{(1-n)}$ (Jonte & Martin, 1952). Il est donc possible de procéder à des déterminations élémentaires en Ag dans un milieu acide avec HCl si celui-ci est suffisamment en excès. HF est nécessaire pour une minéralisation complète en provoquant la dissolution des minéraux silicatés. Les proportions des trois acides utilisés ont été optimisées en fonction des appareils utilisés et des résultats visuels de minéralisations (Tableau 2-2).

Deux appareils ont été utilisés, le four à microonde Multiwave GO (Anton Paar) à Bordeaux Sciences Agro, et le modèle Ethos Touch Control (Milestone) à l'IPREM. Ces deux appareils sont composés de flaconnages (matras et bouchons) en Polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le flaconnage a été nettoyé avec un mélange d'acide nitrique (5 mL) et d'eau ultrapure (5 mL) durant des cycles de nettoyage à 200 °C, afin de minimiser les contaminations. Les conditions opératoires de minéralisation des sols avec le Multiwave GO sont décrites dans le Tableau 2-2. Des difficultés ont été rencontrées durant l'étape de minéralisation avec le sédiment JSd-2 en utilisant le microonde Multiwave GO. En effet, le flaconnage de cet appareil est équipé de bouchons de sécurité qui permettent le dégazage en cas de surpression (avec perte d'échantillon) au-delà d'une pression interne de 20 bars. Pour un mélange de HNO₃ et HCl cette pression est atteinte à partir de 180 °C. Or, pour assurer une minéralisation efficace du sédiment, il s'est avéré nécessaire d'avoir une température cible de 200 °C. De plus, la prise d'essai du JSd-2 a été optimisée (diminution graduelle) pour tendre vers un minéralisat sans résidu tout en restant représentatif de l'échantillon initial (écart maximum de répétabilité fixé à 10%).

Tableau 2-2 : Conditions opératoires des minéralisations selon les fours à microondes utilisés.

Appareil	Type d'échantillons	Prise d'essai (mg)	Acides (volume en mL)	Température cible finale et durée	Appréciation visuelle du minéralisat
Multiwave GO	Sol	150	HNO ₃ / HCl / HF : 2 / 6 / 2	180°C pendant 60 min	Sans résidu
Multiwave GO	JSd-2	100	HNO ₃ / HCl / HF : 2 / 6 / 2	180°C pendant 60 min	Résidus important
Ethos	Sol	100	HNO ₃ / HCl / HF : 1,5 / 4,5 / 1	200°C pendant 20 min	Sans résidu
Ethos	JSd-2	30	HNO ₃ / HCl / HF : 1,5 / 4,5 / 1	200°C pendant 20 min	Sans résidu

2.2. Caractérisation physico-chimique des sols

Les échantillons composites prélevés lors du RMQS-1 ont été analysés par le Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRAE à Arras. Le laboratoire est accrédité par le Comité français d'accréditation (Cofrac). Les analyses réalisées pour la détermination des paramètres exploités dans cette thèse sont détaillées ci-après :

- La granulométrie (5 fractions) a été déterminée sur les échantillons de sol sec après décarbonatation selon la norme NF X 31-107.
- Le pH du sol a été mesuré après mise en suspension de l'échantillon de sol sec et broyé dans de l'eau désionisée avec un rapport 1/5 (v/v) (NF ISO 10390)
- Le carbone organique et l'azote total ont été déterminés par combustion sèche, à 1000 °C en présence d'oxygène, au moyen d'un catharomètre après séparation chromatographique (NF ISO 10694, NF ISO 13878).
- La Capacité d'Échange Cationique (CEC) du sol a été déterminée par échange de cations dans une solution de chlorure de cobaltihexamine. La quantité de cobaltihexamine restant en solution a été dosée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 475 nm et permet de calculer la quantité de cobaltihexamine fixée sur l'échantillon (NF X 31-130)
- Les concentrations totales en éléments trace (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Tl, Zn) ont été déterminées par ICP-MS et celles en éléments majeurs (Al, Fe, Mg, Mn) par ICP-OES, après minéralisation par les acides fluorhydrique et perchlorique (HF - HClO₄) (NF X 31-147).

La caractérisation physico-chimique des sols prélevés pour cette thèse (horizon de surface) pendant le RMQS-2 a été réalisée par le Laboratoire régional de contrôle des eaux de Limoges. Ce laboratoire est accrédité par le Cofrac et agréé par le Ministère en charge de l'agriculture pour l'analyse des sols.

Les analyses suivantes ont été effectuées selon les normes AFNOR et ISO :

- La granulométrie (5 fractions) a été déterminée sur les échantillons de sol sec après décarbonatation selon la norme NF X 31-107.
- Le pH du sol a été mesuré après mise en suspension de l'échantillon de sol sec et broyé dans de l'eau avec un rapport 1/5 (v/v) et une solution de KCl (1 mol L⁻¹) pour les sols forestiers (NF ISO 10390)
- La teneur en carbone organique a été déterminée, selon la norme NF ISO 14235, par spectrophotométrie après oxydation en milieu sulfochromique. La teneur en matière organique a été calculée à partir des résultats en carbone organique, selon la norme NF ISO 14235.
- La teneur en azote total a été déterminée selon la méthode de Kjeldahl, norme NF EN 13342.

- La CEC du sol a été déterminée selon la méthode de Metson (NF X 31-130). L'échantillon est saturé en ions ammonium par percolations successives d'une solution d'acétate d'ammonium à 1 mol L⁻¹. L'excès d'ions ammonium est éliminé par percolation d'alcool éthylique. On procède ensuite à leur échange par une solution de chlorure de sodium à 1 mol L⁻¹. Enfin les ions ammoniums fixés sont échangés par une solution de chlorure de sodium puis dosés par spectrophotométrie.
- Le calcaire total (carbonates sous toutes ses formes) a été déterminé, selon la norme NF EN ISO 10693, par ajout d'acide chlorhydrique à l'échantillon de sol. Le volume du gaz carbonique ainsi dégagé est mesuré à l'aide d'un appareil Scheibler et est comparé au volume de gaz carbonique produit par du carbonate de calcium pur.
- Le potassium, magnésium, calcium et sodium échangeable ont été déterminés selon la norme NF X 31-108. Les cations du sol sont extraits par agitation avec une solution d'acétate d'ammonium à pH 7 puis dosés par spectrométrie d'absorption atomique.
- Le cuivre, le plomb et le cadmium échangeables ont été déterminés selon la norme NF X 31-120. Les éléments sont extraits par agitation en présence d'une solution mixte d'acétate d'ammonium (1 mol L⁻¹) et d'EDTA (0,01 mol L⁻¹) à pH 7. Les éléments sont ensuite dosés par spectrométrie d'absorption atomique.

2.3. Caractérisation élémentaire : Ag, Cd, Cu, Pb, Pd, Pt, Rh

Le protocole d'analyse élémentaire a été développé, validé et mis en oeuvre à l'IPREM. La détermination élémentaire pour les éléments Ag, Cd, Cu, Pb, Pd, Pt et Rh a été effectuée sur les sols du RMQS-2 prélevés durant cette thèse. Le choix d'analyser Cd, Cu et Pb en plus des platinoïdes et de l'argent est orienté par le fait que ce sont des interférents connus pour l'analyse de platinoïdes comme vu précédemment ; de plus ce sont des éléments trace métalliques très couramment suivis dans les études environnementales.

2.3.1 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

L'ICP-MS est une méthode de quantification élémentaire basée sur l'ionisation des atomes contenus dans un échantillon par un plasma d'argon et l'analyse des ions formés par spectrométrie de masse. Le plasma est un état de la matière dans laquelle celle-ci est sous forme d'ions et d'électrons provenant des atomes ionisés. Cet état de la matière confère au plasma un grand pouvoir énergétique ; en particulier un plasma est une excellente source d'ionisation atomique. Dans un ICP-MS, le plasma est obtenu par application d'un champ magnétique sur l'argon qui circule à l'intérieur de la bobine d'induction. Plusieurs types de spectromètres de masse peuvent être couplés à la source d'ions ICP. Ci-après, nous décrivons le principe d'un ICP-MS quadripolaire avec cellule de collision-réaction et introduction par nébulisation.

L'échantillon, mis en solution, est prélevé via un tube capillaire couplé à une pompe péristaltique. Il est ensuite entraîné dans le nébuliseur et la chambre de nébulisation où il est transformé en aérosol par mélange avec un flux d'argon. L'aérosol est entraîné dans le plasma (à une température de 8 à 10 000K) dans lequel il est désolvaté ; la matière est alors vaporisée et atomisée, et les atomes produits sont ionisés. Les ions formés sont ensuite introduits dans le spectromètre de masse quadripolaire par l'intermédiaire d'une interface. Cette interface a pour objectif de transporter les ions formés dans l'axe du canal du plasma et de passer de la pression atmosphérique à la faible pression nécessaire au bon fonctionnement du spectromètre de masse ($< 10^{-3}$ Pa). L'interface est constituée de deux cônes percés en nickel pur, entre lesquels un vide primaire est obtenu à l'aide de pompes (10^{-2} Pa). Avant d'atteindre le spectromètre de masse quadripolaire, les ions passent à travers une cellule de collision-réaction. Cette cellule permet de diminuer voire éliminer les interférences causées par le plasma d'argon, le solvant, les ions polyatomiques stables et les ions doublement chargés. Pour cela un gaz de collision et/ ou de réaction (H_2 ou He étant les plus courants) est injecté dans la chambre. Ainsi plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu selon la nature du gaz et de l'interfèrent : transfert de proton, association moléculaire, fragmentation et retard (perte d'énergie cinétique) par collision. Les ions sont ensuite focalisés vers le séparateur de masse quadripolaire par l'intermédiaire d'un système de lentilles ioniques qui sélectionne les ions positifs. Le principe du spectromètre de masse est fondé sur la séparation des éléments en fonction de leur masse et de leur charge. Le quadripôle est constitué de quatre barreaux disposés longitudinalement et reliés électriquement par paires opposées. La fonction du quadripôle est d'appliquer un courant continu (CC) et un courant alternatif (CA) sur les paires de barreaux opposées. En sélectionnant le rapport CC/CA optimal sur chaque paire, seuls les ions d'une masse sélectionnée peuvent circuler à travers les barreaux jusqu'au détecteur, tandis que les autres, dont la trajectoire est instable, sont éliminés du quadripôle. Enfin, la détection s'effectue avec un collecteur multicanal sous tension négative équipé d'un préamplificateur qui enregistre le signal en nombre d'impulsions des ions (nombre de coups). Pour un ion de rapport m/z donné, correspondant à un isotope donné, le nombre de coups est proportionnel à la concentration de celui-ci. Le nombre de coups est ainsi converti en concentration à l'aide soit d'un étalonnage externe (solutions étalons) soit par ajouts dosés (Faucher, 2013; Paucot & Potin-Gautier, 2010)

2.3.2 Paramètres de l'ICP-MS et étalonnage

Le modèle d'ICP-MS utilisé à l'IPREM est un Agilent 7900 ICP-MS conçu par Agilent Technologies. Les paramètres de l'instrument sont décrits dans le Tableau 2-3. La présence d'acide fluorhydrique dans les minéralisats rend nécessaire l'utilisation d'un système d'introduction et d'une torche en Teflon-PFA (Perfluoroalkoxy), couramment appelé Kit HF.

Tableau 2-3 : Conditions opératoires de l'ICP-MS

Puissance radiofréquence	1550 W
Débit gaz porteur (Ar)	0,90 L/min
Débit gaz auxiliaire (Ar)	0,30 L/min
Débit gaz de collision (He)	4,3 mL/min
Durée d'acquisition	22 s
Réplicats	3
Cônes	Nickel
Isotopes	^{63}Cu , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{195}Pt , ^{208}Pb
Étalons internes	^{115}In , ^{193}Ir
Solution de réglage	Li, Y, Ce, Tl, dans 2 % HNO_3

Les isotopes sélectionnés pour l'analyse des éléments d'intérêts sont choisis en fonction de leurs abondances et des interférences connus (Tableau 1-5). Les concentrations ont été déterminées par étalonnage externe à partir de solutions étalons multiélémentaires. Deux étalons internes, l'indium (^{115}In) et l'iridium (^{193}Ir) ont été ajoutés en quantités connues aux minéralisats et aux blancs dilués afin de corriger toute dérive instrumentale au cours d'une série d'analyses.

2.3.3 Performances de la méthode ICP-MS

Chaque série d'analyses de sol est accompagnée d'une analyse du sédiment de référence JSd-2 (Geological Survey of Japan). Les résultats analytiques concernant JSd-2 sont présentés dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-4 : Concentrations mesurées dans le sédiment de référence JSd-2, moyennes obtenues à partir de 5 analyses. σ est l'écart type ; CV l'écart type relatif (coefficient de variation), n.d. non disponible ; Δ est l'écart relatif à la valeur certifiée

Élément	Ag	Cd	Cu	Pb	Pd	Pt	Rh
Unité	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	µg kg ⁻¹	µg kg ⁻¹	µg kg ⁻¹
Valeurs certifiées	1,04	3,06	1117	146	21,2	16,7	n.d.
$\sigma^{(1)}$ des valeurs certifiées	0,07	0,10	77	9	2,8	2,3	n.d.
Valeurs mesurées (n = 5)	0,96	3,04	933	138	20,8	15,9	6,5 ⁽²⁾
σ des valeurs mesurées	0,05	0,14	26	6	1,5	0,5	1,1
CV	5%	5%	3%	5%	7%	3%	5%
Δ	-7%	-1%	-17%	-5%	-2%	-5%	/

⁽¹⁾ Les σ de Cu, Pb et Cd sont issus de compilations de données à partir d'analyses avec différentes méthodes de détermination. Pour Ag, Pt, et Pd ce sont les écarts-types de plusieurs analyses avec une même méthode de détermination (par absorption atomique). Les écarts-types proviennent des publications de Imai et al. (1996), Terashima (1991) et Terashima (1992).

⁽²⁾ n = 4 pour les valeurs de Rh

Les valeurs retrouvées de Ag, Cd, Pb, Pd et Pt sont en accord avec les valeurs du sédiment certifié (écarts inférieures à 10%). La répétabilité des mesures est elle aussi de bonne qualité. Rh n'a pas été déterminé par le Geological Survey of Japan lors de la production du sédiment JSd-2 comme référence. On peut néanmoins comparer la valeur mesurée à celles de la littérature (Tableau 2-5). La valeur que l'on mesure pour Rh (6,5 µg kg⁻¹) est du même ordre de grandeur que celles de la littérature (2 à 10 µg kg⁻¹). On peut aussi noter que les valeurs basses retrouvées pour le Rh correspondent à des méthodes qui ont une étape de calcination à très haute température. Les méthodes qui n'ont pas cette étape retrouvent une concentration plus élevée en Rh. On peut ainsi supposer qu'une perte par volatilisation du Rh est possible à haute température.

Tableau 2-5 : Concentration en Rh en $\mu\text{g kg}^{-1}$ obtenues dans la littérature et par notre étude pour le sédiment JSd-2.

Concentration Rh	Méthode	Référence
2,9	Calcination 800°C ; digestion acide ; voltammétrie	Almécija et al. (2016)
3	Pyroanalyse NiS 1000°C ; ICP-MS	Hall & Oates (2003)
10,5	Digestion acide ; Séparation par extraction chimique ; ICP-MS	Djingova, Heidenreich et al. (2003)
6,5	Digestion acide ; ICP-MS	Notre étude

Les limites de détection (LD) et quantification (LQ) ont été calculées selon les formules ci-dessous :

$$LD = 3\sigma / p$$

$$LQ = 10\sigma / p$$

Avec σ l'écart type du signal du blanc et p la pente de la droite d'étalonnage. Ces valeurs limites sont présentées dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Limites de détection et de quantification de la méthode de détermination élémentaire par ICP-MS

Elément	Ag	Cd	Cu	Pb	Pd	Pt	Rh
Unité	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$
LD	0,001	0,002	0,02	0,005	0,05	0,18	0,05
LQ	0,003	0,007	0,06	0,016	0,17	0,61	0,15

2.4. Analyses statistiques et spatiales

Les analyses statistiques de type exploratoire ont été appliquées aux concentrations en ET et aux autres variables descriptives du sol afin d'obtenir un résumé de la structure de l'ensemble de ces données (indicateurs de position et dispersion, valeurs extrêmes, corrélations...). À l'aide de logiciel et bases de données SIG (système d'information géographique) et des géostatistiques, une approche géographique de la distribution des ET dans les sols a été suivie, avec pour objectif de mettre en avant les possibles origines des éléments ainsi que leurs structures spatiales. Les calculs statistiques ont été effectués à l'aide du logiciel R version 3.5.3 (R Core Team, 2019) et de bibliothèques additionnelles citées ci-après en fonction de leurs finalités.

2.4.1 Statistiques descriptives

Une analyse statistique exploratoire a été conduite avec les jeux de données en ET dans les sols. Pour les données géochimiques, il est préférable d'utiliser comme indicateur de position la médiane plutôt que la moyenne (arithmétique) et comme indicateurs de dispersion les quartiles plutôt que l'écart-type, car ceux-ci sont plus robustes aux valeurs extrêmes et aux distributions asymétriques (c'est-à-dire aux distributions qui ne suivent pas une loi normale) (Reimann et al., 2005). Pour l'identification des valeurs extrêmes (appelées aussi outliers) des boîtes à moustaches (boxplot) ont été construites à partir des équations ci-dessous (Tukey, 1977) :

$$(1) \quad VS = Q3 + 1,5 \times DIQ$$

$$(2) \quad VI = Q1 - 1,5 \times DIQ$$

Avec *VS*, la vibrisse supérieure ; *VI*, la vibrisse inférieure ; *Q1* et *Q3* le premier et troisième quartile respectivement ; *DIQ*, la distance interquartile ($Q3 - Q1$). Ainsi toutes les valeurs dépassant la vibrisse inférieure ou supérieure sont considérées comme des valeurs extrêmes. Dans le cas où un jeu de données ne présenterait pas de valeur extrême, les vibrisses inférieures et supérieures représentent alors le minimum et maximum respectivement.

2.4.2 Coefficient de corrélation

La recherche de corrélation entre les variables physico-chimiques du sol et les variables concentrations en éléments trace a été effectuée en calculant les coefficients de corrélation de Spearman, basée sur les rangs et non les valeurs de la variable. Elle permet de détecter une relation de dépendance, entre deux variables, monotone mais non affine. La corrélation de Spearman a été privilégiée à la corrélation de Pearson, car pour être valide la corrélation de Pearson repose sur une distribution gaussienne des données et une relation affine entre les variables. Or la distribution des données géochimiques suivent rarement les lois gaussiennes (Reimann & Filzmoser, 2000). La corrélation de Spearman est définie par :

$$r = \frac{\text{cov}(rg_X, rg_Y)}{\sigma_{rg_X} \sigma_{rg_Y}}$$

Où $\text{cov}(rg_X, rg_Y)$ est la covariance des variables de rang rg_X et rg_Y ; σ_{rg_X} et σ_{rg_Y} sont les écart-types des variables de rang.

2.4.3 Régression simple

La corrélation permet de mettre en évidence une relation de dépendance entre deux variables. La régression permet de modéliser cette dépendance et de la caractériser avec, par exemple, une analyse de la variance. Pour évaluer l'influence des possible facteurs contrôlant la distribution des éléments trace, un modèle linéaire simple $y = ax + b$ et un modèle exponentiel $\ln(y) = \ln(a)x + \ln(b)$ ont été utilisés. Le modèle a été estimé par la méthode des moindres carrés. L'évaluation du modèle a été réalisée par un test de Fisher, qui permet de tester la nullité des coefficients de régression, et le coefficient de détermination r^2 , qui évalue la qualité de l'ajustement. Le r^2 donne le pourcentage de variance expliquée par le modèle par rapport à la variance totale de y .

2.4.4 Statistiques multivariées

Des analyses en composantes principales (ACP) ont été réalisées à partir des concentrations en ET dans le sol et différents paramètres du sol (granulométrie, teneur en carbone et azote, pH, CEC, éléments majeurs). Ce type d'analyse permet de mettre en évidence les corrélations entre les variables ainsi que de synthétiser l'information importante lorsqu'on utilise des données multivariées, puisqu'il est difficile de visualiser un nuage de points à plus de 3 dimensions. D'un point de vue mathématique, l'ACP consiste à construire un système de représentation de dimension réduite en perdant le moins d'informations possible à l'aide d'une matrice de variance covariance. On obtient ainsi une transformation des variables originelles en un nombre réduit de composantes principales. Le résultat graphique, le cercle de corrélation, permet de comprendre la structure des données analysées (Figure 2-7). Ainsi plus un vecteur est grand, plus il a une contribution importante dans la composante représentée. Deux vecteurs proches signifient que les variables représentées sont corrélées (Figure 2-7A). Deux vecteurs opposés indiquent des variables anti-corrélées (Figure 2-7B). Enfin, deux vecteurs orthogonaux signifient que les variables sont indépendantes (Figure 2-7C).

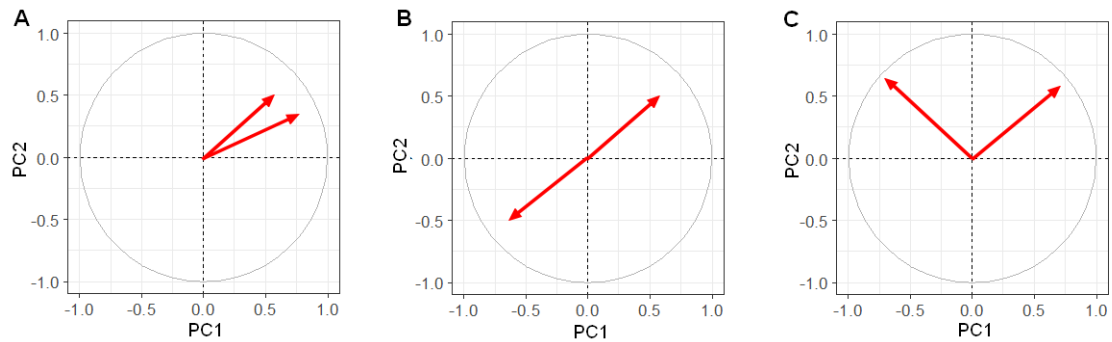


Figure 2-7 : Exemples de résultats d'ACP représentés en cercle de corrélation

2.4.5 *Système d'information géographique (SIG)*

Les cartes thématiques ont été dessinées à l'aide du logiciel ArcMap de la suite ArcGIS version 10.1 (Esri, 2012). Diverses bases de données géographiques et statistiques ont été utilisées pour l'établissement des cartes et la mise en évidence des origines des ET dans le sol :

- Les contours du découpage administratif (région, départements, communes) sont issus d'Open Street Map (OSM). OSM est un projet de cartographie collaboratif qui vise à créer une base de données géographiques sous licence libre ODbL.
- Les recensements de l'Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE) pour le calcul de la densité de population (INSEE, 2016).
- La BD CARTHAGE® Version 3.0, produite par l'IGN. Cette base de données regroupe les entités ayant trait à l'hydrographie : réseau hydrographique et équipement hydrographique.
- Le SIG Mines France, produit par le BRGM. Cette base de données regroupe la localisation des mines, gisement et gîtes sur le territoire national, ainsi que des informations sur les substances extraites.
- La base de données SIG de l'INAO – Aires parcellaires – Version 2.0. Cette base de données regroupe les délimitations parcellaires des zones agricoles sous appellations contrôlées (AOC, IGP) notamment pour la production du vin.
- Les cartes géologiques 1/50 000 du BRGM. Elles permettent d'identifier le matériau parental des sites RMQS et peuvent donner une indication quant à une possible origine géogène des teneurs en ET élevées dans le sol.
- La BD ROUTE 500 de l'IGN pour le calcul des distances entre routes et sites d'échantillonnage.
- Le réseau de canon anti-grêle (liste des communes équipées) de l'Association Nationale d'Etude et de Lutte contre les Fléaux Atmosphériques (Anelfa, 2020).

2.4.6 Géostatistiques

Les géostatistiques sont une branche des statistiques qui s'intéressent aux données spatiales ou spatiotemporelles. Si originellement cette discipline a été développée pour l'exploration minière, elle a des applications dans tous les domaines environnementaux. Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse à la structure spatiale de la distribution des concentrations en ET dans les sols de la zone d'étude, et en particulier au degré de dépendance spatiale entre les points du réseau. Pour cela, nous avons utilisé une fonction mathématique appelée semivariogramme défini par Matheron (1963). Avant d'exprimer mathématiquement cette fonction, il est nécessaire d'exposer les conditions d'applications des géostatistiques.

Pour pouvoir être appliquées, les géostatistiques sont soumises à des contraintes liées au fait que ce sont des modèles probabilistes (Chéry, 1995; Delhomme, 1976). Les modèles probabilistes considèrent que le champ spatial (zone d'étude) de la variable étudiée (concentration en élément trace) est une réalisation d'une fonction aléatoire. La variable étudiée est considérée comme une variable aléatoire c'est-à-dire une variable dont les valeurs numériques dépendent d'une loi de probabilité. Ainsi, pour une variable aléatoire Z définie au point x_1 , la valeur mesurée de la variable étudiée est considérée comme une réalisation particulière de la variable aléatoire. L'ensemble des propriétés $Z(x)$ pour tous les points x du champ spatial (l'ensemble des variables aléatoires) est une fonction aléatoire.

En pratique, on ne connaît qu'une seule réalisation de la fonction aléatoire, ici la concentration en élément trace en un point donné. La connaissance d'une seule réalisation de la fonction aléatoire est une contrainte pour réaliser une interpolation par krigeage. Pour lever cette contrainte, deux hypothèses sont sollicitées. La première hypothèse associée aux modèles probabilistes est celle d'ergodicité : « la réalisation unique étudiée suffit à rendre compte de toutes les réalisations possibles » (Chéry, 1995). La deuxième hypothèse est celle de stationnarité : « un phénomène est défini comme stationnaire s'il possède une certaine homogénéité spatiale, de nature statistique, qui fait qu'il se répète lui-même dans l'espace » (Chéry, 1995). Autrement dit, une fonction aléatoire est stationnaire si la loi de probabilité des variables aléatoires en n points est invariante par translation de l'ensemble de ces points. De plus, il est possible de déterminer la loi de probabilité à partir d'une unique réalisation de la fonction aléatoire en remplaçant les moyennes de la variable aléatoire (l'espérance) par les moyennes spatiales de l'unique réalisation (ergodicité). En pratique, on applique la stationnarité d'ordre 2 aux accroissements, c'est-à-dire que l'on impose aux deux premiers moments (l'espérance et la variance) d'être invariants par translation (Chéry, 1995; Delhomme, 1976). C'est l'hypothèse intrinsèque, pour laquelle l'accroissement $Z(x+h) - Z(x)$ possède une espérance et une variance indépendantes du point x :

$$(3) \quad E[Z(x+h) - Z(x)] = 0$$

$$(4) \quad \text{Var}[Z(x+h) - Z(x)] = 2\gamma(h)$$

Avec $\gamma(h)$ la fonction dénommée semi-variogramme (ou variogramme, par abus de langage). Cette fonction est définie comme suit à partir des équations (3) et (4) (Matheron, 1963) :

$$(5) \quad \gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} \{[Z(x_i + h) - Z(x_i)]^2\}$$

Avec γ la semivariance ;

h la distance de séparation entre les points de mesures (lag en anglais) ;

N le nombre de couples de points ;

Z la variable étudiée ;

x_i la localisation du point.

On obtient alors un semivariogramme expérimental (Figure 2-8). Comme celui-ci ne peut être défini partout (aux positions entre les distances h), il est ajusté par un modèle mathématique. Cela permet d'obtenir des informations sur la structure spatiale :

- l'effet de pépite (C_0). Il correspond graphiquement à l'ordonnée à l'origine. Cette valeur de semivariance représente la variabilité de Z inférieure au pas d'échantillonnage (h), aux incertitudes de mesures et aux incertitudes analytiques ;
- la hauteur du palier ou palier ($C+C_0$). Le palier est l'asymptote vers lequel tend la semivariance. En dessous de cette valeur les points sont dits autocorrélés c'est-à-dire qu'ils sont suffisamment semblables pour être expliqués par un même modèle mathématique ;
- la portée (p). C'est la distance pour laquelle on atteint le palier. Au-delà de cette distance, il n'y a plus d'autocorrélation entre les points c'est-à-dire que la semivariance ne peut plus être expliquée.

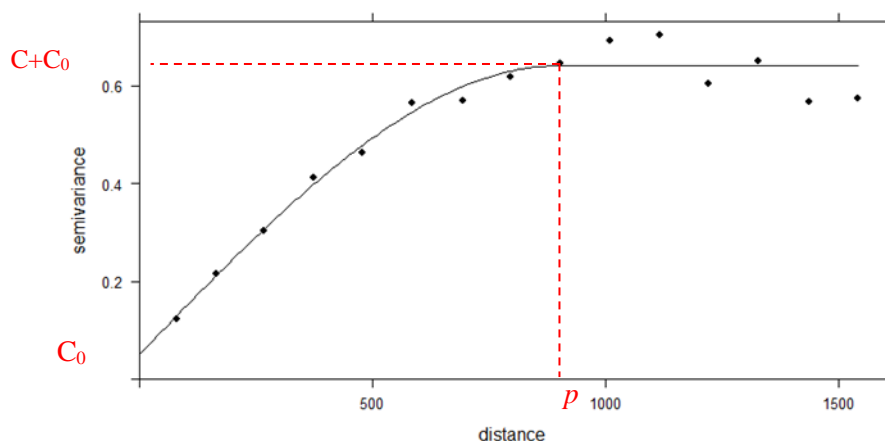
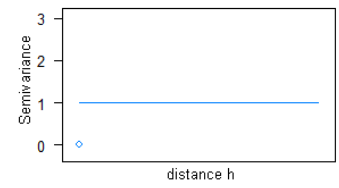
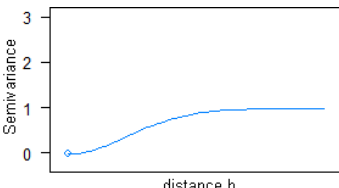
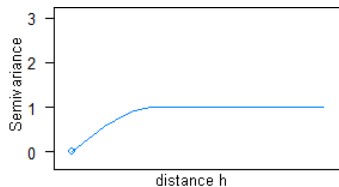
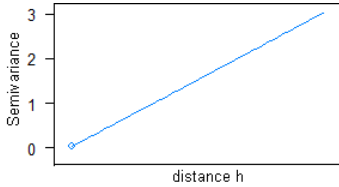


Figure 2-8 : Exemple type d'un variogramme expérimental (points) et modélisé (ligne) avec l'effet de pépite C_0 , le palier $C+C_0$ et la portée p explicitée.

Il existe de nombreux modèles applicables à un variogramme (Tableau 2-7) (Chauvet, 2008). Le variogramme plat, dit aussi pépitique pur, ne présente aucune autocorrélation spatiale visible à l'échelle de l'échantillonnage avec le pas d'échantillonnage utilisé. Ce type de modèle s'explique par l'existence d'une structure spatiale inférieure au pas d'échantillonnage. Les variogrammes sphériques et gaussiens sont dits bornés : la semivariance augmente jusqu'à un palier qui permet de définir la portée. Si ces modèles sont applicables, cela signifie que le pas d'échantillonnage permet d'appréhender la variabilité à l'échelle régionale et d'envisager un krigeage, c'est-à-dire une interpolation spatiale de la variable étudiée à estimation linéaire qui utilise la modélisation du variogramme. Enfin, le variogramme linéaire décrit une semivariance croissante sans atteindre de palier et donc sans portée. L'interprétation est alors plus difficile. Ce modèle peut soit révéler l'existence d'une tendance à petite échelle (la portée sera alors hors du champ d'étude), soit il peut correspondre à un variogramme à semivariance infinie (variogramme non borné).

Tableau 2-7 : Modèles de variogrammes couramment utilisés

Modèle	Expression mathématique	Représentation graphique
Plat (pépitique pur)	$\gamma(h) = \begin{cases} C_0, & \text{si } h > 0 \\ 0, & \text{si } h = 0 \end{cases}$	
Gaussien	$\gamma(h) = \begin{cases} C_0 + C(1 - e^{-3(\frac{h}{a})^2}) & \text{si } p \geq h \geq 0 \\ C_0 + C & \text{si } h > p \end{cases}$	
Sphérique	$\gamma(h) = \begin{cases} C_0 + C(\frac{3h}{2p} - \frac{h^3}{2a^3}) & \text{si } p \geq h \geq 0 \\ C_0 + C & \text{si } h > p \end{cases}$	
Linéaire	$\gamma(h) = C_0 + \frac{C}{a} h$	

Par défaut, les variogrammes sont calculés sans tenir compte de la direction (isotropie), ce sont des variogrammes omnidirectionnels. Il est possible d'étudier des variogrammes directionnels pour vérifier s'il y a une anisotropie. On définit alors une direction d'un vecteur unitaire u . L'équation 5 devient alors :

$$(6) \quad \gamma_u(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} \{[Z(x_i + hu) - Z(x_i)]^2\}$$

Il y a anisotropie si pour deux vecteurs unitaires les variogrammes directionnels sont différents. En pratique, on définit l'axe y comme étant l'axe nord-sud et l'axe des x comme étant l'axe est-ouest. La direction 0° correspond ainsi à l'axe y et 90° à l'axe des x . Pour détecter une éventuelle anisotropie, on peut tracer des variogrammes directionnels dans différentes directions (0° , 45° , 90° ,

135°) ou bien créer un variogramme à deux dimensions qui décrit la semivariance en fonction des axes x et y (Figure 2-9).

L'ensemble des calculs et sorties graphiques des variogrammes a été réalisé à l'aide de la bibliothèque « gstat » sur R (Pebesma, 2004).

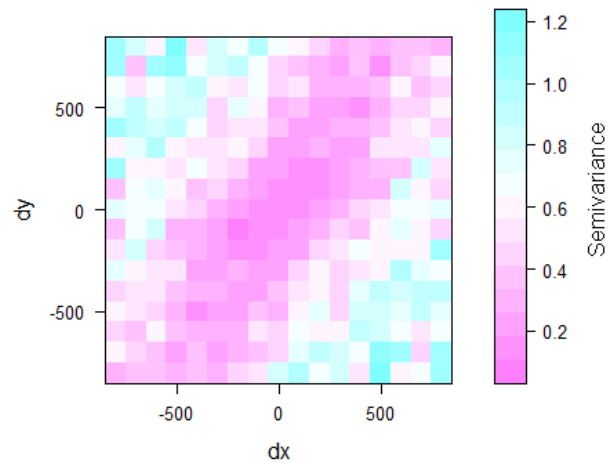


Figure 2-9 : Exemple variogramme à deux dimensions. dy représente l'axe nord-sud et dx représente l'axe est-ouest.

Enfin, après l'analyse variographique, il est possible de réaliser une interpolation spatiale par krigeage. À partir du semivariogramme obtenu, on peut appliquer un krigeage ordinaire (ou krigeage intrinsèque sans dérive) pour obtenir une estimation ponctuelle de la variable étudiée. Le krigeage est soumis à quatre conditions : *linéarité*, *autorisation*, *universalité* et *optimalité* (cf. ci-après). Le but du krigeage est d'estimer la valeur d'une variable \hat{Z}_0 en un site non échantillonné x_0 par une combinaison linéaire de données ponctuelles :

$$\hat{Z}_0 = \sum_i \lambda_i Z(x_i)$$

Cette équation, que l'on appelle combinaison linéaire, représente la condition de *linéarité*, avec les λ_i comme pondérateurs (poids) à déterminer.

La deuxième condition est celle d'*autorisation*. Pour le krigeage intrinsèque, cela signifie que la combinaison linéaire est autorisée (c'est-à-dire applicable) si la somme totale de ses poids λ_i est nulle :

$$\sum_i \lambda_i - 1 = 0$$

La troisième condition est celle d'*universalité* ou condition de non-biais. La combinaison linéaire doit être déterminée de façon à obtenir une prévision non biaisée ($E[\hat{Z}(x_i) - Z(x_i)] = 0$). Cette condition est respectée automatiquement par l'hypothèse intrinsèque (équation 3).

Enfin, la quatrième condition est celle d'*optimalité*, elle impose à l'erreur d'estimation d'avoir une variance minimale :

$$\text{Var}[\hat{Z}(x) - Z(x)] \text{ minimale}$$

À partir des définitions ci-dessus et des conditions définies, le krigeage ordinaire est résolu (détermination des λ) par la méthode des multiplicateurs de Lagrange (voir Chauvet (2008) pour plus de détails).

Dans ce travail, le krigeage a été réalisé à partir des données de modélisation des variogrammes et à l'aide de l'outil Geostatistical Analyst du logiciel ArcGIS version 10.1 (Esri, 2012).

Chapitre 3. Distribution des éléments trace anciens dans les sols aquitains

Ce chapitre est dédié à l'étude de la distribution spatiale d'éléments trace anciens (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb) et à la détermination de leurs origines dans les sols. Cette étude est basée sur les résultats de la campagne RMQS-1 pour la région Nouvelle-Aquitaine (département Gers inclus) et a pour finalité d'être publiée. Ci-après le manuscrit de l'article est présenté en français dans sa version soumise au journal *Science of the Total Environment*.

Spatial distribution of trace elements in the soils of southwestern France and identification of natural and anthropogenic sources

Lionel Savignan ^{a,c}, Alexandre Lee ^a, Alexandra Coynel ^b, Stéphanie Jalabert ^a, Stéphane Faucher ^c, Gaëtane Lespes ^c, Philippe Chéry ^a

^a Bordeaux Science Agro, EA 4592 Géoressources et environnement, 1 cours du Général De Gaulle, 33175 Gradignan, France

^b Université de Bordeaux, UMR EPOC CNRS 5085, 33615 Pessac, France

^c Université de Pau et des Pays de l'Adour / E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), UMR 5254, Hélioparc, 2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

Résumé:

La contamination des sols en éléments trace est une préoccupation majeure pour la qualité des sols et leurs services environnementaux. Cette étude se base sur l'analyse de 356 échantillons issus du réseau de surveillance des sols RMQS pour établir la distribution spatiale et l'origine de six éléments traces (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb) dans les sols du sud-ouest de la France (superficie de 90 293 km²). Pour identifier et caractériser les éventuelles anomalies et contaminations en éléments trace nous nous sommes basés sur l'analyse statistique exploratoire et multivariée ainsi que les géostatistiques combinées avec un système d'information géographique (SIG). L'analyse exploratoire montre que pour As, Cu, Cr, Ni et Pb, il y a plus d'anomalies dans cette région que dans le reste du pays. L'analyse des semivariogrammes montre que les six éléments sont spatialement autocorrélés. La structure spatiale de As a un comportement anisotropique avec une direction qui correspond aux activités minières aurifères de la région et indique une origine mixte géogène et anthropique. Les corrélations mises en évidence entre Cd, le pH et la capacité d'échange cationique suggèrent une origine principalement géogène de cet élément ; cette origine est confirmée par sa distribution spatiale associée aux roches mères calcaires du Jurassique. Les corrélations établies entre Cr, Ni et les argiles évoquent une origine géogène pour ces éléments. Les fortes concentrations en Cu sont d'origine anthropique, liées à la viticulture et l'épandage de la bouillie bordelaise comme fongicide. La présence de Pb en concentrations localement élevées est associée aux activités minières et aux émissions automobiles des grandes villes de la région.

1. Introduction

Les sols constituent l'interface entre l'atmosphère, la lithosphère, la biosphère et l'hydrosphère. Ce rôle d'interface confère aux sols des fonctions essentielles dans l'environnement en filtrant l'eau, en agissant comme puits ou sources dans le cycle du carbone ou des nutriments nécessaires au développement de la biosphère, et en étant des réservoirs de biodiversité. Cependant, ils sont exposés à de nombreux contaminants provenant de différentes activités anthropiques. Parmi ces contaminants, les éléments trace (ET) sont un sujet de préoccupation majeure en ce qui concerne les problèmes potentiels de croissance des végétaux et sanitaires des aliments en raison de concentrations élevées en métaux dans le sol (McLaughlin et al., 1999). Les ET sont naturellement présents dans les sols et leurs concentrations naturelles dépendent non seulement de l'altération mécanique et chimique de la roche-mère et de la pédogenèse mais également du transport de matériaux d'origine colluviale, fluviale et même éolienne et d'une mobilité différente selon les éléments en fonction des paramètres physico-chimiques (ex. pH, Eh,...). Les concentrations en ET dans les sols peuvent ensuite être significativement modifiées par des pressions anthropiques d'origine urbaine, industrielle, minière et/ou agricole (Belon et al., 2012). Ainsi, les apports anthropiques peuvent dépasser les apports provenant des cycles naturels et la capacité d'auto-épuration des sols. En raison de la variabilité naturelle et des apports anthropiques généralisés et diffus, il est courant que la structure spatiale des concentrations en ET dans les sols ne soit pas aléatoire. C'est-à-dire que les observations proches les unes des autres ont tendance à se ressembler davantage que celles plus éloignées. Il est donc courant que les concentrations des ET dans la couche arable du sol soient spatialement corrélées. Dans ce cas, les méthodes de spatialisation géostatistique peuvent se révéler utiles pour évaluer la variabilité spatiale et les sources des ET dans les sols (Atteia et al., 1994; Facchinelli et al., 2001). L'utilisation couplée de Système d'Information Géographique (SIG) et d'outils tels que l'analyse multivariée et l'analyse exploratoire des données peuvent permettre de déterminer l'origine des ET (Facchinelli et al., 2001; D. Hou et al., 2017; Saby et al., 2009).

Au cours des deux dernières décennies, des programmes nationaux de surveillance des sols ont été mis en place en Europe pour déterminer leurs qualités et suivre leurs changements temporels et spatiaux (Morvan et al., 2008). En France, le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols (RMQS) (Arrouays et al., 2003) a permis d'établir à l'échelle nationale la distribution spatiale des ET dans les sols (Marchant et al., 2010, 2017; Saby et al., 2011) ainsi que l'estimation des stocks (Lacarbe et al., 2012). Ce réseau a aussi été utilisé au niveau régional (Ile-de-France et Midi-Pyrénées) pour l'évaluation de la contamination anthropique par des ET dans les sols (Redon et al., 2013; Saby et al., 2006).

L'objectif principal de cette étude est de déterminer la distribution spatiale et l'origine d'éléments trace dans les sols du sud-ouest de la France (SOF) pour produire des connaissances pouvant servir d'appui aux décisions territoriales régionales. En effet, dans cette région les

productions agricoles sont nombreuses et variées dans le sud-ouest de la France, et elles sont soumises à de nombreux risques de contaminations par les ET, soit d'origine géogène, soit d'origine anthropique. Pour atteindre cet objectif, nous avons (i) utilisé le programme national RMQS, (ii) déterminé les concentrations de référence d'éléments trace choisis dans les sols du SOF, (iii) déterminé leur variabilité spatiale dans la région grâce aux géostatistiques puis (iv) mis en évidence les anomalies et leurs origines à partir d'outils statistiques et géostatistiques et du croisement de bases de données géographiques avec les distributions spatiales. Les ET ont été sélectionnés en fonction des risques de contaminations pour la production de biomasse alimentaire. Nous avons ainsi retenu les éléments suivants :

- As, métalloïde ubiquiste dont l'utilisation comme pesticide et la présence dans les fertilisants minéraux ont conduit à des fortes pollutions des sols et des eaux, provoquant des accumulations dans la chaîne alimentaire. Il présente un risque sanitaire élevé car c'est un élément toxique sous toutes ses formes inorganiques (Mandal, 2002).
- Cd, retrouvé dans les engrais phosphatés et les lisiers épandus sur les sols (Belon et al., 2012). Il présente un risque sanitaire élevé en tant qu'élément carcinogène (IARC, 1993).
- Cu, très utilisé en zone viticole et présent dans les épandages de lisier. Il affecte la vie microbienne du sol par son action biocide (Ranjard et al., 2008).
- Cr, issu d'activités industrielles (par exemple les effluents de tanneries) et qui peut être retrouvé dans les sols via l'irrigation. Il est également apporté dans les sols par les épandages de lisier. Il présente un risque sanitaire car il est carcinogène sous sa forme hexavalente.
- Ni, apporté dans les sols par des épandages de lisier, du fait d'activités minières ou comme co-produit associé à d'autres types de polluants tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Barcan & Kovnatsky, 1998; Belon et al., 2012; Zehetner et al., 2009). Il est peu phytotoxique et présente moins de risque sanitaire que les éléments précédents. Néanmoins les apports indirects dans les sols peuvent être marqués (Rooney et al., 2007).
 - Pb, provenant d'activités minières, industrielles et des émissions du trafic routier. Son accumulation dans la chaîne alimentaire présente un risque sanitaire important (saturnisme).

En complément, Fe, Mn et Al ont également été considérés comme éléments majeurs impliqués dans différents types de pédogénèse. Leurs concentrations ont été comparées aux concentrations des ET sélectionnés pour rechercher des corrélations et en déduire l'origine des ET.

2. Matériels et méthodes

2.1. Zone d'étude

La superficie totale du SOF est de 90 293 km². En comparaison, cette surface est supérieure à celle de la Belgique ou des Pays-Bas ou du Portugal continental. Cette zone comprend la région Nouvelle-Aquitaine qui est la plus vaste région agricole de France (39 000 km² de surface agricole utilisable) et le département du Gers. La production agricole de cette zone est variée (grandes cultures, élevages, viticulture et arboriculture). La zone comprend aussi de grands espaces forestiers (28 000 km²) avec notamment le massif des Landes situé au sud-ouest de la région (Figure 3-1A). Cette zone est habitée par 6,1 millions de personnes, dont 1,2 million au sein de l'aire urbaine de Bordeaux (Figure 3-1A).

Les sols de ce territoire se distinguent par trois grands systèmes pédologiques qui apparaissent selon la nature du matériau parental et le climat (Figure 3-1B). Les sols issus de matériaux d'origine sédimentaire parmi lesquelles on distingue les sols alcalins calcaires (Cambisol, Rendzina), les sols sableux noirs acides des Landes (Podzol), et les sols issus d'alluvions récentes (Fluvisol, Histosol, Gleysol) (Figure 3-1C). Les Cambisols du nord-ouest de la zone sont des sols issus de matériaux d'origine granitique ou métamorphique (Figure 3-1C). Enfin au sud de la région, près du massif des Pyrénées, on retrouve les sols issus de formations géologiques plissées sur lesquelles se sont formés des Cambisols et des Lithosols calcaires.

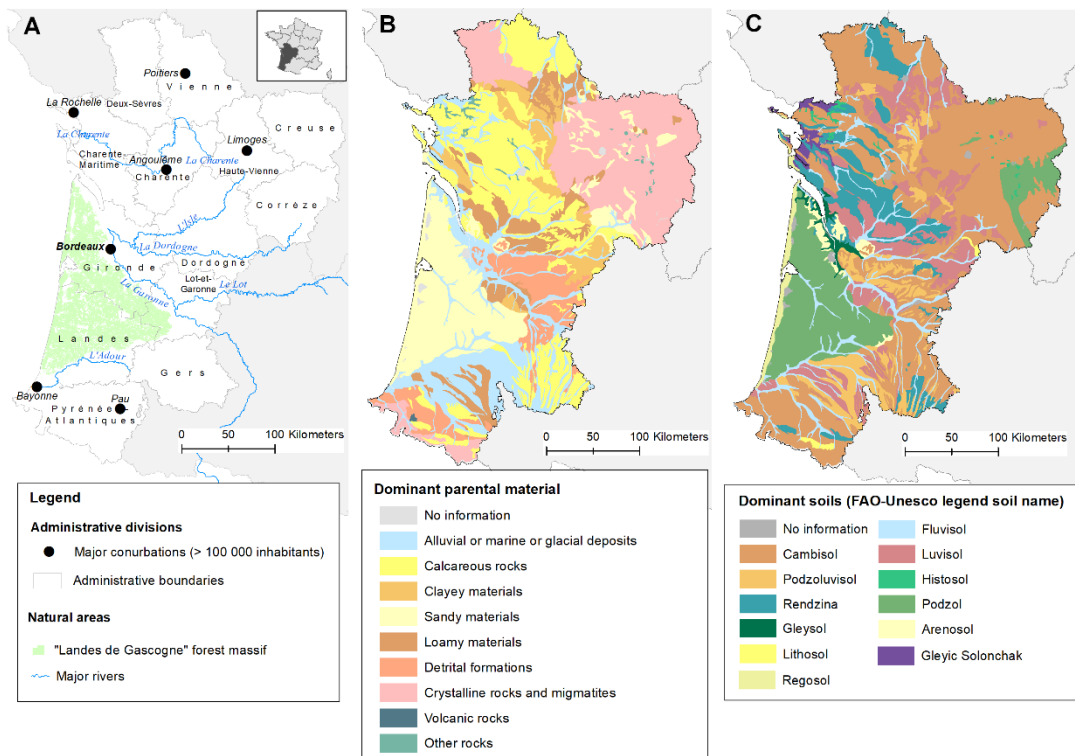


Figure 3-1 : A) Carte administrative de la zone d'étude avec les espaces naturels majeurs. B) Carte des matériaux parentaux dominants, issue de la base de données géographiques des sols de France (BDGSF) à l'échelle 1:1000000 (INRA, 2018). C) Carte des sols dominants, issue de de la BDGSF.

2.2. Dispositif d'échantillonnage

La grille du réseau RMQS dans cette zone correspond à 356 sites d'échantillonnage, prélevés entre 2000 et 2007. Les emplacements des sites ont été choisis si possible au centre de chaque cellule de 16x16 km (Figure 1S), ou sinon dans un rayon de 1 km autour (Jolivet et al., 2006). Les types d'occupation du sol sont également répertoriés ainsi que les itinéraires techniques sur chaque parcelle concernée par le prélèvement.

Sur chaque site, des échantillons de sol ont été prélevés selon le protocole du manuel du réseau RMQS (Jolivet et al., 2006) : 25 carottes individuelles dans la couche arable (0-30 cm à +/- 5 cm selon l'épaisseur du premier horizon organo-minéral) à l'aide d'un plan d'échantillonnage aléatoire stratifié dans une zone de 20x20m (Figure 3-7S). Pour chaque site, les carottes ont été mélangées pour obtenir des échantillons composites. Une fosse a été creusée à proximité (5 m) au sud du dispositif précédent afin de décrire le profil du sol et d'effectuer des mesures spécifiques (densité apparente, éléments grossiers...). Ce type de protocole a été utilisé pour d'autres études basées sur le RMQS (Lacarce et al., 2012; Marchant et al., 2017; Saby et al., 2006, 2011)

2.3. Analyses physico-chimiques

Les échantillons de sol ont été séchés à l'air et tamisés à 2 mm avant analyse (AFNOR, 1994b). La granulométrie (argiles, limons grossier et fins, sables grossiers et fins) a été déterminée sans

décarbonatation par pipette de Robinson (AFNOR, 2003). Le sol a été mélangé à de l'eau désionisée (proportion sol/eau 1/5, v/v), puis le pH a été mesuré dans l'eau (AFNOR, 1994a). La capacité d'échange cationique (CEC) a été déterminée par extraction de cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) avec du chlorure de cobalthexammine (AFNOR, 1999). Les teneurs totales en carbone organique et en azote total ont été déterminées par combustion sèche après décarbonatation (AFNOR, 1995). Les concentrations totales des éléments trace (As, Cd, Cr, Cu, Ni et Pb) et majeurs (Al, Fe, Mn) ont été déterminées par digestion d'échantillons avec un mélange HF (49 %)/ HClO_4 (69 %) (5/1,5 mL), puis par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif pour les éléments trace et par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif pour les éléments majeurs (AFNOR, 2001). Les analyses ont été réalisées par le Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRAE à Arras (France), accrédité par les autorités françaises pour l'analyse des sols et des boues. Les valeurs inférieures à la limite de quantification ont été remplacées numériquement par la moitié de la valeur de la limite de quantification (Farnham et al., 2002).

2.4. Analyses statistiques

La technique d'analyse exploratoire des données (Tukey, 1977) a été utilisée pour obtenir les teneurs totales de références (médianes, minimum, maximum) en ET. Cette méthode se base sur des statistiques non paramétriques (c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas d'une loi de probabilité) et permet d'obtenir des indicateurs robustes (médianes, quartiles) de l'ensemble de données (Reimann et al., 2005). Les valeurs limites, appelées vibrisses inférieures (VI) et vibrisses supérieures (VS), sont calculées avec les formules suivantes :

$$(1) \text{ Vibrisse inférieure} = Q1 - 1.5 \times \text{IQR}$$

$$(2) \text{ Vibrisse supérieure} = Q3 + 1.5 \times \text{IQR}$$

où Q1 est le premier quartile, Q3 le troisième quartile et IQR l'intervalle interquartile (Q3-Q1). Les valeurs extrêmes sont définies comme étant en dehors des valeurs limites. Des cartogrammes de la zone d'étude ont été générés pour illustrer la répartition des concentrations en éléments étudiés relatives à chaque site d'échantillonnage avec une classification par quartiles.

L'analyse en composantes principales (ACP) permet de mettre en évidence les corrélations (ou leur absence) entre des variables choisies. Lorsque l'ACP a été appliquée aux concentrations en métaux dans les sols, elle a permis d'apporter des réponses sur leurs sources ; il est également attendu que le caractère anthropique ou naturel des éléments considérés puisse être déterminé (Facchinelli et al., 2001). Une ACP a donc été réalisée en prenant comme variables les concentrations des 6 ET sélectionnés (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb), les concentrations des éléments majeurs (Fe, Mn et Al) ainsi que des variables pédologiques : granulométrie du sol (5 fractions), pH, carbone organique et azote total.

L'analyse des données a été réalisée avec le logiciel R version 3.5.3 (R Core Team, 2019) et pour le calcul de l'ACP la bibliothèque FactoMineR a été utilisée (Lê et al., 2008).

2.5. Analyse spatiale et géostatistiques

Les traitements géostatistiques ont été réalisés à partir de l'étude des semivariogrammes. Les semivariogrammes permettent de décrire la structure (organisation et régularité de la variable dans l'espace considéré) et la variabilité spatiale des données. Ils estiment la semivariance $\gamma(h)$ d'une variable mesurée en deux points distants de h et estiment ainsi l'importance du lien (soit encore le degré de continuité) entre ces points pour cette variable (autocorrélation). Ils montrent la façon dont se dégrade l'information entre deux points de mesure de cette variable au fur et à mesure que leur distance augmente. L'évolution de l'information est donc représentée par une fonction croissante jusqu'à un palier défini par la distance d'interpolation maximale. Cette distance correspond également à la distance à partir de laquelle deux valeurs consécutives sont indépendantes. L'équation du semivariogramme est :

$$(1) \gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} \{ [Z(x_i + h) - Z(x_i)]^2 \}$$

où $\gamma(h)$ est la semivariance, $N(h)$ le nombre de paires de points, h la distance entre 2 points, $Z(x_i)$ est la concentration de l'élément à l'emplacement x_i . Les semivariogrammes expérimentaux des différentes variables considérées ont été calculés pour une distance interpoint de 16 km (qui correspond à la taille de la cellule de la grille du RMQS). Ils ont été ensuite ajustés de façon empirique par une fonction mathématique comportant un palier. L'ajustement permet d'obtenir des informations sur la structure spatiale de la variable grâce aux paramètres suivants : l'effet de pépité (ordonnée à l'origine, représente la part de variabilité inférieure au pas d'échantillonnage et à celle due à l'erreur de mesure de la concentration), la portée (distance pour laquelle le palier est atteint et au-delà de laquelle il n'y plus d'autocorrélation) et le palier. L'ajustement d'un modèle mathématique empirique au semivariogramme expérimental a été effectué par pondération itérative des moindres carrés, en minimisant l'expression suivante:

$$(2) \sum_{j=1}^n N(h) (\hat{\gamma}(\bar{h}_j) - \gamma(\bar{h}_j))^2$$

Où $\hat{\gamma}(\bar{h}_j)$ est la valeur expérimentale de la semivariance, et $\gamma(\bar{h}_j)$ la valeur modélisée de la semivariance. Les calculs géostatistiques ont été effectués avec la bibliothèque gstat et le logiciel R (Pebesma, 2004). Pour l'interprétation des semivariogrammes, le rapport effet de pépité/variance totale (ci-après appelé rapport pépité / variance) a été calculé afin d'avoir une évaluation relative de l'effet pépité (exprimé en%), qui est plus explicite que la valeur absolue et permet des comparaisons. L'anisotropie a été étudiée à partir de carte de semivariance à deux axes de direction pour chaque élément trace considéré. Cette carte permet de mettre en évidence une éventuelle direction

préférentielle dans la variation de la semivariance. Les semivariogrammes directionnels ont été modélisés avec une tolérance d'angle de 45° pour obtenir un nombre suffisant de paires de points.

À partir des paramètres de modélisation des semivariogrammes (effet de pépite, portée, palier), un krigeage ordinaire a été appliqué pour produire des cartes de distribution spatiale des concentrations en éléments trace. Les cartes ont été générées à l'aide du logiciel ArcGIS version 10.1 (Esri, 2012). Plusieurs bases de données ont été utilisées pour déterminer l'origine des contaminants : le SIG Mines France pour la localisation d'anciennes mines et de gisements de minerais (BRGM, 2007), les cartes géologiques BD-CHARM (BRGM, 2005) pour le matériau parental. L'occupation du sol a été décrite directement à partir des sites RMQS. Toutes ces données ont été croisées aux cartes de distributions des éléments trace dans le but de mettre en avant les possibles sources de contaminations et les modes de transfert de ces éléments vers le compartiment sol.

3. Résultats et discussions

3.1. Statistiques descriptives

L'observation préliminaire des variables statistiques permet de dégager les éventuelles particularités des jeux de données étudiés, et ainsi de préciser les objectifs et d'orienter la stratégie d'analyse statistique à réaliser.

Le Tableau 3-1 présente les caractéristiques statistiques des concentrations en éléments trace étudiés. Les valeurs de médianes régionale et nationale sont proches, ce qui semble montrer l'homogénéité des concentrations dans le SOF par rapport à la France entière. De façon plus détaillée, la Figure 3-2 présente les cartogrammes des concentrations en ET. La distribution des concentrations n'y apparaît pas régulière. En particulier, d'une part, le massif des Landes (environ 15% des échantillons de sol) présente des concentrations en éléments trace étudiés très faibles. D'autre part, on peut observer (Tableau 3-1) que pour As, Cu, Cr, Ni, Pb, le nombre de valeurs de concentrations supérieures à la vibrisse nationale est plus élevé que le nombre de valeurs extrêmes supérieures à la vibrisse régionale. Autrement dit, si on considère les vibrisses comme des seuils d'anomalies, il y a plus de sites anormaux par ces ET dans le SOF selon le seuil national que selon le seuil régional. Il y aurait donc des anomalies géogènes et/ou des contaminations ponctuelles régionales pour As, Cu, Cr, Ni, et Pb. L'ensemble de ces observations met en évidence l'intérêt de réaliser une étude spatiale plus poussée afin notamment de localiser ces anomalies et d'en identifier l'origine.

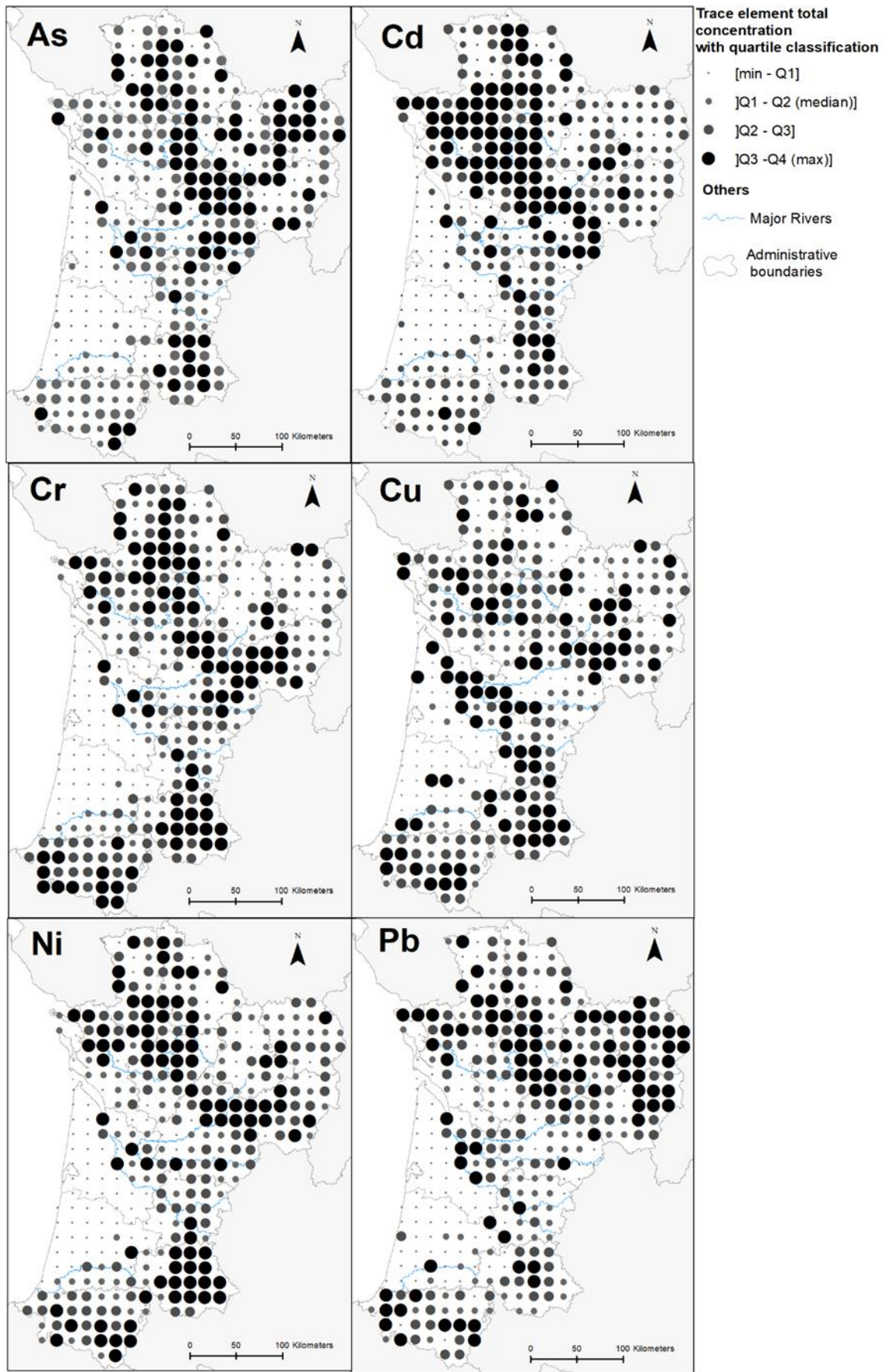


Figure 3-2 : Distribution par points d'échantillonnage de As, Cd, Cr, Cu, Ni and Pb avec une classification en quartile dans les sols du sud-ouest de la France.

Tableau 3-1 : Statistiques descriptives des concentrations totales de As, Cd, Cr, Cu, Ni et Pb dans les sols en mg kg⁻¹ et estimations des outliers régionaux et nationaux.

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Nombre de valeurs (régionale)	356	356	356	356	356	356
Minimum (régionale)	0.39	0.01	1	0.5	0.5	3.1
Maximum (régionale)	209	2.1	168	491	73.6	261
1er quartile (régionale)	7.8	0.06	20.8	6.0	6.5	19
Médiane (régionale)	13.1	0.15	44	13.1	14.9	27.1
Médiane (nationale)	12.0	0.16	66.3	12.8	18.9	27.8
3e quartile (région)	20.8	0.28	60.0	22.9	27.9	37.9
Vibrisse supérieure régionale	41.2	0.60	118.6	48.3	60.0	66.3
Vibrisse supérieure nationale	36.5	0.67	93.5	34.5	48.6	62.2
Nombre de valeurs > Vibrisse supérieure régionale	24	40	6	36	7	16
Nombre de valeurs > Vibrisse supérieure nationale	29	35	11	53	18	23

Tableau 3-2 : Statistiques descriptives de la granulométrie, du pH, du carbone organique, de l'azote total, du Fe et Mn total des 356 échantillons de sol.

	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	pH	CEC	Carbone organique	Azote total	Fe	Mn
<i>Unité</i>	%	%	%	%	%		<i>cmol/kg</i>	%	‰	%	<i>mg/kg</i>
Minimum	0,2	0,1	0,1	0,5	0,6	4	0,25	0,059	0,03	0,03	5
Maximum	65,2	45,3	38,6	59,8	97	8,4	50,6	13,4	9,79	7,66	4870
1er quartile	12,5	12,4	6,7	8,2	10,8	4,9	3,8	1,22	0,93	1,08	195,7
Médiane	19,7	19,2	11,0	12	23,8	5,8	6,6	1,72	1,49	2,16	485,5
3e quartile	32,3	26,5	16,6	16,1	49,1	7,4	17,3	2,68	2,3	3,13	738,5

Complémentairement, le Tableau 3-2 présente les caractéristiques statistiques des variables pédologiques retenues dans cette étude. Pour toutes ces variables, une grande amplitude est observée pour les 356 sols prélevés. C'est en particulier le cas pour les concentrations en matière organique et en fer total. Une attention particulière a donc été portée à ces deux variables, compte tenu de l'affinité des ET pour la matière organique et le fer.

3.2. Analyse multivariée : première approche de l'origine des ET

Afin de compléter les observations réalisées sur les caractéristiques représentatives des différents jeux de données et de les préciser en considérant tous les points d'informations de ces jeux de données, une analyse multivariée a été réalisée par ACP. La Figure 3-3 présente les résultats obtenus avec les 6 composantes (ou dimensions) qui expliquent 82 % de la variance totale. Les principales contributions des variables aux composantes sont les suivantes (l'ensemble des contributions de chaque variable à chaque composante étant dans le Tableau 3-3S ; aucune contribution forte des variables n'a été trouvée pour les composantes principales 3 et 4) : les concentrations en Ni, Cr, Fe, argiles et sables grossiers pour la composante principale 1 (PC 1) ; le carbone organique et l'azote total pour la composante principale 2 ; la concentration en Cu pour la PC5, et les sables fins pour la PC6.

La corrélation négative entre les sables grossiers et les concentrations en ET suggère que les sols avec un pourcentage élevé de sables grossiers sont plutôt pauvres en éléments trace. Ceci est confirmé par le fait que les plus faibles concentrations en ET se situent dans le massif forestier des Landes, aux sols majoritairement sableux de formation géologique récente (< 1 Ma) (Righi & Wilbert, 1984) et avec un pH acide qui engendre la solubilisation des éléments. De plus, les sables ont une surface spécifique plus faible qui ne favorise pas l'adsorption des éléments (Daskalakis & O'Connor, 1995; Schiff & Weisberg, 1999).

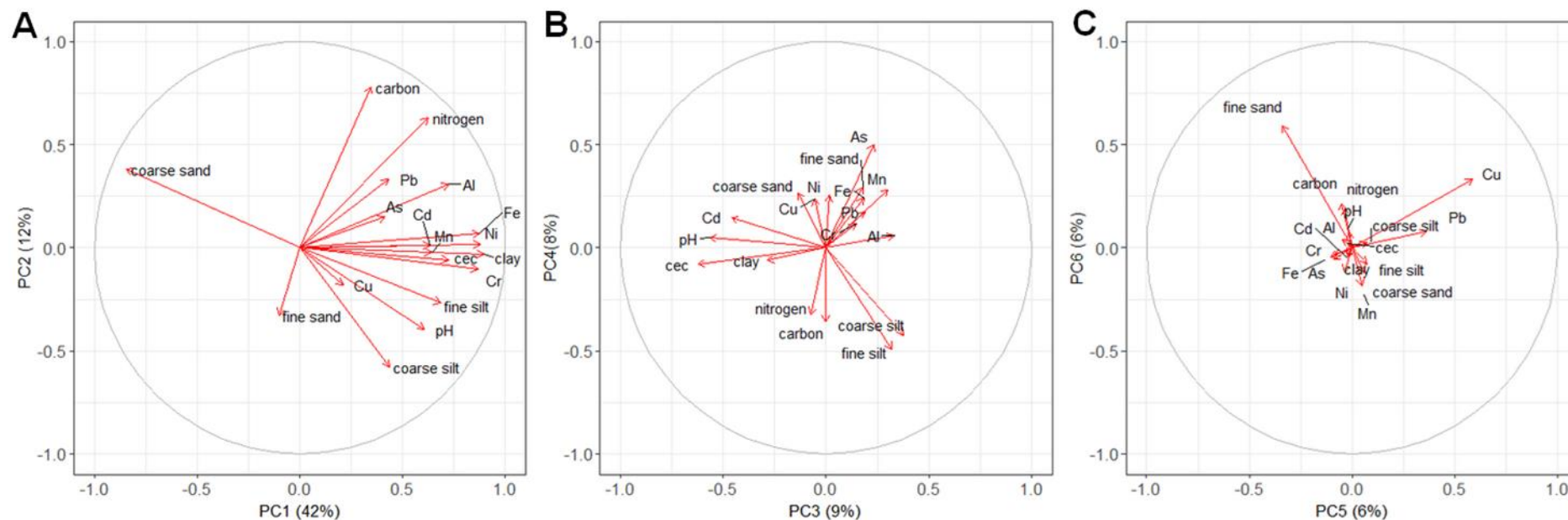


Figure 3-3 : Cercle des corrélations issues de l’analyse en composante principale. Sous les axes, entre parenthèses, le pourcentage de variance expliquée par les composantes est indiqué. A) PC 1 et PC 2 ; B) PC 3 et PC 4 ; C) PC 5 et PC 6

Dénomination des variables :

Coarse sand : sables grossiers ; fine sand : sables fins ; coarse silt : limons grossiers ; fine silt : limons fins ; clay : argile ; carbon : carbone organique ; nitrogen : azote totale ; CEC : capacité d’échange cationique.

On peut également observer :

- Sur la Figure 3-3A, que les concentrations en Ni, Cr, Fe et la teneur en argiles corrèlent positivement. Ceci suggère une origine plutôt géogène de Ni et de Cr. En effet, les matériaux issus de la dégradation des roches riches en Ni et Cr sont également riches en argiles. Ainsi, Ni, Cr et les argiles resteraient liés après l'altération de ces roches et le transfert au sol (Cheng et al., 2011; Kierczak et al., 2007). Ceci a déjà été observé dans une étude antérieure (ASPITET) sur les éléments trace dans les sols en France (Baize, 1997).
- Sur la Figure 3-3B, que les concentrations en Cd, le pH et la CEC corrèlent également positivement. Dans la région étudiée, les sols ayant un pH et une CEC élevés sont des sols calcaires. Cette corrélation pourrait donc s'expliquer par l'association entre Cd et certains minéraux carbonatés, comme cela a déjà été mis en évidence dans les environnements naturels (Chada et al., 2005; Martin-Garin et al., 2002). Cette association est consécutive de la réaction de dissolution des carbonates, où Cd^{2+} se substituerait à Ca^{2+} pour former $CaCO_3-CdCO_3$ ou $CdCO_3$ (Papadopoulos & Rowell, 1988). L'introduction de Cd dans les sols par les amendements à base de carbonates de calcium et d'engrais phosphatés est également une source possible d'apport de Cd aux sols (Senesil et al., 1999).
- Sur la Figure 3-3C, qu'aucune corrélation ne peut être notée pour les concentrations en As, Cu et Pb avec les autres variables. Ceci suggère plutôt une origine majoritairement anthropique de ces éléments.

3.3. Analyse spatiale et géostatistiques : facteurs influençant la distribution spatiale

Afin d'apporter, une dimension spatiale à l'analyse des concentrations en ET, les semivariogrammes calculés à l'aide de l'équation (3) et ajustés avec un modèle sphérique pour le calcul des paramètres associés (effet de pépite, seuil et portée ; figurant dans la colonne à droite de chaque semivariogramme) sont présentés dans la Figure 3-4. Pour compléter cette analyse spatiale, la Figure 3-5 présente les cartes thématiques des concentrations des métaux trace étudiés prédites par krigeage ordinaire (avec les paramètres des semivariogrammes de chaque ET). Les informations géographiques sur l'occupation du sol, les activités minières, le matériel parental et les dépôts minéraux ont également été utilisées pour finaliser ces cartes. Celles-ci permettent ainsi de visualiser de façon synthétique et conjointe l'ensemble des informations obtenues et utilisées.

Tous les semivariogrammes (Figure 3-4) sont bornés ce qui laisse supposer que la majorité des structures spatiales des concentrations en ET étudiés la majorité des structures spatiales des concentrations en ET étudiés sont incluses dans la zone d'étude d'étude. La distance à laquelle le seuil est atteint (la portée) varie de 86 à 154 km. Pour tous les variogrammes, les rapports pépites/variance totale sont compris entre 40 à 80 %. Ces valeurs de rapport, à la fois relativement hautes et peu

différentes les unes des autres, indiquent qu'il n'a pas été possible de détecter les variations locales importantes en raison de la taille de la grille d'échantillonnage (16x16 km).

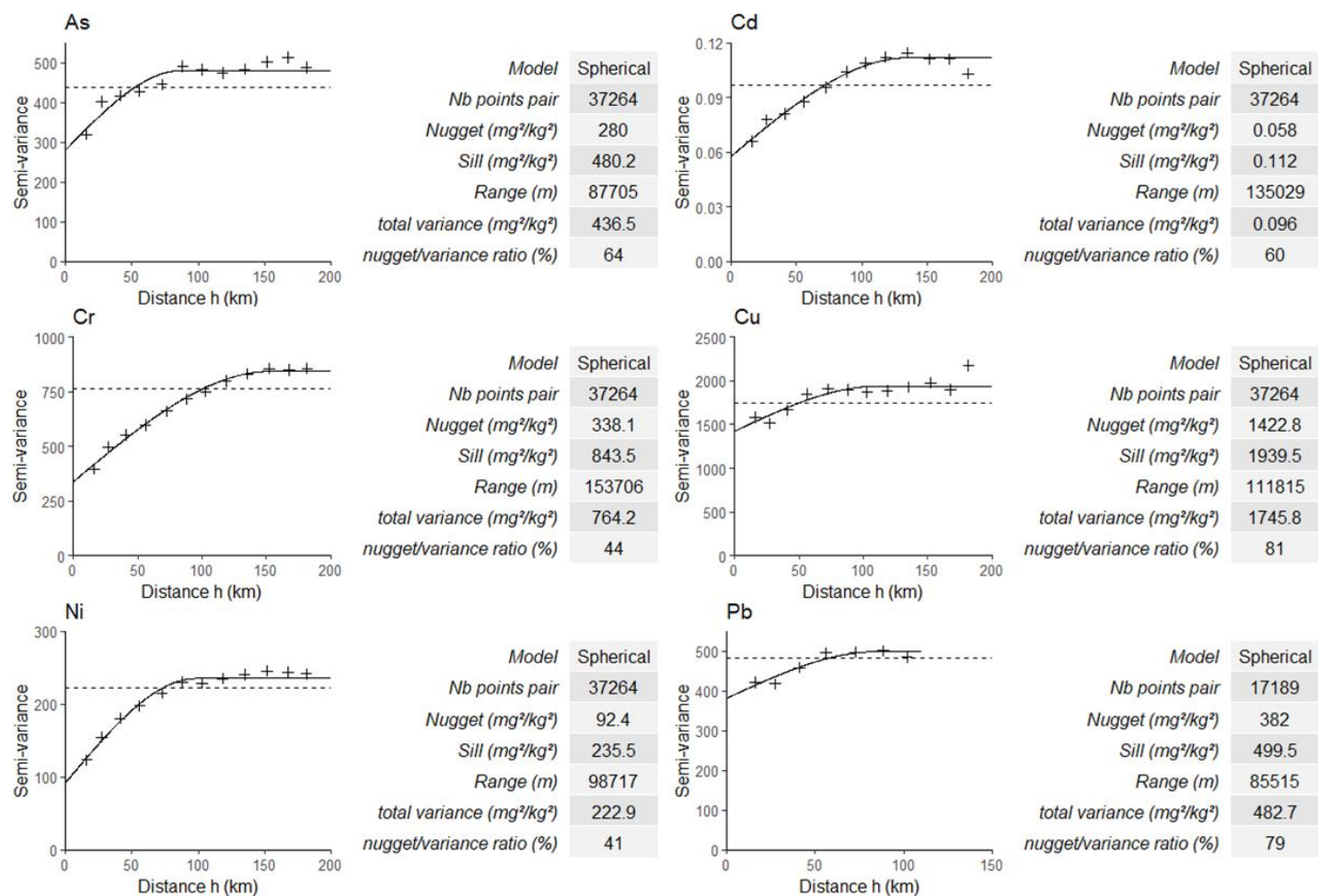


Figure 3-4 : Semivariogrammes omnidirectionnels expérimentaux (croix) et modélisés (ligne). Les lignes hachurées représentent la variance totale. Le semivariogramme du Pb est coupé après 100 km car la semivariance chute au delà. Les tableaux associés présentent les paramètres des semivariogrammes modélisés. Pour chaque semivariogramme le nombre de paires de points est supérieurs à 50 (Webster & Oliver, 1993).

Nugget : effet de pépité ; sill : palier ; range : portée ; nugget/variance ratio : rapport effet de pépité/ variance totale

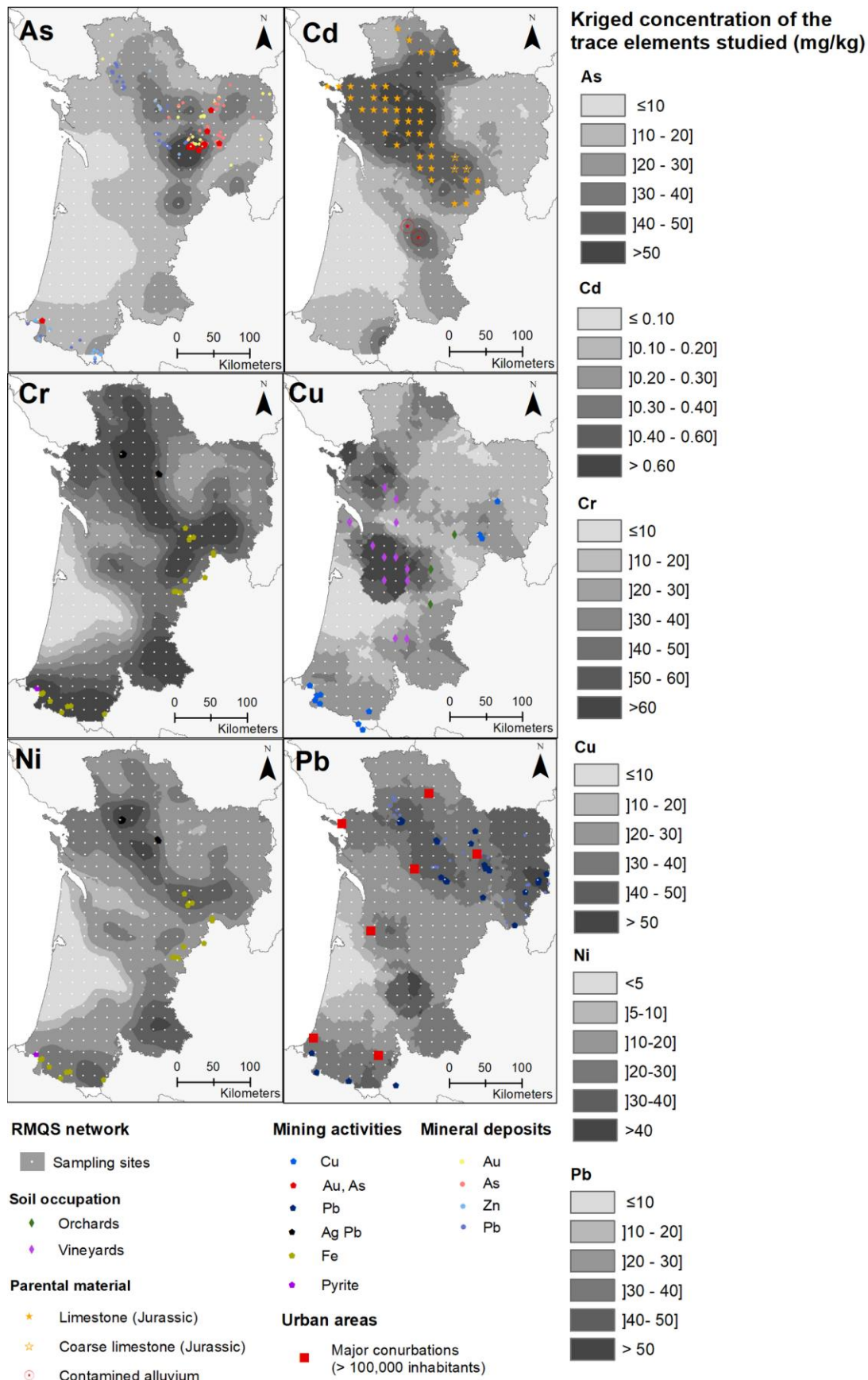


Figure 3-5 : Carte des concentrations en ET estimées par krigeage couplé aux informations géographiques décrivant l'occupation du sol, la géologie et activités minières

L'analyse directionnelle des semivariogrammes (Figure 3-8S) a permis de mettre en évidence une anisotropie pour As seulement, comme illustrée par la Figure 3-6. La distribution spatiale de cet élément diffère selon les directions nord-sud ou est-ouest. Dans la direction nord-sud (0°) le semivariogramme est de type circulaire, sans effet de pépite, avec une portée très courte (24 km). Dans la direction nord-est-est (60°) le semivariogramme est de type sphérique avec une portée proche de celle du semivariogramme omnidirectionnel. La direction du semivariogramme directionnel de l'arsenic (60°) pointe vers les zones minières aurifères situées dans le nord et le nord-est de la région. Dans cette zone, les dépôts miniers sont constitués de veines de quartz contenant As natif et des minéraux Au-As-S liés aux processus hydrothermaux dans les roches granitiques et métamorphiques (gneiss). De ce fait As est un traceur géochimique de Au dans cette région (Bossy, 2010; de Gramont & Braux, 1990). De plus, l'exploitation aurifère depuis l'époque gauloise jusqu'à la fin des années 1960 a conduit à la contamination du bassin versant de l'Isle par les résidus miniers et donc notamment par As (Cauuet, 1991; Courtin-Nomade et al., 2002; Grosbois et al., 2007).

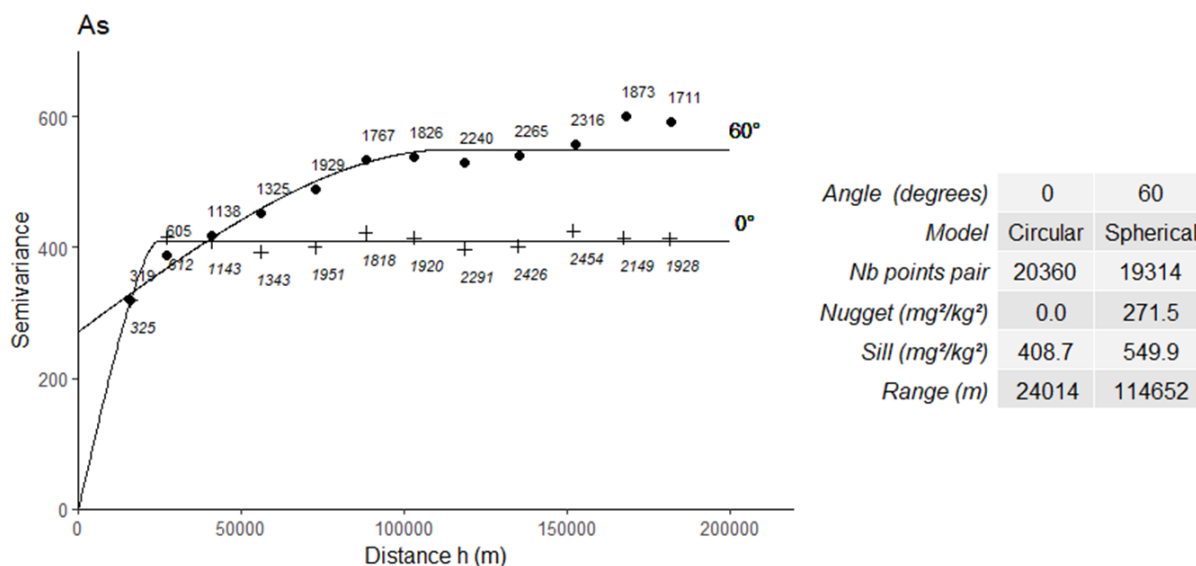


Figure 3-6 : Semivariogrammes directionnels de As. Les croix représentent le semivariogramme à 0° , les points représentent le semivariogramme à 60° . A chaque valeur de semivariance, le nombre de paires de points est explicité. Les lignes représentent les semivariogrammes modélisés avec leurs paramètres indiqués dans le tableau de droite.

Cd a un rapport pépite/variance totale moyen relativement aux autres éléments considérés (60 %) et surtout une plus grande portée (>135 km). Cette grande portée indique une plus vaste étendue spatiale de l'autocorrélation et suggère une distribution du Cd liée à une source unique et étendue. En effet, étant donné que Cd est corrélé positivement avec le pH et la CEC, la présence de Cd correspondrait à la présence de substrats calcaires (matériau parental et/ou fragments calcaires grossiers), donc à une origine principalement géogène. Ceci est en accord avec les travaux de Atteia et al. (1995) dans le Jura suisse et de Baize et al. (1999) en Bourgogne, où la concentration en Cd a été corrélée aux calcaires d'âge jurassique. Cette interprétation est également pertinente dans la mesure où de tels sols calcaires du même âge géologique sont présents dans le SOF notamment dans les

départements de la Dordogne et des Charentes, c'est-à-dire dans le nord-ouest de la région (Figure 3-5). Des valeurs très élevées en Cd ont également été mesurées dans deux sites situés sur les alluvions de la Garonne (Figure 3-5). Ces anomalies peuvent s'expliquer par la contamination historique en cadmium du continuum hydrologique Lot-Garonne qui véhicule des matières en suspension provenant directement du bassin industriel de Decazeville suite à l'extraction et le traitement de minerais chargés en Zn et Cd ou indirectement par la remobilisation de sédiments stockés derrière les barrages du Lot (Audry et al., 2004; Coynel et al., 2007, 2009; Dabrin et al., 2009; Pougnet et al., 2019).

Le cuivre a le rapport pépite/variance totale le plus élevé (81 %) et une grande portée (112 km) qui peuvent s'expliquer par l'apport d'origine anthropique de cet élément dans les vignobles de la région. En effet, en viticulture, le Cu est utilisé dans un mélange de sulfates de cuivre et de chaux (bouillie bordelaise) pour lutter contre le mildiou (*Peronospora viticola*) depuis la fin du XIXe siècle (Ayres, 2004). Cette pratique culturale a conduit à une contamination diffuse dans les sols des zones viticoles françaises et notamment en Aquitaine, comme évoqué dans de précédentes études (Baize et al., 2006; El Hadri et al., 2012). Cependant, cet apport reste très hétérogène selon l'itinéraire technique choisi par les viticulteurs ainsi que la variabilité de la pression fongique.

Cr et Ni présentent les plus faibles rapports pépite/variance totale (41 et 44 % respectivement), ce qui suggère qu'il y a moins de variabilité spatiale pour des distances <16 km et donc moins de variations locales, et que la distribution de ces éléments est plus naturelle que pour les autres éléments trace. En effet, Cr et Ni sont peu mobiles dans les sols. De plus, ils s'adsorbent fortement sur les composants minéraux du sols tels que la calcite, l'illite et la montmorillonite (Businelli et al., 2004; Hickey & Kittrick, 1984; Mamindy-Pajany et al., 2013; Navarro-Pedreño et al., 2003). La corrélation positive avec les argiles, trouvée précédemment est donc pertinente et explique la variabilité spatiale observée des concentrations en Ni et Cr. Les teneurs en Ni et Cr dans les sols du SOF semblent donc être liées à l'influence de la roche mère sous-jacente. Les fortes valeurs se retrouvent au niveau des sols issus de roche du Jurassique et du Crétacé (Figure 3-5). Cette tendance est la même au niveau national pour le réseau RMQS (GIS Sol, 2011) et des résultats similaires ont été retrouvés par le programme FOREGS sur les sols français (Salpeteur & Maldan, 2011). Si des contaminations anthropiques sont possibles par l'épandage de boues ou des rejets industriels, elles sont probablement très localisées et non détectées par le maillage du réseau RMQS.

Le Pb a un rapport pépite/variance totale élevé (79 %), avec une portée plus faible que les autres éléments (85 km). Sa distribution spatiale à l'échelle régionale montre des concentrations élevées dans le nord et le nord-est de la région, avec des « spots » à proximité des grandes agglomérations régionales (Bordeaux, Bayonne...) (Figure 3-5). Les concentrations du nord-est de la région seraient principalement d'origine minière (Courtin-Nomade et al., 2002; de Gramont & Braux, 1990). Quant aux spots à proximité des grandes villes, ils seraient vraisemblablement dus à la densité de circulation autour de ces centres urbains et à la contamination en Pb issue des essences plombées utilisées

jusqu'en 2000 en France. Les travaux de Saby et al. (2006) ont montré des phénomènes similaires autour de l'agglomération parisienne. On rencontre également des « spots » de Pb en pleine forêt et dans les cols pyrénéens qui pourraient être dus à des activités cynégétiques, des plombs de chasse pouvant être disséminés dans les prélèvements de sols (Mellor & McCartney, 1994; Tsuji & Karagatzides, 1998).

4. Conclusion

La distribution et la variabilité spatiales d'éléments trace d'intérêt pour la région du Sud-Ouest de la France (Nouvelle-Aquitaine et Gers) ont pu être déterminées sur la base de la grille d'échantillonnage systématique du RMQS. Les concentrations médianes régionales en ces éléments sont proches des valeurs nationales. Cependant, par la comparaison entre les vibrisses régionales et nationales comme valeurs seuils d'anomalie et de possible contamination, des concentrations régionales anormales ont été mises en évidence. A partir d'outils cartographiques et géostatistiques les origines des éléments trace étudiés dans les sols du SOF ont pu être identifiées. Les résultats obtenus sont pertinents au regard d'études antérieures. Ainsi, l'arsenic a des origines mixtes, géogène et anthropique, liées principalement aux activités minières. Cd, Cr et Ni sont principalement d'origine géogène à l'échelle régionale. Cu a une origine principalement anthropique de par son utilisation comme fongicide pour la viticulture. Pb a également des origines anthropiques liées aux activités minières, aux essences plombées et aux activités cynégétiques. Le massif des Landes, constitué en majorité de sols sableux, s'est révélé contenir peu d'ET.

Cette étude montre l'intérêt des réseaux systématiques de suivi des sols, malgré un maillage relativement large (16x16 km) à l'échelle régionale, pour la détection des contaminations en éléments trace et l'identification de leurs origines. D'une part, ces données sur la qualité des sols pourront servir comme éléments d'appui aux décisions territoriales régionales sur la protection de l'environnement, la transition agroécologique et la sécurité sanitaire des aliments. D'autre part, compte tenu du développement de nouvelles technologies numériques et médicales, l'utilisation d'ET émergents jusqu'alors peu ou pas utilisés est accentuée. On peut notamment citer l'utilisation des pots catalytiques contenant des platinoïdes (Pd, Pt, Rh), des smartphones contenant des métaux rares (dont In ou Y) ou encore comme des agents de contraste en IRM contenant Gd (Lerat-Hardy et al., 2019; Schäfer & Puchelt, 1998). Grâce aux campagnes RMQS en cours, des analyses similaires pourraient donc être envisagées pour caractériser ces éléments émergents. Cette perspective permettrait d'identifier des contaminations émergentes dans les sols grâce à l'estimation des concentrations et des stocks et à une analyse spatiale. Elle pourrait alors contribuer à aider les décisions publiques de réduction de pollution. Enfin, ce type de réseau pourrait également permettre un suivi de l'évolution de la qualité des sols par la détection précoce des dégradations, prévisibles ou non.

Données supplémentaires

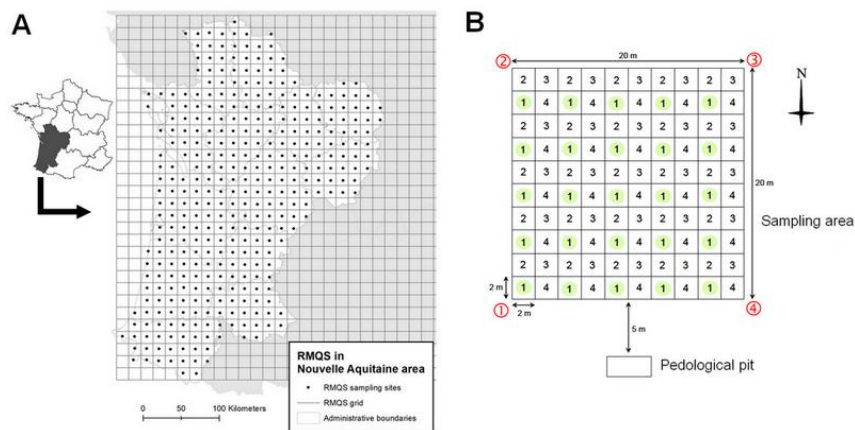


Figure 3-7S : A) Localisation des sites RMQS dans la zone d'étude. B) Illustration de la méthode de prélèvement appliquée sur site, modifiée de Jolivet et al. (2006). Durant la campagne 1, les sous placettes n°1 ont été échantillonnées.

Tableau 3-3S : Contribution des variables à chaque dimensions de l'ACP (%). Les plus hautes contributions (>6%) sont indiquées en gras

Variables	Dimension 1	Dimension 2	Dimension 3	Dimension 4	Dimension 5	Dimension 6
argiles	10,53	0,05	4,92	0,26	0,10	0,36
Limons fins	6,20	3,42	6,27	17,36	0,86	0,95
Limons grossiers	2,50	15,99	8,69	12,78	0,81	0,09
Sables fins	0,14	5,09	2,01	6,08	17,87	55,17
Sables grossiers	9,35	6,90	1,13	5,02	0,57	2,28
CEC	6,86	0,17	23,36	0,43	0,05	0,04
pH	4,84	7,40	19,30	0,18	0,03	0,84
Carbone organique	1,59	28,96	0,0004	9,21	0,44	7,26
n_tot	5,10	18,81	0,31	7,45	0,24	5,77
fe_tot	10,05	0,23	2,03	4,19	1,74	0,36
mn_tot	5,39	0,02	5,53	5,64	0,35	5,27
cd_tot	5,29	0,01	12,80	1,48	0,09	0,23
al_tot	6,88	4,50	6,71	0,24	0,33	0,28
cu_tot	0,58	1,57	0,20	3,92	53,40	17,36
pb_tot	2,45	5,34	2,13	2,19	20,37	0,96
as_tot	2,22	1,05	3,28	17,96	1,28	0,45
ni_tot	10,17	0,02	0,02	4,60	0,24	2,12
cr_tot	9,88	0,49	1,32	1,01	1,24	0,22

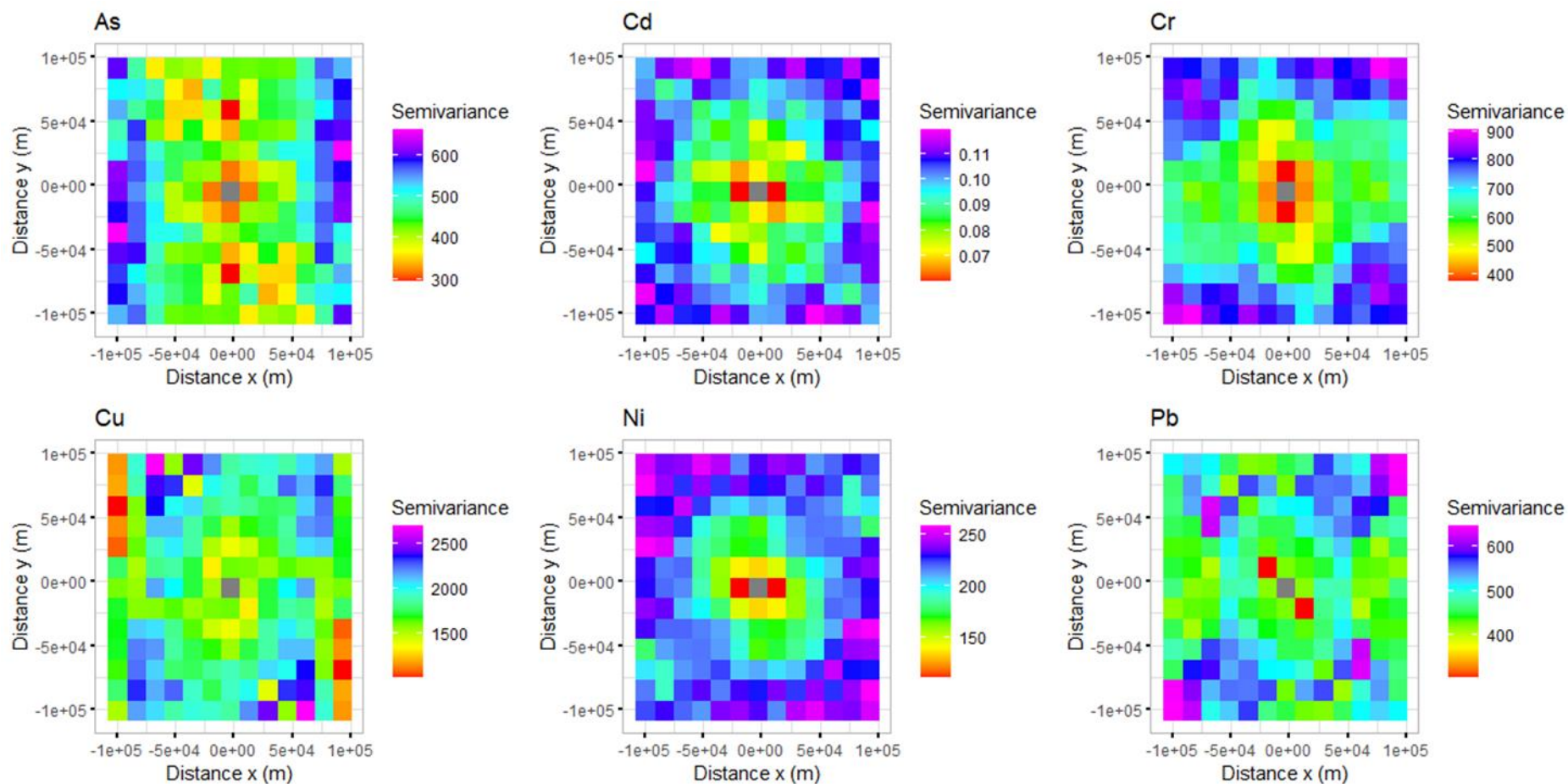


Figure 3-8S : Semivariogrammes expérimentaux à deux directions représentées en raster avec des tuiles de 16 km de largeur. L'axe X représente la direction est-ouest et l'axe Y représente la direction nord-sud.

Références

- AFNOR. (1994a). ISO 10390. Qualité du sol. Détermination du pH.
- AFNOR. (1994b). NF ISO 11464. Qualité du sol. Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques. (p. 8).
- AFNOR. (1995). NF ISO 10694. Qualité du sol. Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). (p. 7).
- AFNOR. (1999). NF X31-130. Qualité des sols. Méthodes chimiques. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles (p. 15).
- AFNOR. (2001). NF ISO 14869-1. Qualité du sol. Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales. Partie 1 : Mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique. (p. 12).
- AFNOR. (2003). NF X31-107. Qualité du sol. Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol. Méthode à la pipette (p. 20).
- Arrouays, D., Jolivet, C., Boulonne, L., Bodineau, G., Ratié, C., Saby, N., & Grolleau, E. (2003). Le réseau de mesures de la qualité des sols (RMQS) de France. *Etude et gestion des Sols*, 10(4), 241–250.
- Atteia, O., Dubois, J.-P., & Webster, R. (1994). Geostatistical analysis of soil contamination in the Swiss Jura. *Environmental Pollution*, 86(3), 315-327. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90172-4](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90172-4)
- Atteia, O., Thélin, Ph., Pfeifer, H. R., Dubois, J. P., & Hunziker, J. C. (1995). A search for the origin of cadmium in the soil of the Swiss Jura. *Geoderma*, 68(3), 149-172. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(95\)00037-0](https://doi.org/10.1016/0016-7061(95)00037-0)
- Audry, S., Blanc, G., & Schäfer, J. (2004). Cadmium transport in the Lot–Garonne River system (France) – temporal variability and a model for flux estimation. *Science of The Total Environment*, 319(1–3), 197-213. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00405-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00405-4)
- Ayres, P. G. (2004). Alexis Millardet : Frances forgotten mycologist. *Mycologist*, 18(1), 23-26. <https://doi.org/10.1017/S0269915X04001090>
- Baize, D., Deslais, W., & Gaiffe, M. (1999). Anomalies naturelles en cadmium dans les sols de France. *Etude et gestion des Sols*, 2, 85–104.
- Baize, Denis. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) : Références et stratégies d'interprétation. Programme ASPITET. INRA.
- Baize, Denis, Saby, N., & Walter, C. (2006). Le cuivre extrait à l'EDTA dans les sols de France. *Etude et Gestion des Sols*, 13(4), 259-268.
- Barcan, V., & Kovnatsky, E. (1998). Soil Surface Geochemical Anomaly Around the Copper-Nickel Metallurgical Smelter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 103(1), 197-218. <https://doi.org/10.1023/A:1004930316648>
- Belon, E., Boisson, M., Deportes, I. Z., Eglin, T. K., Feix, I., Bispo, A. O., Galsomies, L., Leblond, S., & Guellier, C. R. (2012). An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 439, 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.011>
- Bossy, A. (2010). Origines de l'arsenic dans les eaux, sols et sédiments du district aurifère de St-Yrieix-la-Perche (Limousin, France) : Contribution du lessivage des phases porteuses d'arsenic. Université de Limoges.
- BRGM. (2005). BD-CHARM : Carte géologique de France à 1/50000 au format numérique vecteur issue de la numérisation de la carte imprimée. <http://www.geocatalogue.fr/Detail.do?fileIdentifiant=94636790-8615-11dc-9e02-0050568151b7>
- BRGM. (2007). SIG Mines France. <http://sigminesfrance.brgm.fr/index.asp>
- Businelli, D., Casciari, F., & Gigliotti, G. (2004). Sorption mechanisms determining Ni(II) retention by a calcareous soil. *Soil Science*, 169(5), 355-362. <https://doi.org/10.1097/01.ss.0000128015.92396.56>
- Cauuet, B. (1991). L'exploitation de l'or en Limousin, des Gaulois aux Gallo-Romains. *Annales du Midi*, 103(194), 149-181. <https://doi.org/10.3406/anami.1991.2292>

- Chada, V. G. R., Hausner, D. B., Strongin, D. R., Rouff, A. A., & Reeder, R. J. (2005). Divalent Cd and Pb uptake on calcite {101⁻⁴} cleavage faces : An XPS and AFM study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(2), 350-360.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.018>
- Cheng, C.-H., Jien, S.-H., Iizuka, Y., Tsai, H., Chang, Y.-H., & Hseu, Z.-Y. (2011). Pedogenic Chromium and Nickel Partitioning in Serpentine Soils along a Toposequence. *Soil Science Society of America Journal*, 75(2), 659-668.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2010.0007>
- Courtin-Nomade, A., Neel, C., Bril, H., & Davranche, M. (2002). Trapping and mobilisation of arsenic and lead in former mine tailings – Environmental conditions effects. *Bulletin de La Societe Geologique de France*, 173(5), 479-485.
<https://doi.org/10.2113/173.5.479>
- Coyne, A., Blanc, G., Marache, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Maneux, E., Bossy, C., Masson, M., & Lavaux, G. (2009). Assessment of metal contamination in a small mining- and smelting-affected watershed : High resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. *Journal of Environmental Monitoring*, 11(5), 962-976.
<https://doi.org/10.1039/B818671E>
- Coyne, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Girardot, N., & Blanc, G. (2007). Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste. *Water Research*, 41(15), 3420-3428.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.019>
- Dabrin, A., Schäfer, J., Blanc, G., Strady, E., Masson, M., Bossy, C., Castelle, S., Girardot, N., & Coyne, A. (2009). Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale : Application to the Gironde Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84(4), 429-439.
<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.07.006>
- Daskalakis, K. D., & O'Connor, T. P. (1995). Normalization and Elemental Sediment Contamination in the Coastal United States. *Environmental Science & Technology*, 29(2), 470-477. <https://doi.org/10.1021/es00002a024>
- de Gramont, X., & Braux, C. (1990). Synthèse Sud Limousin (R 31814 DEX-DAM-90; Inventaire des ressources minières du territoire métropolitain). BRGM.
- El Hadri, H., Chéry, P., Jalabert, S., Lee, A., Potin-Gautier, M., & Lespes, G. (2012). Assessment of diffuse contamination of agricultural soil by copper in Aquitaine region by using French national databases. *Science of The Total Environment*, 441, 239-247.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.070>
- Esri. (2012). ArcGIS Desktop (10.1) [Computer software]. Environmental Systems Research Institute.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., & Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental pollution*, 114(3), 313–324.
- Farnham, I. M., Singh, A. K., Stetzenbach, K. J., & Johannesson, K. H. (2002). Treatment of nondetects in multivariate analysis of groundwater geochemistry data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60(1-2), 265-281.
[https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00201-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00201-5)
- GIS Sol. (2011). L'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols.
<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00729367/>
- Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F., & Bril, H. (2007). Transportation and evolution of trace element bearing phases in stream sediments in a mining – Influenced basin (Upper Isle River, France). *Applied Geochemistry*, 22(11), 2362-2374.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.05.006>
- Hickey, M. G., & Kittrick, J. A. (1984). Chemical Partitioning of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Soils and Sediments Containing High Levels of Heavy Metals. *Journal of Environmental Quality*, 13(3), 372-376.
<https://doi.org/10.2134/jeq1984.00472425001300030010x>
- Hou, D., O'Connor, D., Nathanail, P., Tian, L., & Ma, Y. (2017). Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination : A critical review. *Environmental Pollution*, 231, 1188-1200.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.021>

- IARC. (1993). Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry : Views and expert opinions of an IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, which met in Lyon, 9 - 16 February 1993 (International Agency for Research on Cancer, Éd.).
- INRA. (2018). Base de Données Géographique des Sols de France à 1/1 000 000 version 3.2.8.0, 10/09/1998 [Data set]. Portail Data Inra. <https://doi.org/10.15454/BPN57S>
- Jolivet, C., Boulonne, L., & Ratié, C. (2006). Manuel du Réseau de mesures de la qualité des sols, édition 2006. INRA, US 1106 InfoSol. <https://www.gissol.fr/publications/manuel-du-reseau-de-mesures-de-la-qualite-des-sols-edition-2006-2712>
- Kierczak, J., Neel, C., Bril, H., & Puziewicz, J. (2007). Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma*, 142(1), 165-177. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.08.009>
- Lacarbe, E., Saby, N. P. A., Martin, M. P., Marchant, B. P., Boulonne, L., Meersmans, J., Jolivet, C., Bispo, A., & Arrouays, D. (2012). Mapping soil Pb stocks and availability in mainland France combining regression trees with robust geostatistics. *Geoderma*, 170, 359-368. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.11.014>
- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Dutruch, L., Pereto, C., Bossy, C., Gil-Diaz, T., Capdeville, 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*, 656, 409-420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.343>
- Mamindy-Pajany, Y., Sayen, S., & Guillon, E. (2013). Impact of sewage sludge spreading on nickel mobility in a calcareous soil : Adsorption-desorption through column experiments. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(7), 4414-4423. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1357-3>
- Mandal, B. (2002). Arsenic round the world : A review. *Talanta*, 58(1), 201-235. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0)
- Marchant, B. P., Saby, N. P. A., & Arrouays, D. (2017). A survey of topsoil arsenic and mercury concentrations across France. *Chemosphere*, 181, 635-644. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.106>
- Marchant, B. P., Saby, N. P. A., Lark, R. M., Bellamy, P. H., Jolivet, C. C., & Arrouays, D. (2010). Robust analysis of soil properties at the national scale : Cadmium content of French soils. *European Journal of Soil Science*, 61(1), 144-152. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01212.x>
- Martin-Garin, A., Gaudet, J. P., Charlet, L., & Vitart, X. (2002). A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. *Waste Management*, 22(2), 201-207. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00070-8)
- McLaughlin, M. J., Parker, D. R., & Clarke, J. M. (1999). Metals and micronutrients – food safety issues. *Field Crops Research*, 60(1), 143-163. [https://doi.org/10.1016/S0378-4290\(98\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4290(98)00137-3)
- Mellor, A., & McCartney, C. (1994). The effects of lead shot deposition on soils and crops at a clay pigeon shooting site in northern England. *Soil Use and Management*, 10(3), 124-129. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.1994.tb00472.x>
- Morvan, X., Saby, N. P. A., Arrouays, D., Le Bas, C., Jones, R. J. A., Verheijen, F. G. A., Bellamy, P. H., Stephens, M., & Kibblewhite, M. G. (2008). Soil monitoring in Europe : A review of existing systems and requirements for harmonisation. *Science of The Total Environment*, 391(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.046>
- Navarro-Pedreño, J., Almendro-Candel, M. B., Jordan-Vidal, M. M., Mataix-Solera, J., & Garcia-Sanchez, E. (2003). Mobility of cadmium, chromium, and nickel through the profile of a calcisol treated with sewage sludge in the southeast of Spain. *Environmental Geology*, 44(5), 545-553. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0790-5>
- Papadopoulos, P., & Rowell, D. L. (1988). The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science*, 39(1), 23-36. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1988.tb01191.x>

- Pebesma, E. J. (2004). Multivariable geostatistics in S : The gstat package. *Computers & Geosciences*, 30(7), 683-691.
<https://doi.org/10.1016/j.cageo.2004.03.012>
- Pougnat, F., Blanc, G., Mulamba-Guilhemat, E., Coyne, A., Gil-Diaz, T., Bossy, C., Strady, E., & Schäfer, J. (2019). Nouveau modèle analytique pour une meilleure estimation des flux nets annuels en métaux dissous. Cas du cadmium dans l'estuaire de la Gironde. *Hydroécologie Appliquée*.
<https://doi.org/10.1051/hydro/2019002>
- Ranjard, L., Nowak, V., Echairi, A., Faloya, V., & Chaussod, R. (2008). The dynamics of soil bacterial community structure in response to yearly repeated agricultural copper treatments. *Research in Microbiology*, 159(4), 251-254.
<https://doi.org/10.1016/j.resmic.2008.02.004>
- Redon, P.-O., Bur, T., Guisresse, M., Probst, J.-L., Toiser, A., Revel, J.-C., Jolivet, C., & Probst, A. (2013). Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France. *Geoderma*, 206, 112-122.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.04.023>
- Reimann, C., Filzmoser, P., & Garrett, R. G. (2005). Background and threshold : Critical comparison of methods of determination. *Science of The Total Environment*, 346(1), 1-16.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023>
- Righi, D., & Wilbert, J. (1984). Les sols sableux podzolisés des Landes de Gascogne (France) : Répartition et caractères principaux. *Science du sol*, 4, 253-264.
- Rooney, C. P., Zhao, F.-J., & McGrath, S. P. (2007). Phytotoxicity of nickel in a range of European soils : Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. *Environmental Pollution*, 145(2), 596-605.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.008>
- Saby, N., Arrouays, D., Boulonne, L., Jolivet, C., & Pochot, A. (2006). Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France. *Science of The Total Environment*, 367(1), 212-221.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.028>
- Saby, N., Marchant, B. P., Lark, R. M., Jolivet, C. C., & Arrouays, D. (2011). Robust geostatistical prediction of trace elements across France. *Geoderma*, 162(3), 303-311.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.03.001>
- Saby, N., Thioulouse, J., Jolivet, C. C., Ratié, C., Boulonne, L., Bispo, A., & Arrouays, D. (2009). Multivariate analysis of the spatial patterns of 8 trace elements using the French soil monitoring network data. *Science of The Total Environment*, 407(21), 5644-5652.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.07.002>
- Salpeteur, I., & Maldan, F. (2011). French geochemical baseline data for trace elements in top- and bottom-soils and overbanks of the shield areas and sediment covers : A low density survey in the FOREGS Geochemical Atlas of Europe (II). *Environnement Risques Santé*, 4, 299-315.
<https://doi.org/10.1684/ers.2011.0479>
- Schäfer, J., Hannker, D., Eckhardt, J.-D., & Stüben, D. (1998). Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Science of The Total Environment*, 215(1), 59-67.
[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00115-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00115-6)
- Schiff, K. C., & Weisberg, S. B. (1999). Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*, 48(2), 161-176. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(99\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(99)00033-1)
- Senesil, G. S., Baldassarre, G., Senesi, N., & Radina, B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39(2), 343-377.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00115-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00115-0)
- Tsuji, L. J. S., & Karagatzides, J. D. (1998). Spent lead shot in the western James Bay region of northern Ontario, Canada : Soil and plant chemistry of a heavily hunted wetland. *Wetlands*, 18(2), 266-271. <https://doi.org/10.1007/BF03161662>
- Tukey, J. W. (1977). *Exploratory data analysis*. Addison-Wesley.
- Webster, R., & Oliver, M. A. (1993). How large a sample is needed to estimate the regional variogram adequately? In A. Soares (Éd.), *Geostatistics Tróia '92 : Volume 1* (p. 155-166). Springer Netherlands.
https://doi.org/10.1007/978-94-011-1739-5_14

Zehetner, F., Rosenfellner, U., Mentler, A., & Gerzabek, M. H. (2009). Distribution of Road Salt Residues, Heavy Metals and Polycyclic Aromatic

Hydrocarbons across a Highway-Forest Interface. *Water, Air, and Soil Pollution*, 198(1), 125-132.
<https://doi.org/10.1007/s11270-008-9831-8>

Chapitre 4. Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

1. Introduction

L'argent est un élément émergent du fait de ses nouvelles utilisations sous forme nanoparticulaire pour ses propriétés biocides sur les micro-organismes. De façon générale, son intérêt environnemental réside dans le fait que sous sa forme ionique Ag^+ et sous sa forme nanoparticulaire Ag-NP, l'argent est toxique pour les végétaux et les micro-organismes. La contamination anthropique des sols en Ag se fait principalement par les activités minières industrielles et la gestion des déchets contenant Ag (décharge, enfouissement, fertilisation par des boues) (*Chapitre 1.3*). Le Pd, le Pt et le Rh (PPGE) sont des contaminants émergents principalement utilisés par l'industrie automobile pour la fabrication des pots catalytiques. La contamination des sols par ces platinoïdes survient principalement dans un contexte urbanisé (routes, villes, industries) par l'émission des pots catalytiques du trafic routier (*Chapitre 1.2*). Cependant, dans des contextes ruraux et agricoles, l'occurrence et la distribution d'Ag et des PPGE ont été peu étudiées.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la distribution et aux origines des métaux émergents présentés ci-dessus (Ag, Pd, Pt, Rh), mais également aux métaux anciens (Cd, Cu, Pb) dans 35 sols prélevés durant la campagne de prélèvement du RMQS-2. Les contaminations régionales en Cd, Cu et Pb ont été étudiées au chapitre précédent et ces éléments servent ainsi de référence pour l'analyse de la distribution des métaux émergents. Les caractéristiques géographiques et physico-chimiques des sols ont été déterminées et sont décrites dans ce chapitre. Pour évaluer les différents facteurs de distribution, plusieurs analyses de traitement de données ont été mises en œuvre. D'une part, des analyses statistiques et multivariées ont été réalisées pour la description de la variabilité et la mise en évidence de corrélations entre les concentrations en ces métaux et les différentes variables physico-chimiques du sol considérées. D'autre part, à partir de ces mêmes concentrations et du croisement d'informations géographiques (réseau routier), géologiques (gisements et zones minières), et agricoles (enquêtes des pratiques), les possibles sources des éléments émergents considérés ont été évaluées.

2. Résultats et discussion

2.1. Caractéristiques des sites et des sols

2.1.1 Variables géographiques

Grâce à la stratégie d'échantillonnage spatio-temporelle « annualisée » avec répartition spatiale homogène du RMQS-2, l'ensemble de la zone d'étude est couvert par les 35 sols échantillonnés (chaque département est représenté par au moins un site de prélèvement). Le détail des sites (commune, description du sol) est en Annexe 2. Les occupations du sol observées sur le terrain des sites échantillonnés sont présentées dans la Figure 4-1.

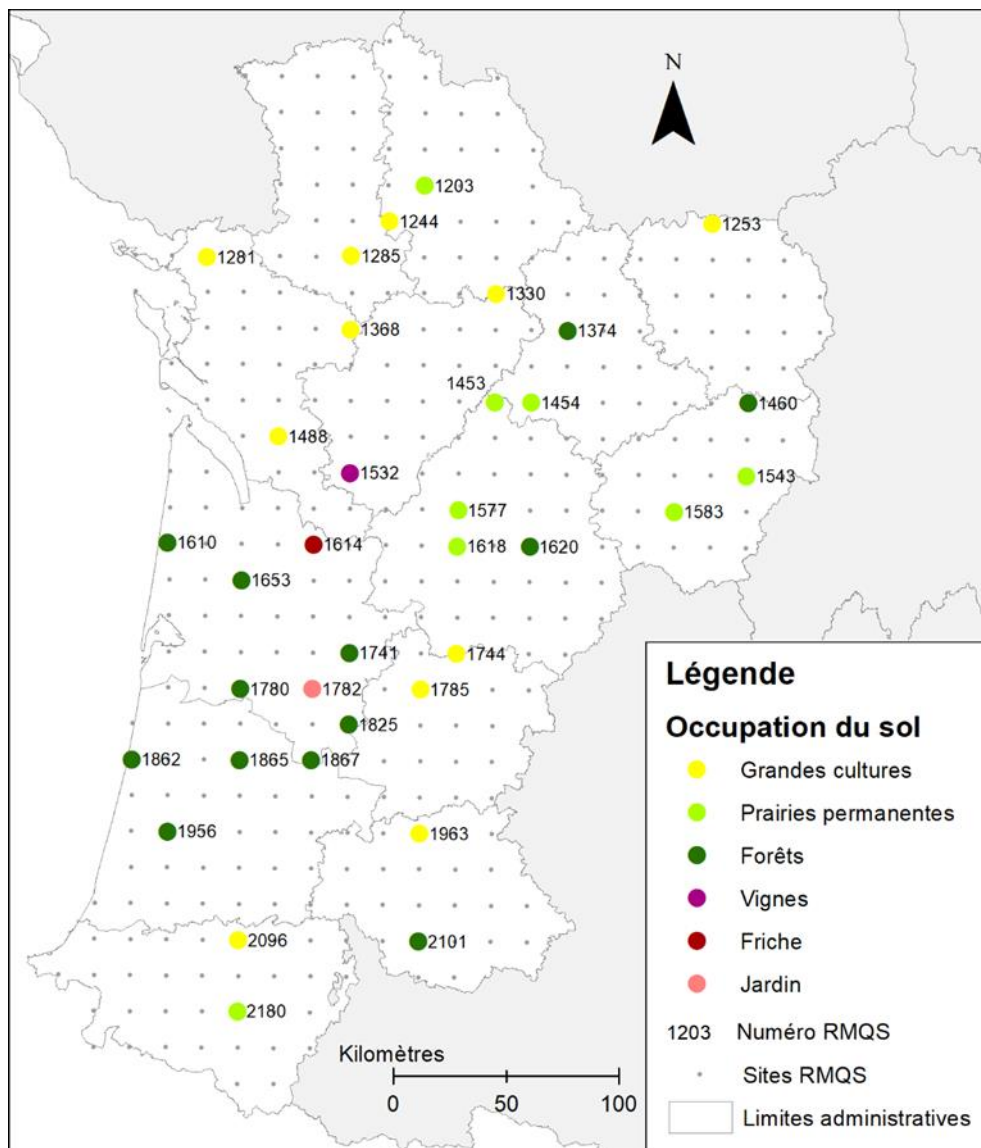


Figure 4-1 : Carte des occupations du sol des 35 sites RMQS-2 prélevés

L'occupation correspond majoritairement aux grandes cultures, aux prairies et aux surfaces boisées (Tableau 4-1). Les vignes, friches et jardins (domestiques) ne sont représentés que de façon isolée par un seul site.

Tableau 4-1 : Nombre de sites représentant une occupation du sol observée

Occupation	Grandes cultures	Prairies permanentes	Forêts	Vignes	Friches	Jardin
Nombre de sites	11	8	13	1	1	1

2.1.2 Variables physico-chimiques des sols

Les variables physico-chimiques du sol (variables pédologiques) considérées sont liées à la typologie des sols. Elles décrivent la nature physique et chimique des sols et peuvent permettre d'expliquer le comportement des éléments trace dans le sol. Ainsi, la granulométrie (5 fractions), la matière organique (carbone et azote), le pH, le calcaire total, la capacité d'échange cationique (CEC), les concentrations en Ca, Mg, K et Na échangeables ont été déterminés (Tableau 4-2). Le détail site par site est disponible en Annexe 3.

La texture des échantillons est très variable et reflète la diversité des sols de la région (Figure 4-2). Les sols sont soit avec une forte dominance de sables, car ils correspondent aux sols sableux des Landes, soit des sols avec des textures équilibrées entre les 3 fractions, soit des sols à dominante argileuse. Il n'y a pas de sol avec des textures à très forte proportion de limons.

La matière organique est aussi en quantité très variable, les valeurs faibles représentant plutôt les sols de grandes cultures et les valeurs les plus élevées, les sols de forêts. Le pH des 35 sols couvre presque toute la gamme habituelle des pH de sol, allant de 4 à 8. Les sols acides correspondent plutôt aux sols forestiers sableux et les sols les plus basiques aux sols calcaires.

Tableau 4-2 : Statistiques descriptives des variables pédologiques des 35 sols RMQS-2 prélevés.

Variables	Min	1 ^{er} quartile	Médiane	3 ^e quartile	Max
Argiles (%)	0,6	9,2	16,2	24,6	53,5
Limons fins (%)	0,1	4,7	19,4	27,6	42
Limons grossiers (%)	0,4	4,2	11,7	19	28,7
Sables fins (%)	1,5	8,2	12,9	15,6	34,1
Sables grossiers (%)	1,5	9,7	28,4	68,7	95,9
Matière organique (%)	0,3	2	3,2	5,2	18,5
Carbone (%)	0,17	1,16	1,86	3,02	10,73
Azote total (‰)	0,1	0,9	1,67	2,6	5,3
C/N	7,3	9	10,3	17,4	46,4
pH eau	3,9	4,3	5,6	6,8	8,3
Calcaire total (%)	0	0	0,1	0,4	75,5
Ca échangeable (mg kg ⁻¹)	20	147	1240	2314	13202
Mg échangeable (mg kg ⁻¹)	10	51	115	200	864
K échangeable (mg kg ⁻¹)	4	50	122	206	1557
Na échangeable (mg kg ⁻¹)	6	9	12	20	39
CEC (cmol ⁺ kg ⁻¹)	2,4	6,3	11,2	22	123,2

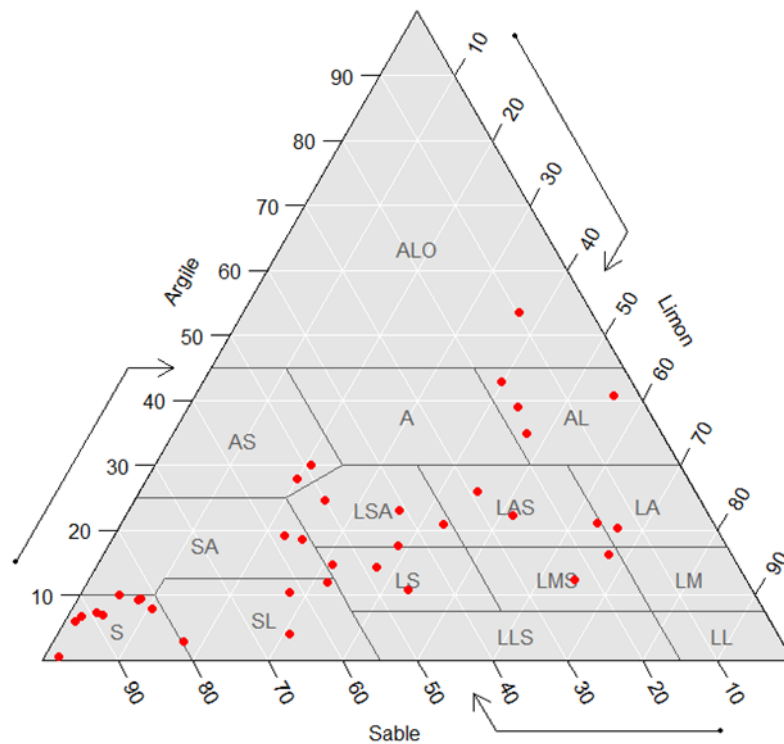


Figure 4-2 : Triangles des textures des 35 sols RMQS-2 prélevés. Granulométrie 3 fractions exprimées en %. Triangle utilisé : Service de la carte des sols de l'Aisne (15 classes). Abréviations : ALO argile lourde ; AS argile sableuse ; A argile ; AL argile limoneuse ; LSA limon sablo-argileux ; LAS limon argilo-sableux ; LA limon argileux ; LS limon sableux ; LMS limon moyen sableux ; LM limon moyen ; LLS limon léger sableux ; LL limon léger ; SA Sable argileux ; S sable ; SL sable limoneux.

2.1.3 Concentration en métaux émergents dans les sols aquitains

Les concentrations totales en métaux émergents (Ag, Pd, Pt, Rh) et anciens (Cd, Cu, Pb) ont été mesurées dans la totalité des 35 sols. Pour le Rh, seuls les résultats de 28 échantillons ont pu être exploités du fait d'une contamination (valeur de blanc suspecte) dans la dernière série d'analyse. Le Tableau 4-3 présente le résumé statistique des concentrations mesurées dans les horizons de surface des sols prélevés. Les vibrisses inférieures ne sont pas indiquées, car elles sont négatives pour tous les éléments. Ceci indique une distribution asymétrique (non normale) des concentrations (voir histogrammes en Annexe 4).

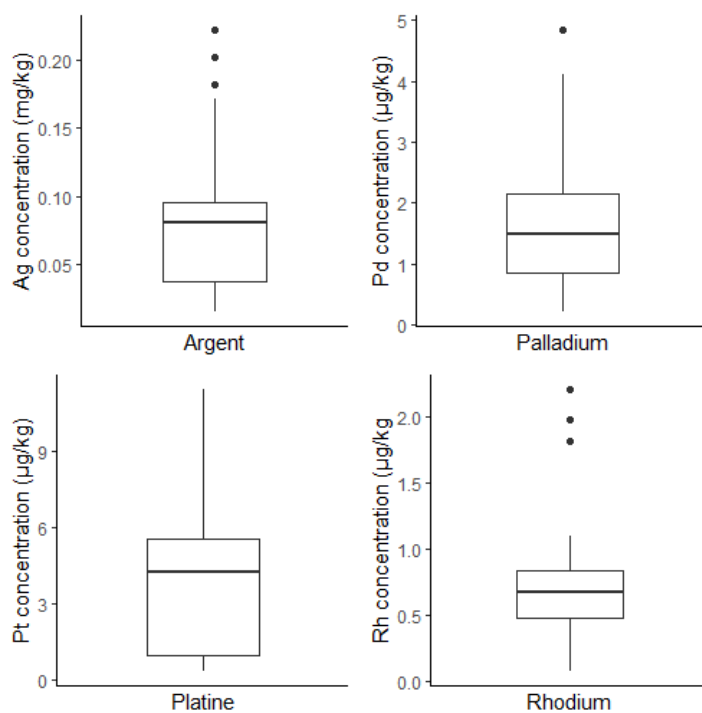
La valeur médiane d'Ag est proche de son abondance dans la croûte terrestre ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) et de celle du réseau européen GEMAS ($0,04 \text{ mg kg}^{-1}$) (Reimann et al., 2018). On note cependant que 3 valeurs extrêmes se différencient des autres, ce qui nous indique un comportement inhabituel dans la distribution des concentrations en Ag et suggère des contaminations dont la source est à identifier (Figure 4-3).

Les valeurs médianes des éléments émergents Pd, Pt et Rh sont toutes supérieures à leurs abondances moyennes dans la croûte terrestre (3-, 7-, 37- fois supérieure, respectivement). Ceci suggère un enrichissement dans le sol de ces éléments. La vibrisse calculée pour le Pt étant supérieure à la valeur maximale, il n'y a pas de valeur extrême pour le Pt, ce qui nous indique que la distribution des concentrations en Pt ne révèle pas d'anomalie. Une seule anomalie ressort pour le Pd. Trois anomalies sont à noter pour le Rh (Figure 4-3). Ainsi, pour Pd et Rh, il pourrait y avoir des contaminations significatives à identifier. Les valeurs médianes sont du même ordre de grandeur à ce que l'on retrouve dans la littérature dans des zones non contaminées ou agricoles (par exemple, $2,98 \text{ } \mu\text{g Pt kg}^{-1}$; $0,167 \text{ } \mu\text{g Pd kg}^{-1}$; $0,012 \text{ } \mu\text{g Rh kg}^{-1}$ dans des sols agricoles autour de Berlin) (Tableau 1-1).

Les valeurs médianes des éléments « communs » Cd, Cu et Pb sont inférieures à celles obtenues pour le RMQS-1 (Tableau 3-1). Néanmoins, leurs distributions rendent compte de plusieurs valeurs extrêmes (4 pour Cd, 3 pour Cu et 3 pour Pb).

Tableau 4-3 : Statistiques descriptives des concentrations totales des métaux émergents et anciens étudiés dans les horizons de surface des 35 sols RMQS-2 (28 sols pour Rh).

Elément	Ag	Cd	Cu	Pb	Pd	Pt	Rh
unité	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	µg kg ⁻¹	µg kg ⁻¹	µg kg ⁻¹
Min	0,015	0,004	0,20	3,02	0,20	0,30	0,07
1 ^{er} quartile	0,038	0,039	3,61	13,07	0,845	0,93	0,48
Médiane	0,081	0,122	11,05	23,18	1,49	4,21	0,67
3 ^e quartile	0,096	0,219	22,48	33,85	2,16	5,55	0,84
Vibrisse supérieure	0,182	0,490	50,79	65,03	4,13	12,48	1,38
Max	0,222	1,044	111,81	93,45	4,85	11,44	2,21
Nombre sites	35	35	35	35	35	35	28
Nombre sites > vibrisse	3	4	3	2	1	0	3


Figure 4-3 : Boîtes à moustaches des concentrations en métaux émergents. Les points noirs représentent les valeurs extrêmes.

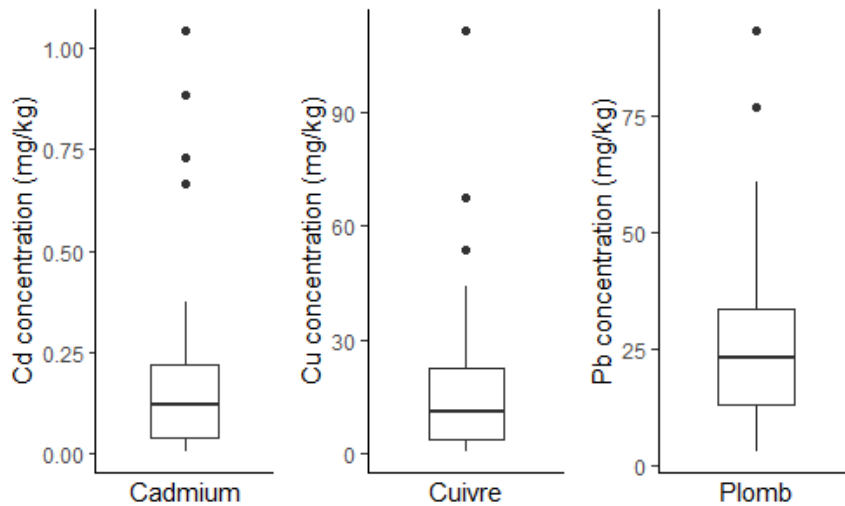


Figure 4-4 : Boîtes à moustaches des concentrations en métaux anciens. Les points noirs représentent les valeurs extrêmes.

Les pratiques et intrants agricoles (fertilisants, traitements phytosanitaires) sont des sources importantes d'éléments trace dans les sols cultivés (Belon et al., 2012). À partir de ce constat, il devient alors intéressant de comparer les concentrations en métaux trouvées dans les échantillons de sols étudiés en fonction de l'occupation des sols. L'objectif est de mettre en évidence des différences qui pourraient provenir des pratiques agricoles.

Considérant l'occupation des sols, on peut regrouper les 35 échantillons de sols en 3 catégories, les sols de grandes cultures (en incluant la vigne), les sols de prairies et les sols de forêts (Tableau 4-4). Concernant Ag, toutes les médianes sont significativement différentes. Ainsi, Ag est plus concentré dans les sols avec une occupation de type grandes cultures que dans les prairies et les forêts. Pour Pd et Pt, les médianes des sols de grandes cultures et de prairies ne sont pas statistiquement différentes, mais elles sont significativement supérieures à celles des sols de forêts. Enfin pour Rh il n'y a aucune différence significative entre les médianes des trois catégories d'occupation du sol. Ces remarques mettent en évidence une disparité dans la distribution selon l'occupation du sol et invitent à en trouver l'origine.

Tableau 4-4 : Médianes des éléments émergents selon l'occupation du sol des sites. Les astérisques indiquent que la médiane est statistiquement différente ($p < 0,05$) selon le test de Wilcoxon.

Médianes par occupation	Ag	Pd	Pt	Rh
<i>unité</i>	<i>mg/kg</i>	<i>µg/kg</i>	<i>µg/kg</i>	<i>µg/kg</i>
Grandes cultures (n=12)	0,095*	2,16	5,165	0,665
Prairies permanentes (n=8)	0,084*	1,435	4,305	0,815
Forêts (n=13)	0,029*	0,93*	1,02*	0,4

Les distributions spatiales des concentrations en métaux des sites sont illustrées par la Figure 4-5. Pour tous les éléments, les concentrations les plus élevées ont tendance à se trouver au nord de la région et les valeurs les plus faibles dans le massif des Landes. Les fortes concentrations en Ag (supérieures au 3^e quartile) sont plutôt situées dans le Poitou-Charentes et le Limousin. Le Pd se trouve fortement concentré dans la zone Poitou-Charentes. Les concentrations en Pt n'ont aucune valeur extrême, mais les plus fortes concentrations se retrouvent elles aussi dans le nord-ouest de la zone d'étude. Enfin, le Rh a une distribution différente, les valeurs extrêmes et les fortes concentrations se retrouvant plutôt dans le nord-est (Limousin) de la zone étudiée.

Pour les éléments anciens, on retrouve une distribution similaire aux résultats du RMQS-1 (Figure 4-6 et Figure 3-2). Les fortes valeurs en Cd sont retrouvées au nord-ouest de la zone d'étude et celles du Pb dans la partie nord-ouest et nord-est. Le Cu a une distribution différente, les valeurs les plus élevées sont distribuées sur toute la zone étudiée et non sur des zones spécifiques. Ceci est probablement dû au fait que les sols de vignobles, fortement contaminés en Cu (*cf.* Chapitre 3.3.3), sont sous-représentés parmi les 35 sols prélevés du RMQS-2.

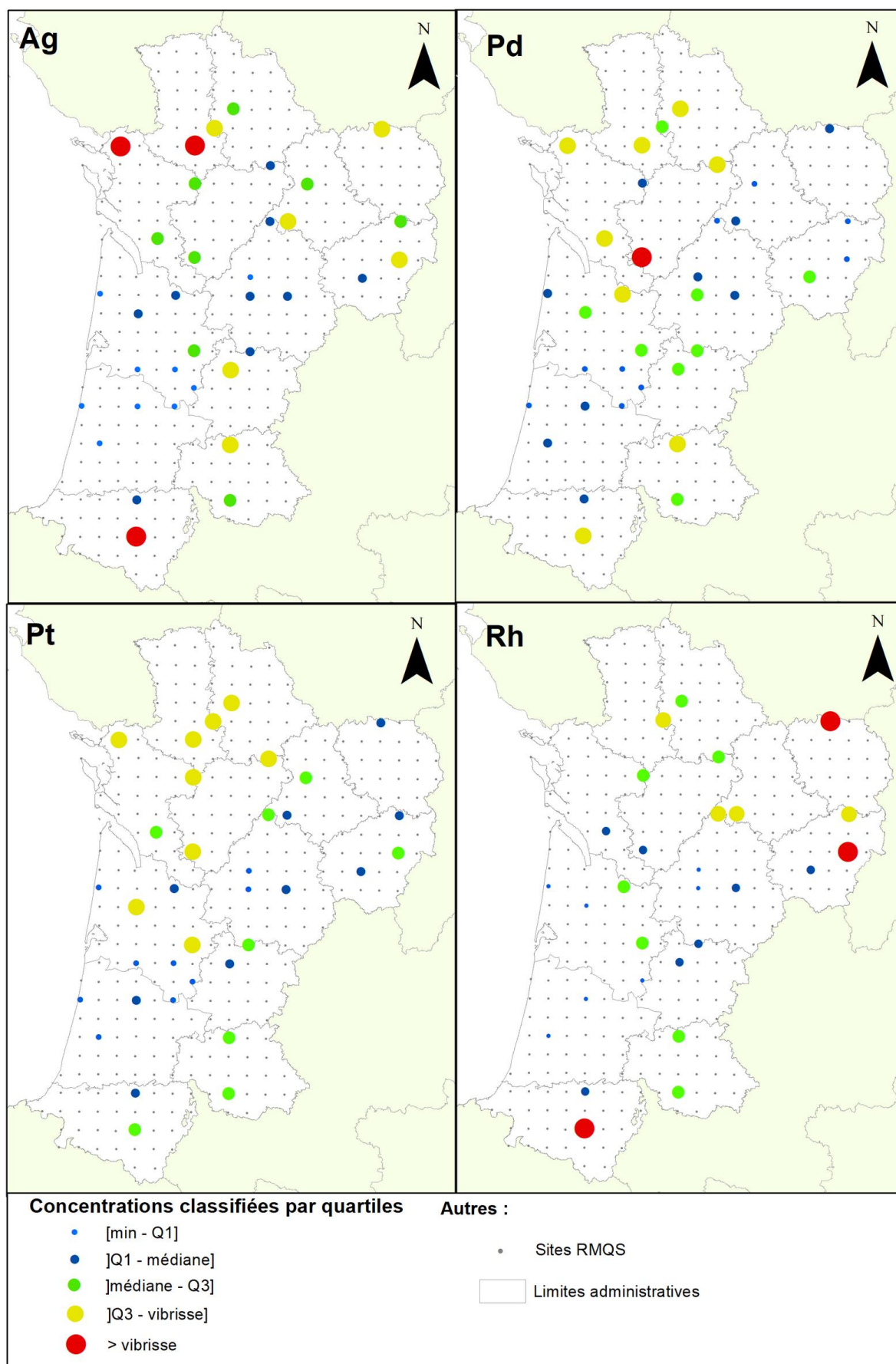


Figure 4-5 : Distributions spatiales des concentrations en éléments émergents Ag, Pd, Pt, Rh.

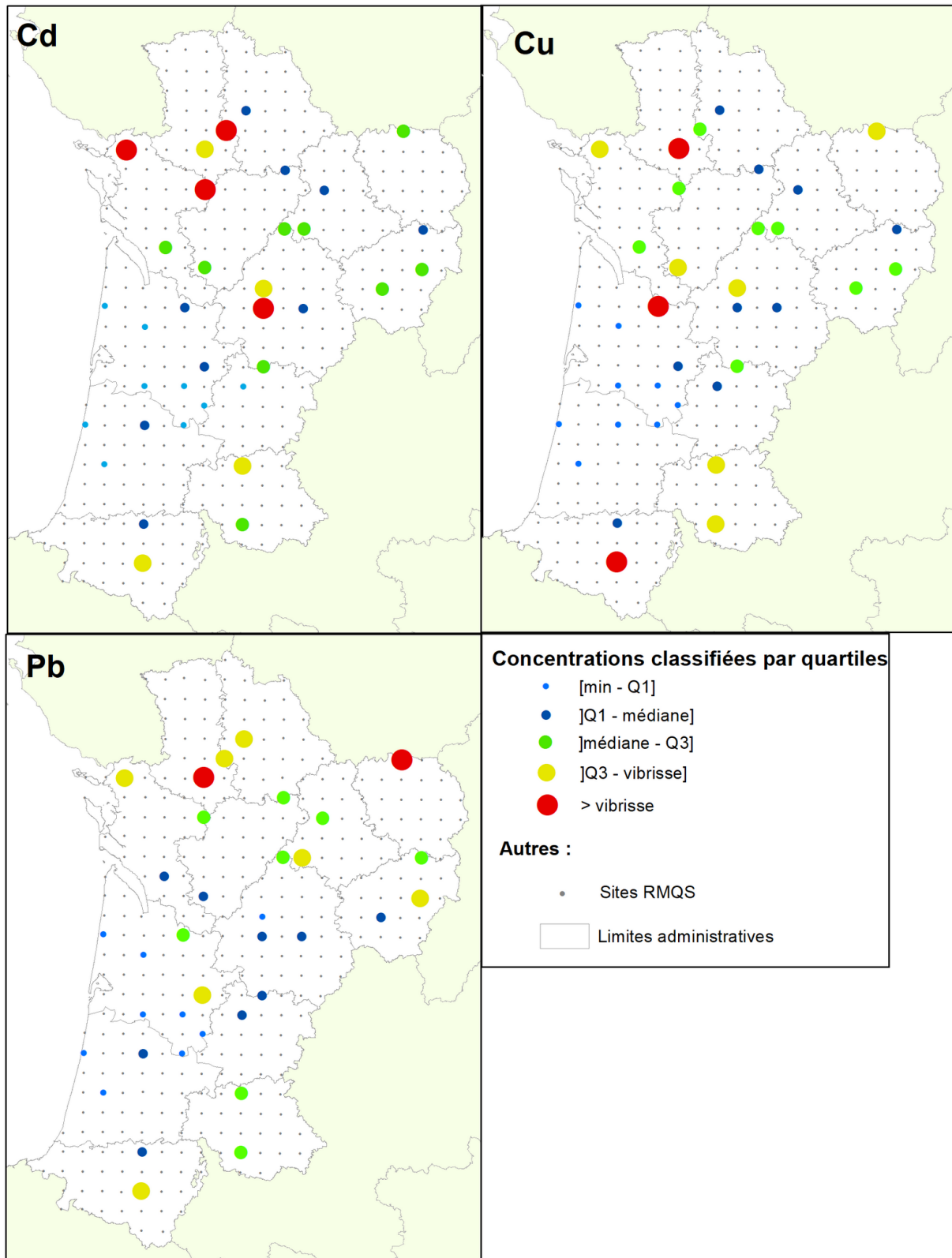


Figure 4-6 : Distributions spatiales des concentrations en métaux anciens Cd, Cu, Pb.

2.1.4 Corrélation et analyse multivariée

Dans cette partie, les corrélations entre les variables analysées (pédologiques et concentrations en métaux) ont été étudiées, pour permettre d'identifier les sources des métaux et leurs caractères anthropiques ou naturels. La distribution des variables n'étant pas normale (*cf.* histogrammes en Annexe 4), ce sont les coefficients de corrélation de Spearman qui ont été calculés. La Figure 4-7 rassemble les coefficients de corrélation de Spearman sous forme de matrice. On remarque que les sables grossiers sont corrélés négativement avec toutes les autres variables. Ceci est en accord avec les résultats du RMQS-1 et indique notamment que les sols sableux sont systématiquement faiblement concentrés en métaux. En effet, les sols avec une texture sableuse ont une surface spécifique faible qui ne favorise pas l'adsorption des métaux. À l'inverse, les limons et argiles sont corrélés positivement avec les concentrations en métaux (sauf Pd). En particulier, il y a une forte corrélation entre Cd et les argiles ($r = 0,75$). Cette corrélation s'explique par la texture argileuse des sols calcaires, plus concentrés en Cd, comme vu précédemment (*Chapitre 3.3.2*). Parmi les métaux émergents, Pt et Pd sont corrélés entre eux, ce qui peut indiquer une origine commune aux deux éléments. On peut aussi noter que Pd est anti-corrélé avec la quantité de carbone organique, indiquant que l'on retrouve plus de Pd dans les sols minéraux et que le Pd n'est pas lié à la matière organique. Pb, Ag et Rh sont fortement corrélés entre eux. La corrélation entre Ag et Pb peut s'expliquer par la présence en trace d'Ag dans les minéraux de Pb, notamment la galène (PbS) anciennement exploitée dans le haut bassin versant de la Dordogne et dans la région de Melle (Deux-Sèvres).

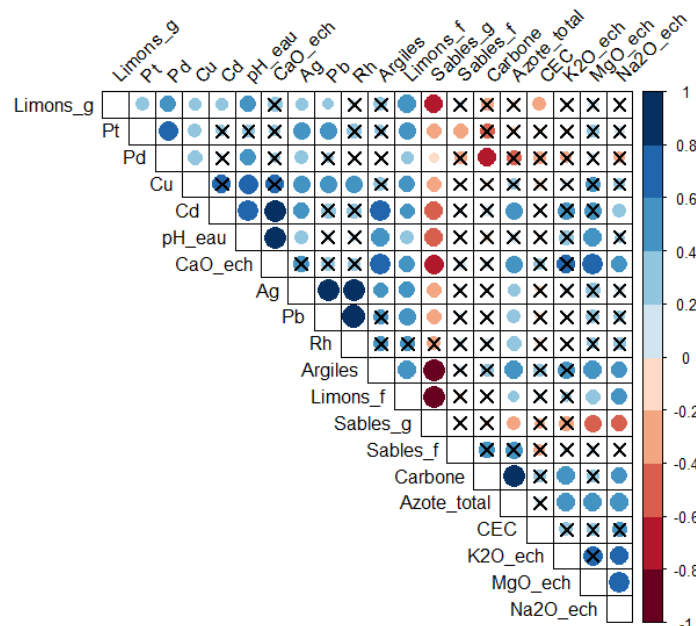


Figure 4-7 : Matrice de corrélation (Spearman) entre les concentrations en métaux et les variables pédologiques. Les croix indiquent une corrélation non significative ($p > 0,05$). Nom des variables : Limons_g, limons grossiers ; Limons_f, limons fins ; Sables_g, sables grossiers ; Sables_f, sables fins ; CEC, capacité d'échange cationique ; CaO_ech, Ca échangeable ; K2O_ech, K échangeable ; MgO_ech, Mg échangeable ; Na2O_ech, Na échangeable.

Ces mêmes variables ont été utilisées pour une analyse en composantes principales (ACP). Quatre dimensions (ou composantes principales) représentent 72 % de la variance (Figure 4-8) : Les sables grossiers ont une forte contribution à la dimension 1 (36 % de la variance) et sont non ou anti-corrélés aux autres variables. On remarque pour les dimensions 1 et 2 une forte corrélation entre Ag, Pb et les limons fins, ainsi qu'entre les limons grossiers et Pt. Le carbone organique et l'azote contribuent le plus à la dimension 2 mais ne sont pas corrélés à d'autres variables, à l'exception de l'anti-corrélation entre Pd et le carbone organique. La dimension 3 (12 % de la variance) montre la forte corrélation entre Ag, Pb et Rh, ainsi que la corrélation entre les argiles, Cd, le pH et le Ca échangeable. Enfin, la dimension 4 montre une forte contribution des sables fins et de la CEC qui sont corrélés négativement.

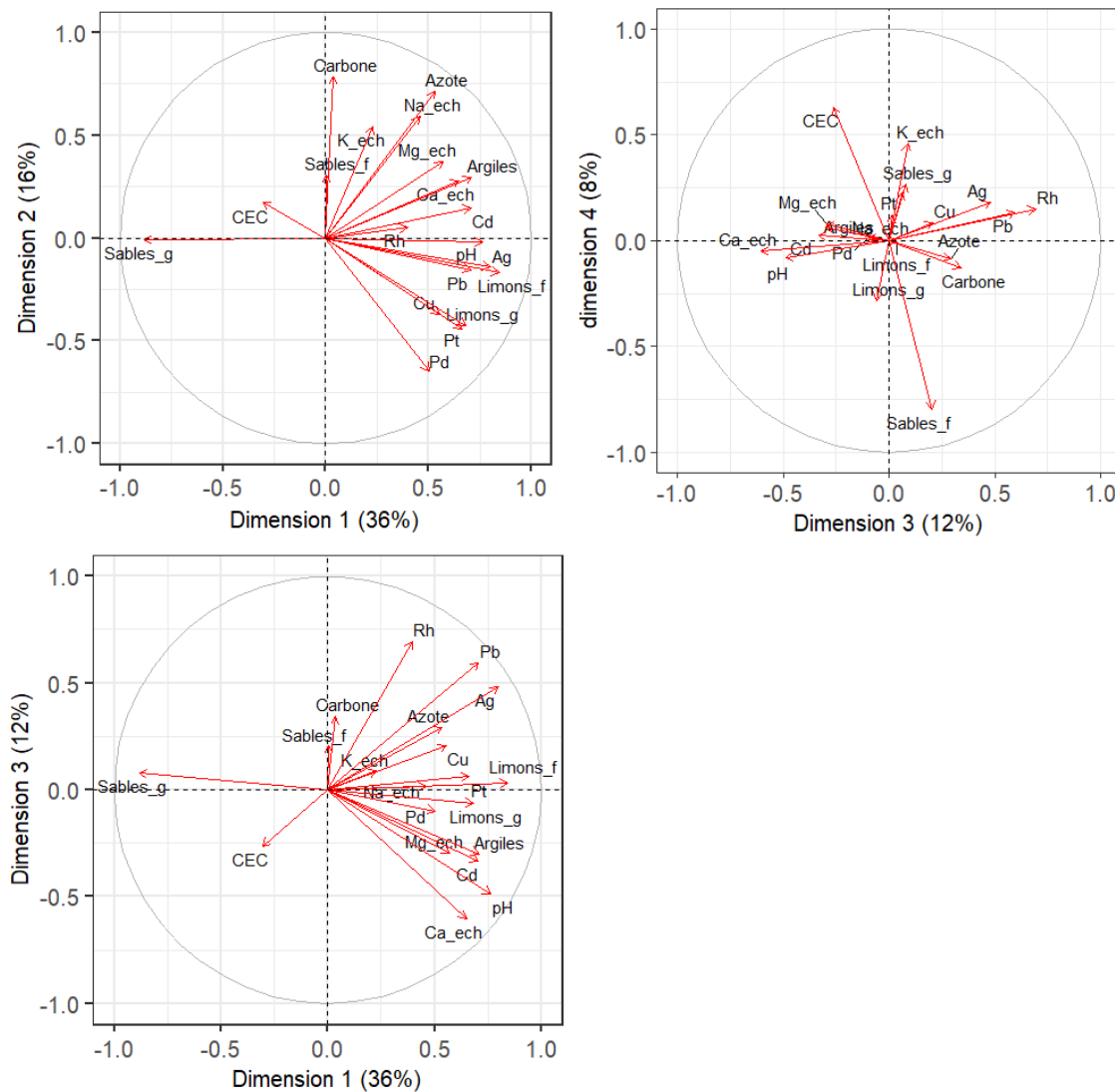


Figure 4-8 : Cercles de corrélations des dimensions 1-2, 3-4 et 1-3 issus de l'ACP. Les variances de chaque dimension sont précisées entre parenthèses.

2.2. Facteurs de distributions et identification des origines

2.2.1 Influence des émissions automobiles

Selon des études antérieures, la contamination des sols en PPGE par les émissions automobiles s'est avérée corrélée à la densité du trafic routier (Cicchella et al., 2003, 2008; Zuzolo et al., 2018). La distance des sites de prélèvements par rapport aux routes a donc été estimée à partir de la base de données ROUTE500 et du logiciel ArcGIS. Seules les voies avec une vocation au minimum « régionale » ont été utilisées, en considérant que les tronçons de route de vocation inférieure ont un trafic routier limité (Figure 4-9). Quelle que soit la vocation considérée, les sites RMQS se trouvent en moyenne à 1,5 km d'une route. Seulement 4 sites se trouvent à moins de 100 mètres d'une route, le plus proche étant à 23 mètres (Tableau 4-5). Cependant, les données du réseau routier ne reflètent pas totalement la densité du trafic routier. En effet, dans le cas du Pb de la région parisienne, il a été montré qu'il n'y a pas de corrélation entre le réseau routier et les concentrations de Pb dans le sol, mais que celles-ci sont corrélées avec la densité de population (Saby et al., 2006). Ainsi, les concentrations en PPGE ont aussi été comparées aux densités de population des communes des sites de prélèvement (Figure 4-9B).

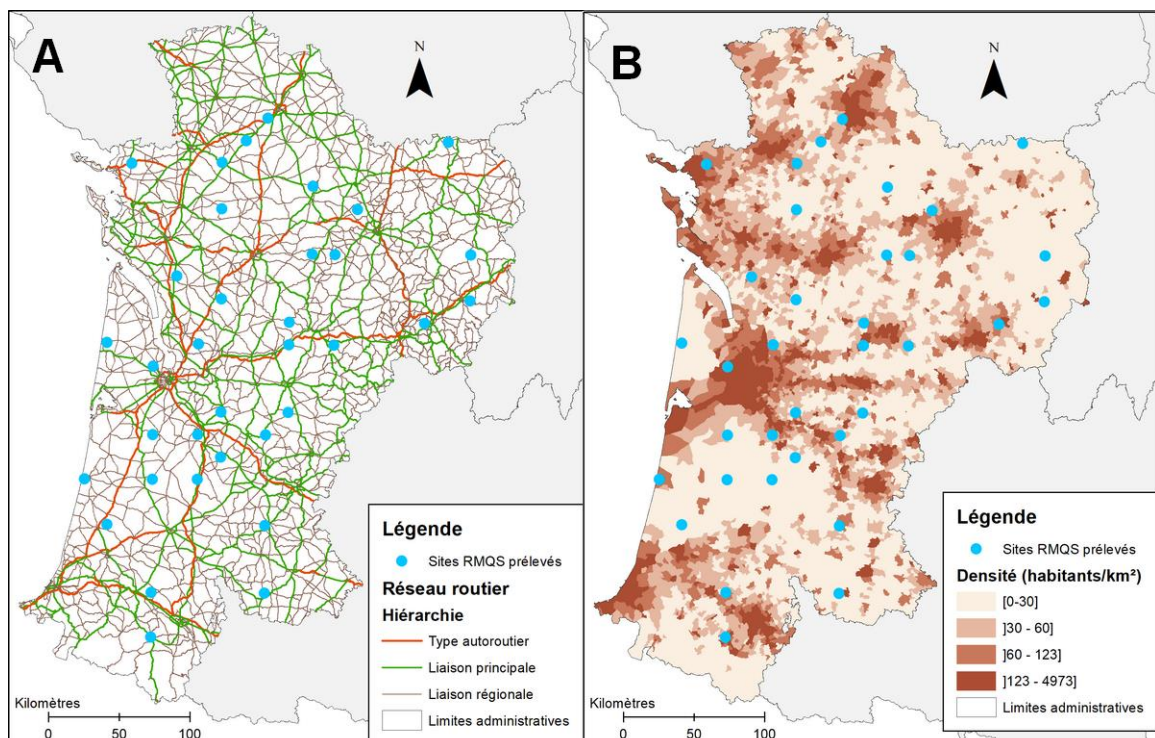


Figure 4-9 : A) Situation des 35 sites RMQS-2 par rapport au réseau routier (ROUTE500) de nature autoroutière, principale et régionale. B) Situation des 35 sites RMQS-2 par rapport à la densité de population des communes.

Tableau 4-5 : Distances entre les sites RMQS-2 prélevés et les routes les plus proches évaluées à partir de la base de données ROUTE500. Les sites à moins de 100 mètres d'une route sont grisés dans le tableau.

Numéro site RMQS	Nom commune	Distance site-route (type autoroutier) (m)	Distance site-route (liaison principale) (m)	Distance site-route (liaison régionale) (m)
1203	Fontaine-Le-Comte	362	1374	5710
1244	Rouille	9154	81	7263
1253	Mortroux	22988	5230	2029
1281	Verines	609	2006	2251
1285	Saint-Martin-Les-Melle	15182	98	1074
1330	Availles-Limouzine	25734	4421	997
1368	Fontaine-Chalendray	27251	11992	1731
1374	Peyrilhac	8647	5839	3633
1453	Busserolles	21562	4073	3851
1454	Champagnac-La-Riviere	23982	7560	3325
1460	Saint-Setiers	20846	6518	1661
1488	Mosnac	5610	1796	3137
1532	Oriolles	5985	4469	2256
1543	Moustier-Ventadour	6660	4522	820
1577	Tocane-Saint-Apre	11249	11251	1991
1583	Chameyrat	6640	1922	1868
1610	Carcans	43771	5629	722
1614	Tizac-De-Lapouyade	5303	11061	1673
1618	Neuvic	1079	1175	275
1620	Milhac-D'auberoche	5802	2893	1292
1653	Saint-Aubin-De-Medoc	7988	1587	1092
1741	Saint-Felix-De-Foncaude	12792	1008	3889
1744	Lalandusse	37934	5664	1496
1780	Hostens	10125	7789	948
1782	Roaillan	4704	4117	622
1785	Puymiclan	15344	2382	23
1825	Sillas	11559	2946	185
1862	Mimizan	24303	36485	2812
1865	Trensacq	18930	5278	2954
1867	Captieux	2092	1133	6231
1956	Taller	4419	7095	3619
1963	Condom	30959	2000	1101
2096	Mesplede	5098	4692	2315
2101	Monclar-Sur-Losse	28956	1991	1871
2180	Oloron-Sainte-Marie	21870	93	1097

Les émissions automobiles sont la première source anthropique de PPGE dans les sols dans un contexte urbain. Une contamination en PPGE des sols adjacents aux routes est observée jusqu'à une distance de 100 m (Helmers, 1996; Wiseman et al., 2016; Zereini et al., 2007). Dans notre étude, la majorité des sols échantillonnés provient de sites éloignés des zones urbaines ou d'une infrastructure avec une forte densité de véhicules. De ce fait, lorsque l'on considère l'ensemble des sols étudiés, il n'y a pas de corrélation ou de tendance qui ressort entre les concentrations en PPGE et la distance des sites par rapport à une route (Figure 4-10). De plus, il n'y a pas de relation linéaire significative entre les concentrations en Pt et Rh, et les densités de population (Figure 4-11 et Tableau 4-6). Seul le Pd a une relation linéaire significative avec la densité de population, mais seulement 18 % de la variance sont expliqués par cette relation (Tableau 4-6). L'ensemble de ces résultats suggère que les émissions du trafic routier ne seraient pas une source majeure de PPGE pour l'ensemble des sols agricoles et forestiers étudiés dans un contexte non urbain.

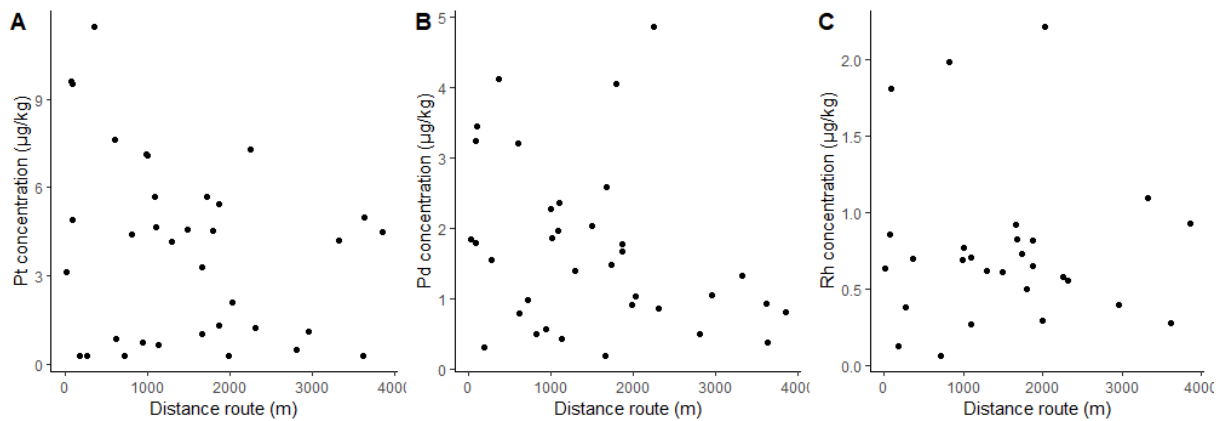


Figure 4-10 : Concentration en Pt (A), Pd (B) et Rh (C) des sites RMQS en fonction de la distance à la route la plus proche (quelle que soit sa vocation).

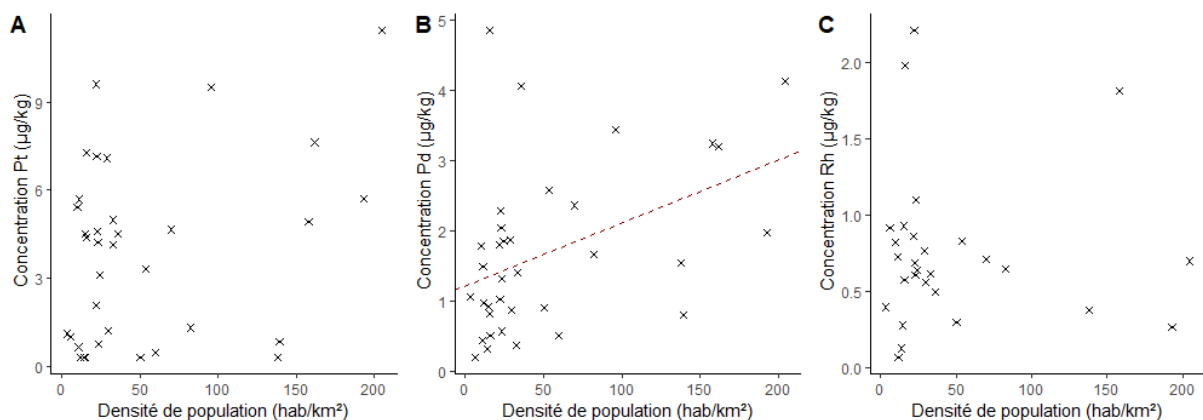


Figure 4-11 : Concentration en Pt (A), Pd (B) et Rh (C) des sites RMQS en fonction de la densité de population des communes correspondant aux sites de prélèvements.

Tableau 4-6 : Résultats des régressions linéaires (test de Fisher) entre les concentrations en Pt, Pd, Rh et la densité de population

Variables	Degrés de libertés	Valeur F	Pr (>F)	Coefficients de régression significatif au seuil de 1%	r ²	r
Pt	33	3.49	0.0703	Non	0.096	0,30
Pd	33	7.56	0.0096	Oui	0.187	0,43
Rh	26	8e-04	0.9773	Non	0.048	0,22

Les rapports élémentaires peuvent aussi servir d'indicateur de l'origine automobile des PPGE. Ely et al. (2001) ont défini une gamme des rapports élémentaires correspondant aux quantités de PPGE utilisés par l'industrie automobile pour la fabrication des pots catalytiques : Pt/Pd 1 – 2,5 ; Pt/Rh 4 – 9 ; Pd/Rh : 5 – 19. Ainsi des concentrations dans le sol rentrant dans ces gammes indiqueraient une origine automobile des PPGE. Dans des études antérieures, les valeurs des rapports élémentaires Pt/Pd, Pt/Rh et Pd/Rh ont notamment permis de mettre en évidence les origines automobiles dans les sols et boues d'épuration, ainsi que les apports des activités minières (par transport et dépôt atmosphérique) dans les neiges du Groenland et des Pyrénées (Barbante et al., 2001; Birke et al., 2018; Ely et al., 2001; Moldovan et al., 2007; Rauch & Peucker-Ehrenbrink, 2015).

Dans notre étude, les rapports médians de Pt/Pd, Pt/Rh et Pd/Rh sont respectivement de 2,0 2,6, et 4,6 (Tableau 4-7). Ceci montre que Pt est toujours au moins 2 fois plus abondant que Pd et Rh. Cependant les rapports Pt/Rh et Pd/Rh ne correspondent pas à la gamme définie par Ely et al. (2001). Ainsi, il n'est pas possible de conclure globalement quant à une origine anthropique et automobile des PPGE dans les échantillons considérés.

Tableau 4-7 : Rapports des concentrations entre Pt et Pd, Pt et Rh, Pd et Rh

	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh
Minimum	0,2	0,2	0,8
1er quartile	1,1	2,0	2,2
Médiane	2,0	2,6	4,6
3e quartile	3,1	3,3	8,1
Maximum	13,1	14,0	21,1

En comparant les rapports élémentaires des échantillons des sites RMQS à la gamme des rapports des pots catalytiques, on remarque qu'un nombre limité de sites RMQS sont dans les limites de la gamme (Figure 4-12). De plus, seuls deux sites (n° 2180 et n° 1785) sont situés à moins de 100 m et ont des rapports élémentaires correspondant aux pots catalytiques. Les deux autres sites (n° 1244 et n° 1285) situés à moins de 100 m d'une route ont des concentrations qui ne rentrent pas dans cette gamme. Plusieurs explications sont possibles. D'une part, il convient de rappeler que les données de Ely et al. (2001) datent des années 1990 et début 2000. Or, dans une recherche de performance et d'amélioration, les rapports élémentaires dans les pots catalytiques ont évolué vers une augmentation du Pd et une diminution, voire une disparition du Pt (Cooper & Beecham, 2013). Il est donc possible qu'à l'heure actuelle, la gamme de Ely et al. (2001) ne représente pas l'ensemble des rapports élémentaires que l'on retrouve dans les pots catalytiques les plus récents. D'autre part, il se peut que le trafic associé à la route proche des sites considérés soit faible et qu'il y ait donc très peu d'émissions locales vers le sol.

Cependant, la contamination diffuse par la dispersion longue distance et la déposition de particules en suspension dans l'atmosphère contenant des PPGE, pourrait expliquer les contaminations des sols. Il a été montré que les PPGE contenus dans les particules en suspension dans l'air des zones rurales en Allemagne peuvent provenir de pays voisins (Zereini et al., 2012). Les sources anthropiques des PPGE dans les particules en suspension sont principalement dues aux activités de fonderie de minerais, avec une contribution des émissions automobiles et de la combustion des énergies fossiles (Rauch & Peucker-Ehrenbrink, 2015; Sen et al., 2013)

En résumé, d'après les distances aux routes, les densités de population et les rapports élémentaires, les émissions automobiles locales par les pots catalytiques ne seraient pas une source majeure de PPGE dans les sols agricoles et forestiers étudiés dans un contexte non urbain. La possible contribution des contaminations diffuses par dispersion atmosphérique des PPGE reste encore à déterminer.

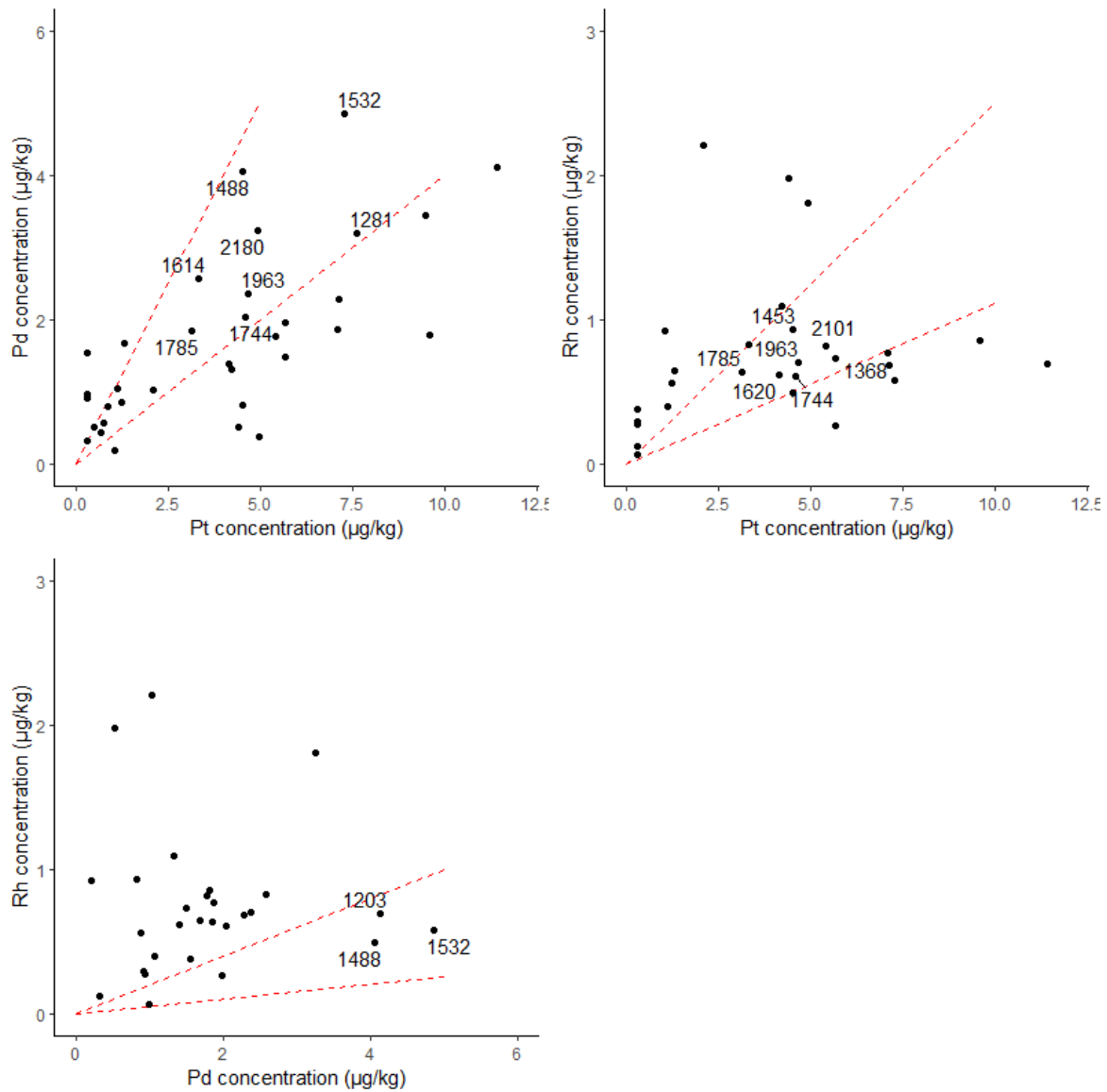


Figure 4-12 : Rapports élémentaires Pt/Pd, Pt/Rh et Pd/Rh des 35 sols RMQS-2 (28 pour Rh). Les tirets rouges représentent les limites des rapports élémentaires des PPGE dans les pots catalytiques telles que définies par Ely et al.(2001). Les numéros des sites RMQS-2 compris entre les deux limites sont explicités, la correspondance des numéros est disponible en Annexe 2.

2.2.2 Influence de la géologie et des mines

Nous avons vu précédemment (Chapitre 3) que les sols de la zone étudiée sont particulièrement riches en éléments traces (As, Au, Cr, Ni, Pb) dans la partie nord et nord-est ainsi qu'au sud, dans le massif pyrénéen (Bossy, 2010; Courtin-Nomade et al., 2002; de Gramont & Braux, 1990). La corrélation positive entre Pb, Ag et Rh amène à penser que les distributions de Rh et Ag sont naturellement liées à celles de Pb. À partir des données géographiques relatives aux mines et gîtes minéraux de Pb et Ag, on remarque qu'il y a une association entre les valeurs élevées en Ag et la localisation des mines et gîtes métallifères en Pb et Ag (Figure 4-13).

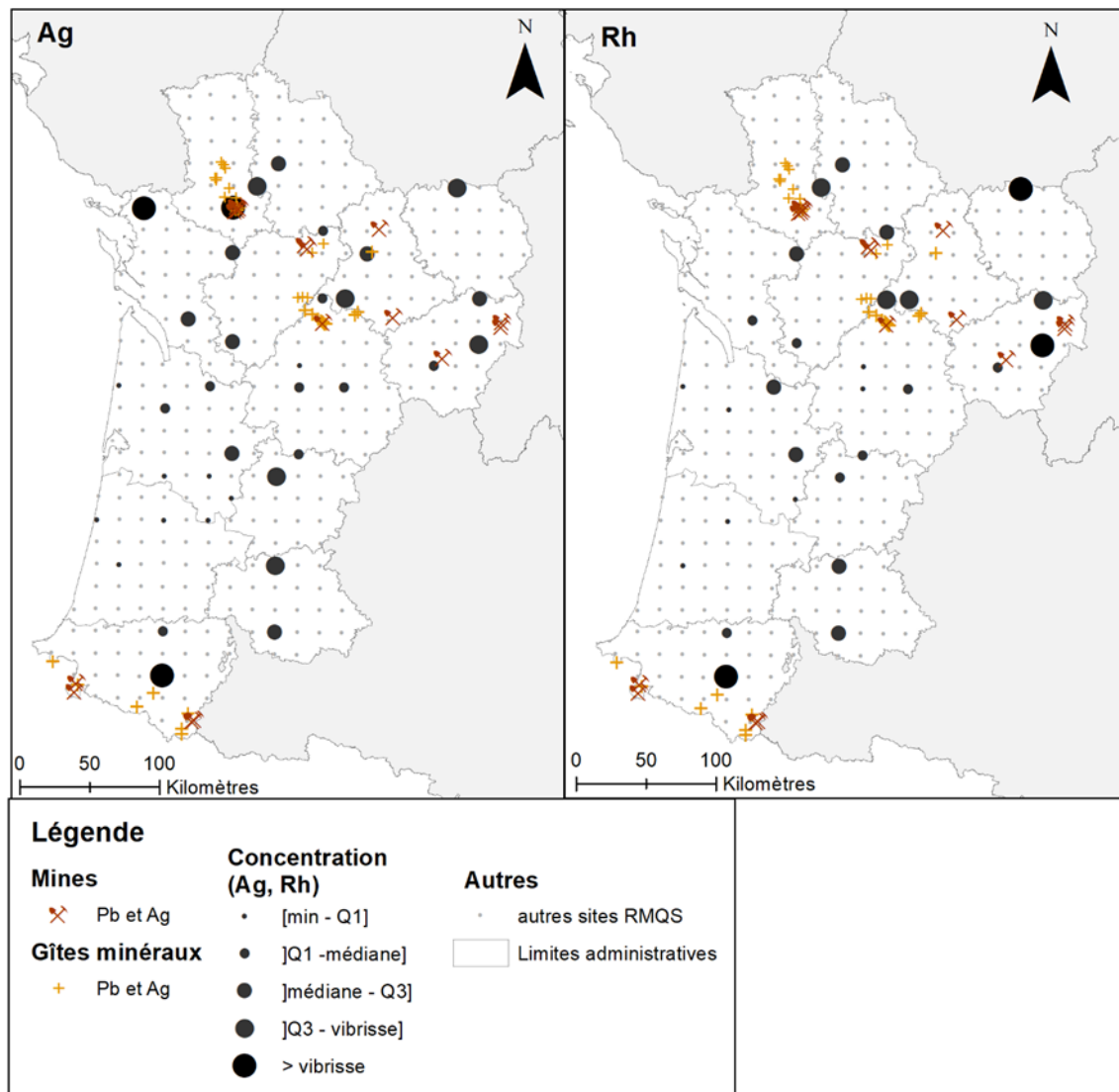


Figure 4-13 : Cartes des concentrations en Ag et Rh associées aux mines et gîtes minéraux de Pb et Ag.

L'exploitation minière des éléments trace et ses activités inhérentes (stériles, fonderie) sont des sources anthropiques d'Ag pour les sols à proximité de celles-ci (Laffond, 2018; Mariet et al., 2016; Sterckeman et al., 2002). La distance des sites par rapport aux mines exploitant Ag ou aux gisements connus de l'Ag permet de quantifier cette association. La tendance observée est que plus un site est proche d'une mine ou un gisement, plus la concentration d'Ag et Rh dans le sol est élevée (Figure 4-14). D'après le modèle exponentiel [$\ln y = \ln(a)x + \ln(b)$], 39 % de la variance totale d'Ag est expliqué par la distance entre les sites et les mines d'Ag et 40 % de la variance totale par la distance entre les sites et les gisements d'Ag (Tableau 4-8). On obtient des résultats similaires pour le Rh (Tableau 4-9). Ces résultats indiquent que la distribution et l'origine de Ag et Rh dans les sols sont plutôt d'origine mixte à la fois naturelle, dépendant de la roche-mère sous-jacente, et anthropique causée par la pollution des activités minières. Ces résultats restent à confirmer avec des analyses complémentaires sur les autres sites RMQS-2.

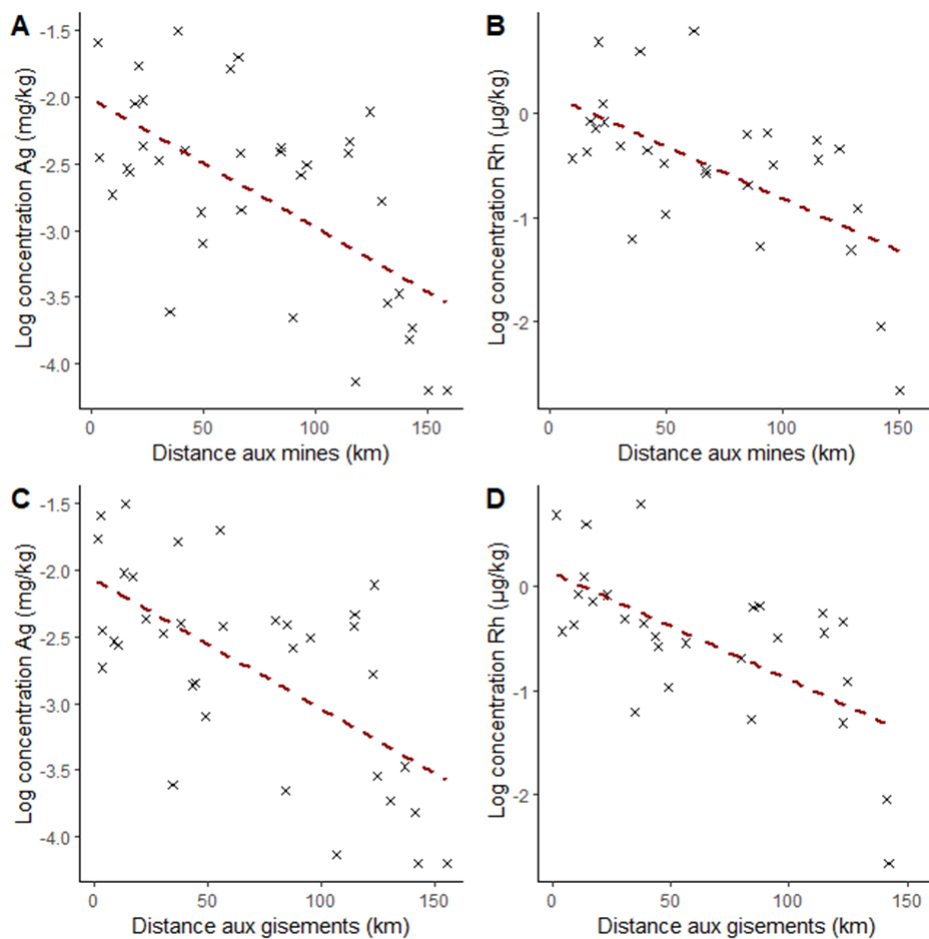


Figure 4-14 : Concentration (log) en Ag et Rh des sites RMQS-2 en fonction de la distance aux mines (A et B) et en fonction de la distance aux gisements (C et D).

Tableau 4-8 : Résultats des régressions exponentielles (test de Fisher) entre les concentrations en Ag et Rh et la distance des sites aux mines d'Ag.

Variables	Degrés de liberté	Valeur F	Pr (>F)	Coefficients de régression significatif au seuil de 0,1%	r^2	r
Log Ag	33	20.63	0.0007	Oui	0,385	0,62
Log Rh	26	14.37	0.0008	Oui	0,356	0,60

Tableau 4-9 : Résultats des régressions exponentielles (test de Fisher) entre les concentrations en Ag et Rh et la distance des sites aux gisements d'Ag.

Variables	Degrés de liberté	Valeur F	Pr (>F)	Coefficients de régression significatif au seuil de 0,1%	r^2	r
Log Ag	33	22.41	0.00004	Oui	0.404	0,64
Log Rh	26	17.85	0,0002	Oui	0.407	0,63

Les sols sableux du massif des Landes ont été précédemment mis en avant pour leurs concentrations très faibles en métaux (Chapitre 3.3). La matrice de corrélation (Figure 4-7) et l'ACP (Figure 4-8) nous montrent que c'est également le cas pour les éléments émergents (Ag, Pd, Pt et Rh) et cela pour les mêmes raisons (formation géologique récente et acidité du sol favorisant la solubilisation et le transport).

Concernant le Pt et le Pd, dans les 35 sols considérés, les faibles concentrations généralement retrouvées (pas de valeur extrême pour le Pt) ainsi que l'absence de corrélation avec les émissions automobiles suggèrent que la présence de ces éléments dans la majorité des sols échantillonnés pourrait être d'origine naturelle et donc dépendante de la roche-mère. En dehors des zones connues et exploitées (par exemple, le complexe igné du Bushveld en Afrique du Sud), la présence des PPGE dans les roches est rare. En France, on rapporte très peu de découvertes de minéraux de PPGE : dans les alluvions maritimes de Pénestin (Morbihan), dans les alluvions de la Cèze (Lozère), dans les dépôts alluvionnaires de la Durance (Bouches-du-Rhône) et dans les alluvions de la Reyssouze (Ain) (Lorand et al., 2018). Dans le cas des alluvions de la Reyssouze, la majorité des minéraux de platine analysés étaient associés au Cu, Fe, Ni et Pd. Des minéraux de platine ont aussi été retrouvés associés à de l'or natif. Cependant, si cette association est fréquente elle ne serait que fortuite, car les roches et processus géologiques de ces éléments sont différents (Lorand et al., 2018). L'origine des PPGE dans ces minéraux serait liée à des intrusions mafiques-ultramafiques « démantelées » lors de la formation de massifs montagneux ; cette hypothèse a été émise dans le cas des Alpes (Lorand et al., 2018). Dans notre zone d'étude, les intrusions mafiques et ultramafiques connues sont situées dans les Pyrénées (Clerc et al., 2014). Le seul site échantillonné sur cette zone (n°2180, Oloron-Sainte-Marie) est un sol

formé sur alluvions du gave d'Oloron avec des concentrations élevées en Pt ($4,92 \mu\text{g kg}^{-1}$) et en Pd ($3,58 \mu\text{g kg}^{-1}$) qui pourrait provenir des Pyrénées. Néanmoins, les autres échantillons ayant des valeurs élevées en Pt et Pd (supérieures au 3^e quartile) sont situés sur des sites au nord de la région Nouvelle-Aquitaine sur des formations géologiques différentes (calcaire) qui ne sont a priori pas enrichies en PPGE. Une analyse des horizons profonds sur ces sites est souhaitable pour confirmer l'origine géogène de ces métaux.

2.2.3 Influence des pratiques agricoles

Les enquêtes menées auprès des exploitants agricoles portent notamment sur l'historique de la parcelle (cultures mises en place) et les itinéraires techniques mis en œuvre sur les sites RMQS à occupation agricole (successions culturales et prairies). Les informations concernant les apports d'intrants, potentiellement sources d'éléments trace (engrais minéraux, produits phytosanitaires, apports organiques de type fumier ou boues), ont été relevées pour les 21 parcelles agricoles échantillonnées, et sont présentées de façon synthétique dans la Figure 4-15. Les résultats détaillés site par site sont en Annexe 5. Il en ressort que la majorité des sites font l'objet d'une fertilisation minérale, mais aucun n'a reçu une fertilisation organique par des boues de station d'épuration urbaine ou industrielle. Cette source de contamination en éléments trace peut donc être exclue pour les échantillons considérés. Les apports phytosanitaires sont surtout liés aux sites de grandes cultures et à quelques sites de prairies semés.

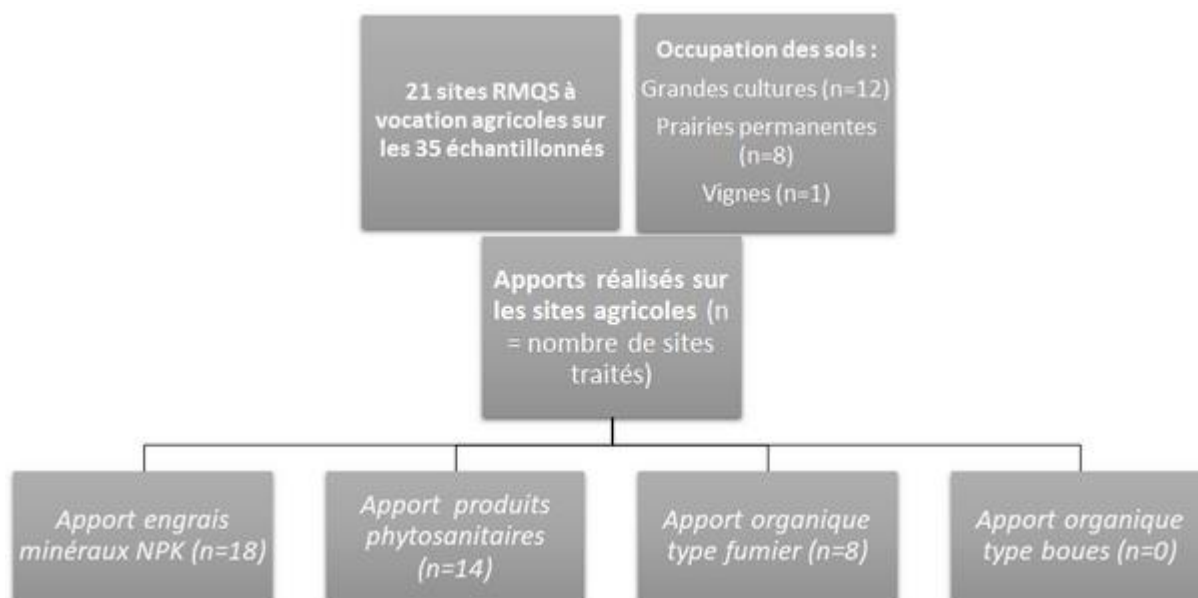


Figure 4-15 : Synthèse des enquêtes sur les pratiques agricoles et itinéraires techniques des parcelles des sites RMQS prélevés. N.B. : Une même parcelle peut recevoir des apports de différents types.

Les intrants agricoles (engrais minéraux, produits phytosanitaires, fumiers et boues) sont des sources substantielles d'éléments trace dans les sols (Belon et al., 2012; Gimeno-García et al., 1996). Concernant les éléments émergents, Ag est généralement retrouvé en grande quantité dans les boues d'épuration jusqu'à 108 mg kg^{-1} (Lottermoser, 2012) et Pd, Pt et Rh sont présents dans les engrais minéraux NPK à des concentrations allant jusqu'à $30 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (Alt et al., 1997; Eriksson, 2001). La présence des PPGÉ dans les engrais minéraux s'explique par les procédés chimiques utilisés pour la synthèse et la transformation de l'ammoniac. Le platine est utilisé historiquement comme catalyseur dans le procédé d'oxydation de l'ammoniac pour produire de l'acide nitrique (procédé Ostwald). Son coût élevé a conduit à l'utilisation d'alliage Pt-Pd-Rh en catalyse de ces procédés (J. Bell, 1960; Gryn & Goncharov, 2000). Ainsi, une contribution de ce type d'intrants à la contamination des sols cultivés

en PPGE est plausible. En moyenne, 85 kg N ha⁻¹ de surface agricole fertilisable sont utilisés en France (UNIFA, 2018). Cela pourrait expliquer la différence entre les concentrations médianes des sols de cultures et de prairies par rapport aux sols de forêts. Néanmoins cela reste à confirmer avec l'analyse d'un grand nombre d'échantillons issus du RMQS.

Une autre pratique agricole pourrait conduire à une contamination des sols en Ag, il s'agit de l'ensemencement des nuages par l'iodure d'argent AgI. L'argent est utilisé comme agent glaçogène de la vapeur d'eau afin d'empêcher la formation de gros cristaux de glace et éviter les dégâts des grêlons sur les cultures. En effet, le sud-ouest de la France possède de nombreux vignobles, vergers et cultures maraichères qui sont particulièrement sensibles à la grêle. Ainsi, depuis plusieurs années, il se développe en France et plus particulièrement dans la région Nouvelle-Aquitaine un réseau de canons anti-grêle pour la prévention et la protection des cultures. L'Association nationale d'étude et de lutte contre les fléaux atmosphériques (ANELFA) fournit la liste des communes équipées en canons. Il est possible de mettre en relation ce réseau avec la position des sites RMQS (Figure 4-16). On remarque que même si la densité du réseau est forte (450 canons), il n'y a pas de valeur extrême en Ag à proximité du réseau. De plus, compte tenu des faibles concentrations en Ag retrouvées, cette pratique n'aurait donc pas tendance à augmenter la concentration en Ag dans les sols, ceci est en accord avec les résultats obtenus en Grèce sur la même problématique mais où l'ensemencement a été réalisé par avion (Tsiouris et al., 2002). L'absence d'accumulation prononcée dans le sol peut s'expliquer par la faible quantité d'argent utilisé pour ce procédé (9 g Ag L⁻¹ h⁻¹) compte tenu de la surface couverte par un canon (portée 10 km) et de la durée de fonctionnement de 15 à 30 jours par an selon la météo (Dessens et al., 2016). Néanmoins plus d'analyses et un suivi à long terme de la dispersion d'Ag par ce procédé sur les autres sites RMQS (non prélevés à l'heure actuelle) seraient nécessaires non seulement pour confirmer ce résultat mais également pour évaluer les effets de cette pratique.

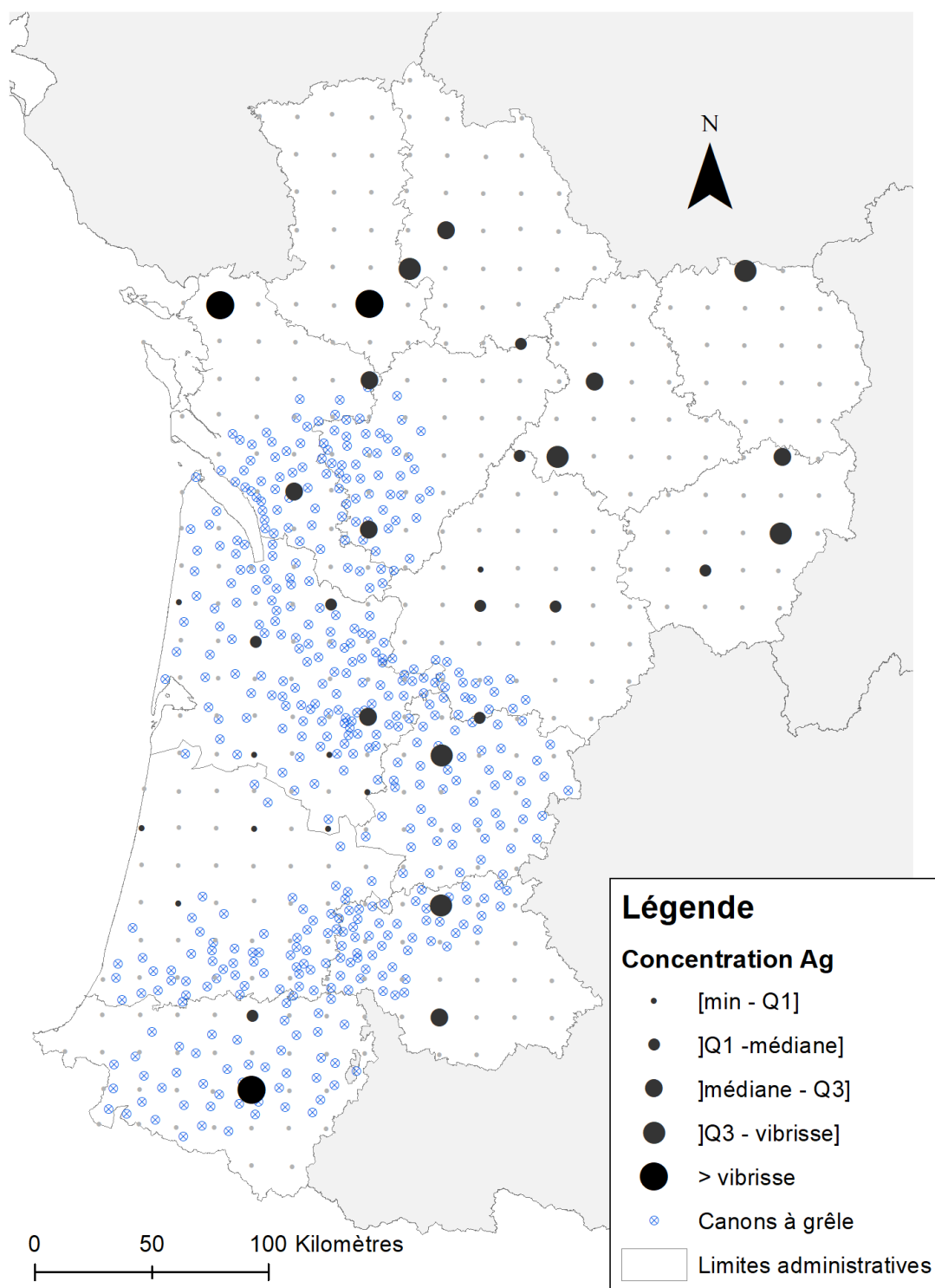


Figure 4-16 : Concentrations en Ag des 35 sites RMQS-2 superposées au réseau de canons à grêle (Anelfa, 2020)

3. Conclusion

À partir de 35 sols prélevés durant la campagne du RMQS-2, les concentrations d'éléments émergents (Ag, Pd, Pt, Rh) ont été déterminées. Ces sols sont faiblement contaminés par ces éléments et présentent peu de valeurs extrêmes (0 à 3). Les analyses statistiques montrent que, d'une part Ag, Pb, Rh et d'autre part Pd et Pt sont corrélés entre eux. L'analyse de la distribution spatiale, avec le croisement d'informations géographiques, géologiques, et agricoles, a montré que les émissions automobiles ne seraient pas une source majeure de PPGE dans les sols d'occupations forestières et agricoles. La distribution de Pd et Pt serait plutôt d'origine naturelle avec de possibles contributions anthropiques provenant de : i) la dispersion longue distance des PPGE par les particules en suspensions dans l'atmosphère ; ii) des intrants, notamment les fertilisants minéraux, pour les sols agricoles. L'origine d'Ag et Rh serait principalement aussi d'origine naturelle et les valeurs les plus élevées viendraient de la proximité de gisements et exploitations minières d'Ag et Pb. Les activités agricoles (ensemencement des nuages et épandages des boues d'épuration) n'auraient que très peu d'influence sur les concentrations en Ag.

Ces résultats donnent une première approche de la distribution spatiale des éléments émergents dans les sols aquitains. Ils nécessitent d'être complétés par le prélèvement et l'analyse des autres sites RMQS. Le faible nombre d'échantillons de sol analysés par rapport à l'ensemble du réseau RMQS dans la région (356 sites) n'a pas permis de réaliser une analyse géostatistique qui permettrait de caractériser la structure spatiale de ces éléments et d'établir des cartes d'estimation des concentrations. Par ailleurs, compte tenu des connaissances limitées sur les PPGE dans les sols agricoles ou forestiers, il pourrait être avantageux de considérer d'autres types d'analyse pour mieux déterminer leurs distributions et leurs sources dans ces sols. Par exemple, des analyses de profil de sols sur les horizons profonds, ou des analyses isotopiques de l'osmium ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) traceur de l'origine des PPGE.

Chapitre 5. Conclusion générale et perspectives

Les sols sont une interface essentielle entre les différents compartiments de l'environnement : l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère. Non seulement, ils représentent une ressource indispensable à la production de biomasse mais sont également fortement impliqués dans les problématiques environnementales. Cependant, ils sont non renouvelables à l'échelle humaine, fragiles et soumis à de nombreux facteurs de dégradation. Les contaminations en éléments trace font partie de ces facteurs, qu'elles soient de natures ancienne, plus récente ou même émergente. De plus, les sols ne sont souvent que peu considérés dans les décisions environnementales et territoriales à cause du manque de données et de connaissances pour caractériser leurs natures et l'évolution de leurs potentialités. Pour répondre à ces besoins des réseaux d'acquisition et de diffusion des connaissances des sols tels que le Réseau de mesures de la qualité des sols (RMQS) ou des Réseaux mixtes technologiques comme le RMT « Sols et Territoires » ont été mis en place au niveau national. De nombreuses mesures ont été collectées depuis la création de ces réseaux et dans ce travail, nous avons utilisé ces données pour caractériser et évaluer les distributions spatiales d'éléments totaux potentiellement contaminant que constituent les éléments trace dans les sols de Nouvelle-Aquitaine et du Gers.

Dans un premier temps, nous avons identifié les origines des possibles contaminations dans les sols par des éléments anciens (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb) déjà mesurés dans la première campagne (2000-2009) du programme du RMQS (356 sites). Dans un second temps, nous nous sommes attachés à évaluer la distribution spatiale et les origines possibles d'éléments émergents (Ag, Pd, Pt, Rh) en se basant également sur le dispositif du RMQS régional.

i) En ce qui concerne les éléments anciens, les concentrations médianes régionales en ces éléments (totaux) sont proches des valeurs nationales. La comparaison entre les vibrisses régionales et nationales comme valeurs seuils de contamination a cependant mis en évidence une contamination régionale en As, Cr, Cu, Ni et Pb. Les analyses statistiques ont montré des corrélations entre les éléments et les variables physico-chimiques du sol. On retiendra notamment que Ni et Cr sont fortement corrélés aux argiles, Cd est corrélé avec le pH et la CEC. A partir d'outils cartographiques et géostatistiques, les origines des éléments trace étudiés dans les sols de la région ont pu être identifiées. Ainsi, Pb et As ont des origines mixtes, géogène et anthropique, liées principalement aux activités minières. Cu a une origine principalement anthropique de par son utilisation comme fongicide pour la viticulture. Enfin, Cd, Cr et Ni sont principalement d'origine géogène à l'échelle régionale, même si des contaminations locales peuvent exister. Le massif des Landes récent et constitué en majorité de sols sableux podzolisés, s'est révélé contenir peu d'éléments trace.

Ces résultats montrent l'intérêt des réseaux systématiques de suivi des sols comme le RMQS à l'échelle régionale, malgré un maillage relativement large (16x16 km), pour la détection des

contaminations en éléments trace et l'identification de leurs origines. Ces résultats permettent donc d'avoir une base de connaissances de la contamination en ET à l'échelle régionale, base qui pourra être comparée à d'autres régions et servir de référence pour détecter d'éventuelles évolutions grâce aux campagnes en cours et futures sur le RMQS. D'autre part, une perspective plus sociétale peut être mise en avant : ces données sur la qualité des sols pourront servir comme éléments d'appui aux décisions territoriales régionales sur la protection de l'environnement, la transition agroécologique et la sécurité sanitaire des aliments. Par ailleurs, ces éléments anciens pourraient basculer dans la catégorie émergente en fonction des évolutions de leurs nouvelles applications sous formes de nanoparticules, comme pour Cu et Cd (Glover et al., 2011; Hullavarad et al., 2008; Rzigalinski & Strobl, 2009)

(ii) Pour les éléments émergents, leur distribution et leur variabilité spatiale régionale ont pu être déterminées à partir des données de la deuxième campagne (2016-2027) du RMQS (35 sites). Les concentrations des éléments Ag, Pd, Pt et Rh ont été déterminées par des méthodes analytiques optimisées pour les platinoïdes et il en ressort que les sols régionaux sont faiblement contaminés par ces éléments et les concentrations présentent peu de valeurs extrêmes (0 à 3). Les analyses statistiques montrent une corrélation d'une part entre Ag, Pb, Rh et d'autre part entre Pd et Pt. L'analyse de la distribution spatiale, avec le croisement d'informations géographiques, géologiques, et agricoles, a montré avec les données disponibles que les émissions automobiles ne sont pas une source majeure de PPGE pour l'ensemble des sols d'occupation forestière et agricoles. La distribution de Pd et Pt serait plutôt d'origine naturelle avec de possibles contributions de la dispersion atmosphérique des PPGE et des intrants, notamment les fertilisants minéraux pour les sols à occupation agricole. La distribution d'Ag et Rh serait plutôt d'origine géogène et anthropique, car dépendante de la proximité des gisements et d'exploitations minières, les concentrations les plus élevées étant proches de ceux-ci. Enfin, l'ensemencement des nuages pour prévenir la grêle n'aurait que très peu d'influence sur les concentrations en Ag dans les sols. Toutefois, si les premières analyses spatiales des métaux émergents dans le RMQS montrent des tendances plus ou moins nettes, elles restent à confirmer par des études et recherches complémentaires.

Ainsi, en ce qui concerne les perspectives de ce travail, la première serait donc de compléter ces résultats par le prélèvement et l'analyse des autres sites RMQS de la deuxième campagne. Par la suite, cela permettrait de réaliser une analyse spatiale à l'aide de méthodes géostatistiques qui permettraient de caractériser la structure spatiale des éléments émergents considérés et d'établir les cartes d'estimation de leurs concentrations et de l'erreur associée. Par ailleurs, pour mieux caractériser les origines et la distribution des PPGE dans le sol, d'autres types d'analyses de sol pourraient être considérés. Par exemple, des analyses de profil de sols horizon par horizon, et/ou des analyses isotopiques de l'osmium ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) reconnu comme traceur de l'origine des PPGE.

Outre la recherche des origines et de la distribution spatiale, deux autres axes de recherches pourraient être développés à partir des données du RMQS sur les PPGE. D'une part une analyse temporelle pourrait être effectuée à partir de l'analyse des échantillons de la première campagne RMQS-1. Elle pourrait ainsi mettre en évidence une éventuelle accumulation des PPGE dans le sol au cours du temps. D'autre part, une estimation des stocks pourrait être réalisée à partir des échantillons composites et des mesures de densités du sol prélevés sur site. Ceci permettrait d'améliorer la connaissance sur les cycles biogéochimiques globaux de ces éléments.

Enfin, compte tenu de l'émergence des utilisations sous formes de nanoparticules d'Ag ainsi que des PPGE (notamment dans le domaine biomédical (Fahmy et al., 2020; Pedone et al., 2017), une caractérisation de ces éléments dans le sol sous formes de nanoparticules (Ag, Pt et Pd notamment) apparaît comme un nouvel enjeu concernant le devenir de ces éléments et leur prise en compte dans les problématiques environnementales et de sécurité sanitaire.

Bibliographie générale

A

- Abdelsalam, N. R., Abdel-Megeed, A., Ali, H. M., Salem, M. Z. M., Al-Hayali, M. F. A., & Elshikh, M. S. (2018). Genotoxicity effects of silver nanoparticles on wheat (*Triticum aestivum* L.) root tip cells. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 155, 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.069>
- AFNOR. (1994a). *ISO 10390. Qualité du sol. Détermination du pH*.
- AFNOR. (1994b). *NF ISO 11464. Qualité du sol. Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques*.
- AFNOR. (1995). *NF ISO 10694. Qualité du sol. Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire)*.
- AFNOR. (1999). *NF X31-130. Qualité des sols. Méthodes chimiques. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles*.
- AFNOR. (2001). *NF ISO 14869-1. Qualité du sol. Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales. Partie 1 : Mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique*.
- AFNOR. (2003). *NF X31-107. Qualité du sol. Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol. Méthode à la pipette*.
- Akaighe, N., MacCuspie, R. I., Navarro, D. A., Aga, D. S., Banerjee, S., Sohn, M., & Sharma, V. K. (2011). Humic Acid-Induced Silver Nanoparticle Formation Under Environmentally Relevant Conditions. *Environmental Science & Technology*, 45(9), 3895-3901. <https://doi.org/10.1021/es103946g>
- Allard, D., Arrouays, D., Bourgeois, A., Martin, M., & Nicolas Saby. (2012). *Optimisation de l'échantillonnage annualisé pour la deuxième campagne du RMQS*. INRA.
- Almécija, C., Cobelo-García, A., & Santos-Echeandía, J. (2016). Improvement of the ultra-trace voltammetric determination of Rh in environmental samples using signal transformation. *Talanta*, 146, 737-743. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.032>
- Alsenz, H., Zereini, F., Wiseman, C. L. S., & Püttmann, W. (2009). Analysis of palladium concentrations in airborne particulate matter with reductive co-precipitation, He collision gas, and ID-ICP-Q-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(6), 1919-1927. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3143-8>
- Alt, F., Eschnauer, H. R., Mergler, B., Messerschmidt, J., & Tölg, G. (1997). A contribution to the ecology and enology of platinum. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 357(8), 1013-1019. <https://doi.org/10.1007/s002160050296>
- Anderson, P., Davidson, C. M., Littlejohn, D., Ure, A. M., Shand, C. A., & Cheshire, M. V. (1996). The determination of caesium and silver in soil and fungal fruiting bodies by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 327(1), 53-60. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00069-4](https://doi.org/10.1016/0003-2670(96)00069-4)
- Anelfa. (2020). *Anelfa : Association nationale d'études et de lutte contre les fléaux atmosphériques—Etudes et prévention grêle*. <http://www.anelfa.asso.fr/>
- Anjum, N. A., Gill, S. S., Duarte, A. C., Pereira, E., & Ahmad, I. (2013). Silver nanoparticles in soil-plant systems. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(9). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1896-7>
- Arrouays, D., Jolivet, C., Boulonne, L., Bodineau, G., Ratié, C., Saby, N., & Grolleau, E. (2003). Le réseau de mesures de la qualité des sols (RMQS) de France. *Etude et gestion des Sols*, 10(4), 241-250.
- Arrouays, D., Thorette, J., & Daroussin, J. (2001). Analyse de représentativité de différentes configurations d'un réseau de sites de surveillance des sols. *Étude et Gestion des Sols*, 12.
- Artelt, S., Kock, H., König, H. P., Levsen, K., & Rosner, G. (1999). Engine dynamometer experiments : Platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmospheric Environment*, 33(21), 3559-3567. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00109-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00109-0)
- Association française pour l'étude du sol (Afes). (2009). *Référentiel pédologique 2008*. Editions Quae.
- Atteia, O., Dubois, J.-P., & Webster, R. (1994). Geostatistical analysis of soil contamination in the Swiss Jura. *Environmental Pollution*, 86(3), 315-327. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90172-4](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90172-4)

Atteia, O., Thélin, Ph., Pfeifer, H. R., Dubois, J. P., & Hunziker, J. C. (1995). A search for the origin of cadmium in the soil of the Swiss Jura. *Geoderma*, 68(3), 149-172. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(95\)00037-O](https://doi.org/10.1016/0016-7061(95)00037-O)

Audry, S., Blanc, G., & Schäfer, J. (2004). Cadmium transport in the Lot–Garonne River system (France) – temporal variability and a model for flux estimation. *Science of The Total Environment*, 319(1–3), 197-213. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00405-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00405-4)

Ayrault, S., Li, C., & Gaudry, A. (2006). Biomonitoring of Pt and Pd with Mosses. Dans F. Zereini & F. Alt (Éds.), *Palladium Emissions in the Environment : Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects* (p. 525-536). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-29220-9_34

Ayres, P. G. (2004). Alexis Millardet : Frances forgotten mycologist. *Mycologist*, 18(1), 23-26. <https://doi.org/10.1017/S0269915X04001090>

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*, 65(24), 4453-4466. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00752-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00752-9)

B

Baalousha, M., Nur, Y., Römer, I., Tejamaya, M., & Lead, J. R. (2013). Effect of monovalent and divalent cations, anions and fulvic acid on aggregation of citrate-coated silver nanoparticles. *Science of The Total Environment*, 454-455, 119-131. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.093>

Baccaro, M., Harrison, S., van den Berg, H., Sloot, L., Hermans, D., Cornelis, G., van Gestel, C. A. M., & van den Brink, N. W. (2019). Bioturbation of Ag₂S-NPs in soil columns by earthworms. *Environmental Pollution*, 252, 155-162. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.106>

Baccaro, M., Undas, A. K., Vriendt, J. de, Berg, J. H. J. van den, Peters, R. J. B., & Brink, N. W. van den. (2018). Ageing, dissolution and biogenic formation of nanoparticles : How do these factors affect the uptake kinetics of silver nanoparticles in earthworms? *Environmental Science: Nano*, 5(5), 1107-1116. <https://doi.org/10.1039/C7EN01212H>

Bačeva, K., Stafilov, T., Šajin, R., Tănăselia, C., & Makreski, P. (2014). Distribution of chemical elements in soils and stream sediments in the area of abandoned Sb–As–Tl Allchar mine, Republic of Macedonia. *Environmental Research*, 133, 77-89. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.03.045>

Badawy, A. M. E., Luxton, T. P., Silva, R. G., Scheckel, K. G., Suidan, M. T., & Tolaymat, T. M. (2010). Impact of Environmental Conditions (pH, Ionic Strength, and Electrolyte Type) on the Surface Charge and Aggregation of Silver Nanoparticles Suspensions. *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1260-1266. <https://doi.org/10.1021/es902240k>

Baize, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) : Références et stratégies d'interprétation*. Programme ASPITET. INRA.

Baize, D., Deslais, W., & Gaiffe, M. (1999). Anomalies naturelles en cadmium dans les sols de France. *Etude et gestion des Sols*, 2, 85–104.

Baize, D., Saby, N., & Walter, C. (2006). Le cuivre extrait à l'EDTA dans les sols de France. *Etude et Gestion des Sols*, 13(4), 259-268.

Balaram, V., Singh, S. P., Satyanarayanan, M., & Anjaiah, K. V. (2013). Platinum group elements geochemistry of ultramafic and associated rocks from Pindar in Madawara Igneous Complex, Bundelkhand massif, central India. *Journal of Earth System Science*, 122(1), 79-91. <https://doi.org/10.1007/s12040-012-0260-0>

Barbante, C., Veyseyre, A., Ferrari, C., Van De Velde, K., Morel, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Scarponi, G., & Boutron, C. (2001). Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. *Environmental science & technology*, 35(5), 835–839. <https://doi.org/10.1021/es000146y>

Barcan, V., & Kovnatsky, E. (1998). Soil Surface Geochemical Anomaly Around the Copper-Nickel Metallurgical Smelter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 103(1), 197-218. <https://doi.org/10.1023/A:1004930316648>

Bard, C. C., Murphy, J. J., Stone, D. L., & Terhaar, C. J. (1976). Silver in Photoprocessing Effluents. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 48(2), 389-394. JSTOR.

Battke, F., Leopold, K., Maier, M., Schmidhalter, U., & Schuster, M. (2008). Palladium exposure of barley : Uptake and effects. *Plant Biology*, 10(2), 272-276. <https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2007.00017.x>

- Beglinger, J. M., & Ruffing, C. J. (1997). *Effects of silver sulfide on the terrestrial earthworm*. 313-317. <http://images.library.wisc.edu/EcoNatRes/EFacs/Argentum/Argentumv02/reference/econatres.argentumv02.kra mernature.pdf>
- Bell, J. (1960). Platinum Catalysts in Ammonia Oxidation. *Platinum Metals Review*, 4(4), 122-126.
- Bell, R. A., & Kramer, J. R. (1999). Structural chemistry and geochemistry of silver-sulfur compounds : Critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1), 9-22. <https://doi.org/10.1002/etc.5620180103>
- Belon, E., Boisson, M., Deportes, I. Z., Eglin, T. K., Feix, I., Bispo, A. O., Galsomies, L., Leblond, S., & Guellier, C. R. (2012). An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 439, 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.011>
- Birke, M., Rauch, U., Stummeyer, J., Lorenz, H., & Keilert, B. (2018). A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013. *Journal of Geochemical Exploration*, 187, 72-96. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.005>
- Bonanno, G. (2011). Trace element accumulation and distribution in the organs of *Phragmites australis* (common reed) and biomonitoring applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(4), 1057-1064. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.01.018>
- Borisov, O. V., Coleman, D. M., Oudsema, K. A., & Carter Iii, R. O. (1997). Determination of Platinum, Palladium, Rhodium and Titanium in Automotive Catalytic Converters Using Inductively Coupled Plasma MassSpectrometry With Liquid Nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(2), 239-246. <https://doi.org/10.1039/A605159F>
- Bossy, A. (2010). *Origines de l'arsenic dans les eaux, sols et sédiments du district aurifère de St-Yrieix-la-Perche (Limousin, France) : Contribution du lessivage des phases porteuses d'arsenic*. Université de Limoges.
- Brami, C., Glover, A. R., Butt, K. R., & Lowe, C. N. (2017). Effects of silver nanoparticles on survival, biomass change and avoidance behaviour of the endogeic earthworm *Allolobophora chlorotica*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141, 64-69. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.015>
- Braun, A., Klumpp, E., Azzam, R., & Neukum, C. (2015). Transport and deposition of stabilized engineered silver nanoparticles in water saturated loamy sand and silty loam. *Science of The Total Environment*, 535, 102-112. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.023>
- BRGM. (2005). *BD-CHARM : Carte géologique de France à 1/50000 au format numérique vecteur issue de la numérisation de la carte imprimée*. <http://www.geocatalogue.fr/Detail.do?fileIdentifieur=94636790-8615-11dc-9e02-0050568151b7>
- BRGM. (2007). *SIG Mines France*. <http://sigminesfrance.brgm.fr/index.asp>
- Brzezicka, M., & Szmyd, E. (1999). Investigation of the influence of interfering elements on the determination of palladium in copper ores by graphite furnace atomic absorption spectrometry1This paper was published in the Special Issue of the Third European Furnace Symposium, Prague, Czech Republic, June 1998.1. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 54(5), 883-889. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00034-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00034-8)
- Businelli, D., Casciari, F., & Gigliotti, G. (2004). Sorption mechanisms determining Ni(II) retention by a calcareous soil. *Soil Science*, 169(5), 355-362. <https://doi.org/10.1097/01.ss.0000128015.92396.56>
- Buzea, C., Pacheco, I. I., & Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles : Sources and toxicity. *Biointerphases*, 2(4), MR17-MR71. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>
- ## C
- Cairns, W. R. L., De Boni, A., Cozzi, G., Asti, M., Merlone Borla, E., Parussa, F., Moretto, E., Cescon, P., Boutron, C., Gabrieli, J., & Barbante, C. (2011). The use of cation exchange matrix separation coupled with ICP-MS to directly determine platinum group element (PGE) and other trace element emissions from passenger cars equipped with diesel particulate filters (DPF). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(8), 2731-2740. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4596-5>
- Calabrese, E. J., & Blain, R. B. (2009). Hormesis and plant biology. *Environmental Pollution*, 157(1), 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.07.028>
- Candeias, C., Ávila, P. F., Ferreira da Silva, E., & Teixeira, J. P. (2015). Integrated approach to assess the environmental impact of mining activities : Estimation of the spatial distribution of soil contamination (Panasqueira mining area, Central Portugal). *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(3), 135. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4343-7>

- Carbone, S., Vittori Antisari, L., Gaggia, F., Baffoni, L., Di Gioia, D., Vianello, G., & Nannipieri, P. (2014). Bioavailability and biological effect of engineered silver nanoparticles in a forest soil. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 89-96. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.055>
- Cauuet, B. (1991). L'exploitation de l'or en Limousin, des Gaulois aux Gallo-Romains. *Annales du Midi*, 103(194), 149-181. <https://doi.org/10.3406/anami.1991.2292>
- Cesaro, A., Marra, A., Kuchta, K., Belgiorno, V., & Van Hullebusch, E. D. (2018). WEEE management in a circular economy perspective : An overview. *Global NEST Journal*, 20(4), 743-750. <https://doi.org/10.30955/gnj.002623>
- Chada, V. G. R., Hausner, D. B., Strongin, D. R., Rouff, A. A., & Reeder, R. J. (2005). Divalent Cd and Pb uptake on calcite {101⁻⁴} cleavage faces : An XPS and AFM study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(2), 350-360. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.018>
- Chaffee, M. A., & King, H. D. (2014). Geochemistry of soil contamination from lead smelters near Eureka Nevada. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14(1), 71-84. Scopus. <https://doi.org/10.1144/geochem2011-104>
- Chang, C.-C., Liu, H., & Jiang, S.-J. (2003). Bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of silver and cadmium in samples in the presence of excess Zr, Nb and Mo. *Analytica Chimica Acta*, 493(2), 213-218. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00875-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00875-4)
- Chauvet, P. (2008). *Aide-mémoire de géostatistique linéaire*. Mines paris : Presses ParisTech.
- Chen, C., Sedwick, P. N., & Sharma, M. (2009). Anthropogenic osmium in rain and snow reveals global-scale atmospheric contamination. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(19), 7724-7728. <https://doi.org/10.1073/pnas.0811803106>
- Chen, J., Wei, F., Zheng, C., Wu, Y., & Adriano, D. C. (1991). Background concentrations of elements in soils of China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 57-58(1), 699-712. <https://doi.org/10.1007/BF00282934>
- Chen, S., Martin, M. P., Saby, N. P. A., Walter, C., Angers, D. A., & Arrouays, D. (2018). Fine resolution map of top- and subsoil carbon sequestration potential in France. *Science of The Total Environment*, 630, 389-400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.209>
- Chen, Z., Campbell, P. G. C., & Fortin, C. (2012). Silver Binding by Humic Acid as Determined by Equilibrium Ion-Exchange and Dialysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(25), 6532-6539. <https://doi.org/10.1021/jp212403r>
- Cheng, C.-H., Jien, S.-H., Iizuka, Y., Tsai, H., Chang, Y.-H., & Hseu, Z.-Y. (2011). Pedogenic Chromium and Nickel Partitioning in Serpentine Soils along a Toposequence. *Soil Science Society of America Journal*, 75(2), 659-668. <https://doi.org/10.2136/sssaj2010.0007>
- Chéry, P. (1995). *Variabilité de l'épaisseur de la couverture de sol. Conséquences pour le bilan hydrique hivernal d'un secteur de petite Beauce*. Université de Nancy I.
- Chiprés, J. A., de la Calleja, A., Tellez, J. I., Jiménez, F., Cruz, C., Guerrero, E. G., Castro, J., Monroy, M. G., & Salinas, J. C. (2009). Geochemistry of soils along a transect from Central Mexico to the Pacific Coast : A pilot study for continental-scale geochemical mapping. *Applied Geochemistry*, 24(8), 1416-1428. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.04.012>
- Chyi, L. L. (1982). The distribution of gold and platinum in bituminous coal. *Economic Geology*, 77(6), 1592-1597. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.6.1592>
- Cicchella, D., De Vivo, B., & Lima, A. (2003). Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy : Possible effects of catalytic exhausts. *Science of The Total Environment*, 308(1-3), 121-131. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00632-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00632-0)
- Cicchella, D., Fedele, L., De Vivo, B., Albanese, S., & Lima, A. (2008). Platinum group element distribution in the soils from urban areas of the Campania region (Italy). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8(1), 31-40. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-149>
- Cinti, D., Angelone, M., Masi, U., & Cremisini, C. (2002). Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latium (Italy) : Significance for pollution by automobile catalytic converter. *Science of The Total Environment*, 293(1), 47-57. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01137-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01137-8)

- Clerc, C., Boulvais, P., Lagabrielle, Y., & de Saint Blanquat, M. (2014). Opicalcites from the northern Pyrenean belt : A field, petrographic and stable isotope study. *International Journal of Earth Sciences*, 103(1), 141-163. <https://doi.org/10.1007/s00531-013-0927-z>
- Cobelo-García, A. (2013). Kinetic effects on the interactions of Rh(III) with humic acids as determined using size-exclusion chromatography (SEC). *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2330-2339. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1113-8>
- Cobelo-García, A., Neira, P., Mil-Homens, M., & Caetano, M. (2011). Evaluation of the contamination of platinum in estuarine and coastal sediments (Tagus Estuary and Prodelta, Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 62(3), 646-650. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.12.018>
- Collin, B., Tsyusko, O. V., Starnes, D. L., & Unrine, J. M. (2016). Effect of natural organic matter on dissolution and toxicity of sulfidized silver nanoparticles to *Caenorhabditis elegans*. *Environmental Science: Nano*, 3(4), 728-736. <https://doi.org/10.1039/C6EN00095A>
- 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*, 8(1), 91-101. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-151>
- Commission Européenne. (2002). *Communication de la Commission au Conseil, au Parlement européen, au Comité économique et social et au Comité des régions—Vers une stratégie thématique pour la protection des sols*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52002DC0179&qid=1581420945031&from=EN>
- Cooper, J., & Beecham, J. (2013). A Study of Platinum Group Metals in Three-Way Autocatalysts. *Platinum Metals Review*, 57(4), 281-288. <https://doi.org/10.1595/147106713X671457>
- Cornelis, G., DooletteMadeleine Thomas, C., McLaughlin, M. J., Kirby, J. K., Beak, D. G., & Chittleborough, D. (2012). Retention and Dissolution of Engineered Silver Nanoparticles in Natural Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 76(3), 891. <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0360>
- Courtin-Nomade, A., Neel, C., Bril, H., & Davranche, M. (2002). Trapping and mobilisation of arsenic and lead in former mine tailings—Environmental conditions effects. *Bulletin de La Societe Geologique de France*, 173(5), 479-485. <https://doi.org/10.2113/173.5.479>
- Courtois, P., Rorat, A., Lemiere, S., Guyoneaud, R., Attard, E., Levard, C., & Vandembulcke, F. (2019). Ecotoxicology of silver nanoparticles and their derivatives introduced in soil with or without sewage sludge : A review of effects on microorganisms, plants and animals. *Environmental Pollution*, 253, 578-598. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.053>
- Coutris, C., Hertel-Aas, T., Lapied, E., Joner, E. J., & Oughton, D. H. (2012). Bioavailability of cobalt and silver nanoparticles to the earthworm *Eisenia fetida*. *Nanotoxicology*, 6(2), 186-195. <https://doi.org/10.3109/17435390.2011.569094>
- Coutris, C., Joner, E. J., & Oughton, D. H. (2012). Aging and soil organic matter content affect the fate of silver nanoparticles in soil. *Science of The Total Environment*, 420, 327-333. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.027>
- Cowley, A., & Woodward, B. (2011). A Healthy Future : Platinum in Medical Applications. *Platinum Metals Review*, 55(2), 98-107. <https://doi.org/10.1595/147106711X566816>
- Cox, A., Venkatachalam, P., Sahi, S., & Sharma, N. (2016). Silver and titanium dioxide nanoparticle toxicity in plants : A review of current research. *Plant Physiology and Biochemistry*, 107, 147-163. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.022>
- Coynel, A., Blanc, G., Marache, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Maneux, E., Bossy, C., Masson, M., & Lavaux, G. (2009). Assessment of metal contamination in a small mining- and smelting-affected watershed : High resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. *Journal of Environmental Monitoring*, 11(5), 962-976. <https://doi.org/10.1039/B818671E>
- Coynel, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Girardot, N., & Blanc, G. (2007). Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste. *Water Research*, 41(15), 3420-3428. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.019>
- Cucchiella, F., D'Adamo, I., Lenny Koh, S. C., & Rosa, P. (2015). Recycling of WEEEs : An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 263-272. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010>

Cumberland, S. A., & Lead, J. R. (2009). Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions. *Journal of Chromatography A*, 1216(52), 9099-9105.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.07.021>

D

Dabrin, A., Schäfer, J., Blanc, G., Strady, E., Masson, M., Bossy, C., Castelle, S., Girardot, N., & Coynel, A. (2009). Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale : Application to the Gironde Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84(4), 429-439.
<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.07.006>

Das, P., Barua, S., Sarkar, S., Chatterjee, S. K., Mukherjee, S., Goswami, L., Das, S., Bhattacharya, S., Karak, N., & Bhattacharya, S. S. (2018). Mechanism of toxicity and transformation of silver nanoparticles : Inclusive assessment in earthworm-microbe-soil-plant system. *Geoderma*, 314, 73-84.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.11.008>

Das, P., Samantaray, S., & Rout, G. R. (1997). Studies on cadmium toxicity in plants : A review. *Environmental Pollution*, 98(1), 29-36. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00110-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00110-3)

Daskalakis, K. D., & O'Connor, T. P. (1995). Normalization and Elemental Sediment Contamination in the Coastal United States. *Environmental Science & Technology*, 29(2), 470-477.
<https://doi.org/10.1021/es00002a024>

de Gramont, X., & Braux, C. (1990). *Synthèse Sud Limousin* (R 31814 DEX-DAM-90; Inventaire des ressources minières du territoire métropolitain). BRGM.

De La Calle, I., Cabaleiro, N., Costas, M., Pena, F., Gil, S., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2011). Ultrasound-assisted extraction of gold and silver from environmental samples using different extractants followed by electrothermal-atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 97(2), 93-100.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.07.011>

Delhomme, J. P. (1976). *Applications de la théorie des variables régionalisées dans les sciences de l'eau*. Université Pierre et Marie Curie.

Dequiedt, S., Lelièvre, M., Jolivet, C., Saby, N., Martin, M., Thioulouse, J., Maron, P.-A., Mougel, C., Prévost-Bouré, N. C., Arrouays, D., Lemanceau, P., & Ranjard, L. (2009). ECOMIC-RMQS: biogéographie microbienne à l'échelle de la France. Etat d'avancement et premiers résultats. *Etude et Gestion des Sols*, 15.

Deshommes, E., Tardif, R., Edwards, M., Sauvé, S., & Prévost, M. (2012). Experimental determination of the oral bioavailability and bioaccessibility of lead particles. *Chemistry Central Journal*, 6(1), 138.
<https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-138>

Dessens, J., Sánchez, J. L., Berthet, C., Hermida, L., & Merino, A. (2016). Hail prevention by ground-based silver iodide generators : Results of historical and modern field projects. *Atmospheric Research*, 170, 98-111.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.11.008>

Diehl, D. B., & Gagnon, Z. E. (2007). Interactions between Essential Nutrients with Platinum Group Metals in Submerged Aquatic and Emergent Plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184(1), 255-267.
<https://doi.org/10.1007/s11270-007-9414-0>

Diez-Ortiz, M., Lahive, E., Kille, P., Powell, K., Morgan, A. J., Jurkschat, K., Gestel, C. A. M. V., Mosselmans, J. F. W., Svendsen, C., & Spurgeon, D. J. (2015). Uptake routes and toxicokinetics of silver nanoparticles and silver ions in the earthworm *Lumbricus rubellus*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34(10), 2263-2270.
<https://doi.org/10.1002/etc.3036>

Dikikh, J., Eckhardt, D., Berner, Z., & Stüben, D. (2007). Sorption behaviour of Pt, Pd, and Rh on different soil components : Results of an experimental study. Dans G. M. Morrison & S. Rauch (Éds.), *Highway and Urban Environment* (p. 283-294). Springer.

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*, 489(2), 245-251. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00716-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00716-5)

Djingova, R., Kovacheva, P., Wagner, G., & Markert, B. (2003). Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Science of The Total Environment*, 308(1), 235-246. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00677-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00677-0)

- Domsch, K. H. (1984). Effects of pesticides and heavy metals on biological processes in soil. *Plant and Soil*, 76(1), 367-378. <https://doi.org/10.1007/BF02205594>
- Dongarrá, G., Varrica, D., & Sabatino, G. (2003). Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy). *Applied Geochemistry*, 18(1), 109-116. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00051-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00051-3)
- Douay, F., Pruvot, C., Roussel, H., Ciesielski, H., Fourier, H., Proix, N., & Waterlot, C. (2008). Contamination of Urban Soils in an Area of Northern France Polluted by Dust Emissions of Two Smelters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188(1), 247-260. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9541-7>
- DRAAF Nouvelle-Aquitaine. (2019a). *Agreste. Mémento de la statistique agricole. La filière forêt bois*. <http://agreste.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/R7519C01.pdf>
- DRAAF Nouvelle-Aquitaine. (2019b). *Agreste Nouvelle Aquitaine. Mémento de la statistique agricole*. http://draaf.nouvelle-aquitaine.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/Agreste_ALPC_A_R_-_no_4_-_mai_2015_-_ForetBois_ALPC_cle437f19.pdf
- DRAAF Occitanie. (2019). *Agreste Région Occitanie. Mémento de la statistique agricole*. <http://agreste.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/R7619C01.pdf>
- Dubascoux, S. (2007). *Développement d'une méthode de fractionnement par couplage flux force (FFF) multi détection pour la caractérisation de colloïdes naturels*.
- Durenkamp, M., Pawlett, M., Ritz, K., Harris, J. A., Neal, A. L., & McGrath, S. P. (2016). Nanoparticles within WWTP sludges have minimal impact on leachate quality and soil microbial community structure and function. *Environmental Pollution*, 211, 399-405. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.063>
- Dwivedi, A. D., Dubey, S. P., Sillanpää, M., Kwon, Y.-N., Lee, C., & Varma, R. S. (2015). Fate of engineered nanoparticles : Implications in the environment. *Coordination Chemistry Reviews*, 287, 64-78. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.12.014>
- E**
- Ebarvia, B., Macalalad, E., Rogue, N., & Rubeska, I. (1988). Determination of silver, cadmium, selenium, tellurium and thallium in geochemical exploration samples by atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3(1), 199-203. <https://doi.org/10.1039/JA9880300199>
- Eckelman, M. J., & Graedel, T. E. (2007). Silver Emissions and their Environmental Impacts : A Multilevel Assessment. *Environmental Science & Technology*, 41(17), 6283-6289. <https://doi.org/10.1021/es062970d>
- Eivazi, F., Afrasiabi, Z., & Jose, E. (2018). Effects of Silver Nanoparticles on the Activities of Soil Enzymes Involved in Carbon and Nutrient Cycling. *Pedosphere*, 28(2), 209-214. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60019-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60019-0)
- El Hadri, H., Chéry, P., Jalabert, S., Lee, A., Potin-Gautier, M., & Lespes, G. (2012). Assessment of diffuse contamination of agricultural soil by copper in Aquitaine region by using French national databases. *Science of The Total Environment*, 441, 239-247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.070>
- Ely, J. C., Neal, C. R., Kulpa, C. F., Schneegurt, M. A., Seidler, J. A., & Jain, J. C. (2001). Implications of Platinum-Group Element Accumulation along U.S. Roads from Catalytic-Converter Attrition. *Environmental Science & Technology*, 35(19), 3816-3822. <https://doi.org/10.1021/es001989s>
- Enzweiler, J., & Vendemiato, M. A. (2004). Analysis of Sediments and Soils by X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Matrix Corrections Based on Fundamental Parameters. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1), 103-112. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01046.x>
- Eriksson, J. (2001). *Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in oil and crops*. Swedish Environmental Protection Agency.
- Esri. (2012). *ArcGIS Desktop (10.1)* [Computer software]. Environmental Systems Research Institute.
- European Council. (1986). *Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture* (Vol. 181). <http://data.europa.eu/eli/dir/1986/278/oj/eng>
- Ewell, W., Gorsuch, J., Ritter, M., & Ruffing, C. (1993). *Ecotoxicological effects of silver compounds*. 113. <http://images.library.wisc.edu/EcoNatRes/EFacs/Argentum/Argentumv02/reference/econatres.argentumv02.kramernature.pdf>

F

- Facchinelli, A., Sacchi, E., & Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental pollution*, *114*(3), 313–324.
- Fahmy, S. A., Preis, E., Bakowsky, U., & Azzazy, H. M. E.-S. (2020). Palladium Nanoparticles Fabricated by Green Chemistry : Promising Chemotherapeutic, Antioxidant and Antimicrobial Agents. *Materials (Basel, Switzerland)*, *13*(17). <https://doi.org/10.3390/ma13173661>
- Farago, M. E., Kavanagh, P., Blanks, R., Kelly, J., Kazantzis, G., Thornton, I., Simpson, P. R., Cook, J. M., Parry, S., & Hall, G. M. (1996). Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, *354*(5), 660-663. <https://doi.org/10.1007/s0021663540660>
- Farago, M. E., & Parsons, P. J. (1994). The effects of various platinum metal species on the water plant *Eichhornia crassipes* (MART.) Solms. *Chemical Speciation & Bioavailability*, *6*(1), 1-12. <https://doi.org/10.1080/09542299.1994.11083218>
- Farnham, I. M., Singh, A. K., Stetzenbach, K. J., & Johannesson, K. H. (2002). Treatment of nondetects in multivariate analysis of groundwater geochemistry data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *60*(1-2), 265-281. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00201-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00201-5)
- Faucher, S. (2013). *Développement de méthodes d'évaluation de la teneur en éléments trace pour la qualité sanitaire des récoltes*. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Fernández-Caliani, J. C., Giráldez, M. I., & Rivera, M. B. (2019). Source and geochemical partitioning of silver in a naturally-enriched soil. *Applied Geochemistry*, *103*, 85-96. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.010>
- Figuroa, J. A. L., Wrobel, K., Afton, S., Caruso, J. A., Felix Gutierrez Corona, J., & Wrobel, K. (2008). Effect of some heavy metals and soil humic substances on the phytochelatin production in wild plants from silver mine areas of Guanajuato, Mexico. *Chemosphere*, *70*(11), 2084-2091. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.066>
- Filatova, D. G., Shiryaeva, O. A., Zorov, N. B., & Karpov, Y. A. (2006). Aqueous ammonia as matrix effect suppressor in determination of noble metals by electrothermal atomic absorption spectrometry : A novel approach. *Analytica Chimica Acta*, *565*(2), 234-239. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.02.025>
- Finkelman, R. B., & Aruscavage, P. J. (1981). Concentration of some platinum-group metals in coal. *International Journal of Coal Geology*, *1*(2), 95-99. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(81\)90006-9](https://doi.org/10.1016/0166-5162(81)90006-9)
- Fletcher, N. D., Lieb, H. C., & Mullaugh, K. M. (2019). Stability of silver nanoparticle sulfidation products. *Science of The Total Environment*, *648*, 854-860. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.239>
- Fletcher, W. (1988). Preliminary investigation of platinum content of soils and sediments, southern British Columbia (82E/9, 92H/7. 10, 92I14). *Geological Fieldwork*, 1989-1.
- Frigge, Ch., & Jackwerth, E. (1992). Spectral interferences in the determination of traces of Pd in the presence of lead by atomic absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *47*(6), 787-791. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(92\)80073-P](https://doi.org/10.1016/0584-8547(92)80073-P)
- Fromm, K. M. (2011). Give silver a shine. *Nature Chemistry*, *3*(2), 178-178. <https://doi.org/10.1038/nchem.970>

G

- Gandhi, H. S., Graham, G. W., & McCabe, R. W. (2003). Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis*, *216*(1-2), 433-442. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00067-2)
- Garcia-Velasco, N., Gandariasbeitia, M., Irizar, A., & Soto, M. (2016). Uptake route and resulting toxicity of silver nanoparticles in *Eisenia fetida* earthworm exposed through Standard OECD Tests. *Ecotoxicology*, *25*(8), 1543-1555. <https://doi.org/10.1007/s10646-016-1710-2>
- Garcia-Velasco, N., Peña-Cearra, A., Bilbao, E., Zaldibar, B., & Soto, M. (2017). Integrative assessment of the effects produced by Ag nanoparticles at different levels of biological complexity in *Eisenia fetida* maintained in two standard soils (OECD and LUFA 2.3). *Chemosphere*, *181*, 747-758. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.143>

- Gawrońska, H., Przybysz, A., Szalacha, E., Pawlak, K., Brama, K., Miszczak, A., Stankiewicz-Kosyl, M., & Gawroński, S. W. (2018). Platinum uptake, distribution and toxicity in *Arabidopsis thaliana* L. plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147(Supplement C), 982-989. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.065>
- Geisler-Lee, J., Brooks, M., Gerfen, J. R., Wang, Q., Fotis, C., Sparer, A., Ma, X., Berg, R. H., & Geisler, M. (2014). Reproductive Toxicity and Life History Study of Silver Nanoparticle Effect, Uptake and Transport in *Arabidopsis thaliana*. *Nanomaterials*, 4(2), 301-318. <https://doi.org/10.3390/nano4020301>
- Geisler-Lee, J., Wang, Q., Yao, Y., Zhang, W., Geisler, M., Li, K., Huang, Y., Chen, Y., Kolmakov, A., & Ma, X. (2012). Phytotoxicity, accumulation and transport of silver nanoparticles by *Arabidopsis thaliana*. *Nanotoxicology*, 7(3), 323-337. <https://doi.org/10.3109/17435390.2012.658094>
- Gimeno-García, E., Andreu, V., & Boluda, R. (1996). Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 92(1), 19-25. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00090-9](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00090-9)
- GIS Sol. (2011). *L'état des sols de France*. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00729367/>
- Glover, R. D., Miller, J. M., & Hutchison, J. E. (2011). Generation of Metal Nanoparticles from Silver and Copper Objects : Nanoparticle Dynamics on Surfaces and Potential Sources of Nanoparticles in the Environment. *ACS Nano*, 5(11), 8950-8957. <https://doi.org/10.1021/nn2031319>
- Gorsuch, J. W., & Klaine, S. J. (1998). Toxicity and fate of silver in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4), 537-538. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170403>
- Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W., & Nowack, B. (2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environmental science & technology*, 43(24), 9216–9222.
- Gramatyka, P., Nowosielski, R., & Sakiewicz, P. (2007). Recycling of waste electrical and electronic equipment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 20, 5.
- Gregurek, D., Melcher, F., Niskavaara, H., Pavlov, V. A., Reimann, C., & Stumpfl, E. F. (1999). Platinum-group elements (Rh, Pt, Pd) and Au distribution in snow samples from the Kola Peninsula, NW Russia. *Atmospheric Environment*, 33(20), 3281-3290. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00434-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00434-8)
- Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F., & Bril, H. (2007). Transportation and evolution of trace element bearing phases in stream sediments in a mining – Influenced basin (Upper Isle River, France). *Applied Geochemistry*, 22(11), 2362-2374. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.05.006>
- Grün, A.-L., Straskraba, S., Schulz, S., Schloter, M., & Emmerling, C. (2018). Long-term effects of environmentally relevant concentrations of silver nanoparticles on microbial biomass, enzyme activity, and functional genes involved in the nitrogen cycle of loamy soil. *Journal of Environmental Sciences*, 69, 12-22. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.04.013>
- Guo, W., Hu, S., Zhang, J., & Zhang, H. (2011). Elimination of oxide interferences and determination of ultra-trace silver in soils by ICP-MS with ion–molecule reactions. *Science of The Total Environment*, 409(15), 2981-2986. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.011>

Gryn, G. I., & Goncharov, I. (2000). Investigations on Platinum Gauze Surfaces Used in the Manufacture of Nitric Acid. *Platinum Metals Review*, 44(2), 74-84.

H

Hall, G. E. M., & Oates, C. J. (2003). Performance of commercial laboratories in analysis of geochemical samples for gold and the platinum group elements. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 3(2), 107-120. <https://doi.org/10.1144/1467-787303-006>

Hartwig, M. M. (1985). *Platinum/silver vanadate catalyzed diesel exhaust particulate filter* (United States Patent and Trademark Office Patent N° U.S. Patent 4510265). <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1&Sect2=HITOFF&p=1&u=/netahtml/PTO/search-bool.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&RefSrch=yes&Query=PN/4510265>

Hashimoto, Y., Takeuchi, S., Mitsunobu, S., & Ok, Y.-S. (2017). Chemical speciation of silver (Ag) in soils under aerobic and anaerobic conditions : Ag nanoparticles vs. ionic Ag. *Journal of Hazardous Materials*, 322, 318-324. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.001>

Havelkova, B., Kovacova, V., Bednarova, I., Pikula, J., & Beklova, M. (2014). Impact of platinum group elements on the soil invertebrate *Enchytraeus crypticus*. *Neuroendocrinology Letters*, 35(2), 43-50.

Helmers, E. (1996). Elements accompanying platinum emitted from automobile catalyst's. *Chemosphere*, 33(3), 405-419. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00206-8](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00206-8)

Hickey, M. G., & Kittrick, J. A. (1984). Chemical Partitioning of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Soils and Sediments Containing High Levels of Heavy Metals. *Journal of Environmental Quality*, 13(3), 372-376. <https://doi.org/10.2134/jeq1984.00472425001300030010x>

Hilton, M. J., & Thomas, K. V. (2003). Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1015(1), 129-141. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01213-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01213-5)

Hirsch, M. P. (1998). Availability of sludge-borne silver to agricultural crops. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4), 610-616. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170413>

Ho, C.-M., Yau, S. K.-W., Lok, C.-N., So, M.-H., & Che, C.-M. (2010). Oxidative Dissolution of Silver Nanoparticles by Biologically Relevant Oxidants : A Kinetic and Mechanistic Study. *Chemistry – An Asian Journal*, 5(2), 285-293. <https://doi.org/10.1002/asia.200900387>

Hooda, P. S., Miller, A., & Edwards, A. (2008). The plant availability of auto-cast platinum group elements. *Environmental geochemistry and health*, 30, 135-139. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9134-4>

Hooda, P. S., Miller, A., & Edwards, A. C. (2007). The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Science of The Total Environment*, 384(1-3), 384-392. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.05.040>

Hou, D., O'Connor, D., Nathanail, P., Tian, L., & Ma, Y. (2017). Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination : A critical review. *Environmental Pollution*, 231, 1188-1200. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.021>

Hou, H., Takamatsu, T., Koshikawa, M. K., & Hosomi, M. (2006). Concentrations of Ag, In, Sn, Sb and Bi, and their chemical fractionation in typical soils in Japan. *European Journal of Soil Science*, 57(2), 214-227. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00731.x>

Houtman, C. J. (2010). Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 7(4), 271-295. <https://doi.org/10.1080/1943815X.2010.511648>

Houtman, C. J., Booij, P., Valk, K. M. van der, Bodegom, P. M. van, Ende, F. van den, Gerritsen, A. A. M., Lamoree, M. H., Legler, J., & Brouwer, A. (2007). Biomonitoring of estrogenic exposure and identification of responsible compounds in bream from Dutch surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(5), 898-907. <https://doi.org/10.1897/06-326R.1>

Hu, S., Herner, J. D., Shafer, M., Robertson, W., Schauer, J. J., Dwyer, H., Collins, J., Huai, T., & Ayala, A. (2009). Metals emitted from heavy-duty diesel vehicles equipped with advanced PM and NOX emission controls. *Atmospheric Environment*, 43(18), 2950-2959. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.052>

Hulkoti, N. I., & Taranath, T. C. (2014). Biosynthesis of nanoparticles using microbes—A review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 121, 474-483. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.05.027>

Hullavarad, N. V., Hullavarad, S. S., & Karulkar, P. C. (2008). Cadmium Sulphide (CdS) Nanotechnology : Synthesis and Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(7), 3272-3299. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.145>

Hutchinson, T. C., & Whitby, L. M. (1974). Heavy-metal Pollution in the Sudbury Mining and Smelting Region of Canada, I. Soil and Vegetation Contamination by Nickel, Copper, and Other Metals. *Environmental Conservation*, 1(2), 123-132. <https://doi.org/10.1017/S0376892900004240>

I

IARC. (1993). *Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry : Views and expert opinions of an IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, which met in Lyon, 9 - 16 February 1993* (International Agency for Research on Cancer, Éd.).

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., & Ando, A. (1996). 1996 Compilation of Analytical Data on Nine Gsj Geochemical Reference Samples, "Sedimentary Rock Series". *Geostandards Newsletter*, 20(2), 165-216. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00184.x>

INERIS. (2014). *Les inégalités environnementales sur les territoires* (références). <https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/ineris-dossier-ref-inegalites-environnementales.pdf>

INRA. (2018). *Base de Données Géographique des Sols de France à 1/1 000 000 version 3.2.8.0, 10/09/1998* [Data set]. Portail Data Inra. <https://doi.org/10.15454/BPN57S>

INSEE. (2016, décembre 2). *Population des communes de la Nouvelle-Aquitaine depuis 1876 | Insee*. <https://www.insee.fr/fr/statistiques/2514455#consulter>

J

Jackson, M. T., Prichard, H. M., & Sampson, J. (2010). Platinum-group elements in sewage sludge and incinerator ash in the United Kingdom : Assessment of PGE sources and mobility in cities. *Science of The Total Environment*, 408(6), 1276-1285. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.014>

Jacobson, A. R., McBride, M. B., Baveye, P., & Steenhuis, T. S. (2005). Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of The Total Environment*, 345(1-3), 191-205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.027>

Jarvis, I., Totland, M. M., & Jarvis, K. E. (1997). Assessment of Dowex 1-X8-based Anion-exchange Procedures for the Separation and Determination of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium, Platinum and Gold in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analyst*, 122(1), 19-26. <https://doi.org/10.1039/A606169I>

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 & Technology*, 35(6), 1031-1036. <https://doi.org/10.1021/es0001512>

Jean-Soro, L., Oleron-Hamdous, A., Béchet, B., & Legret, M. (2013). Evaluation of platinum distribution between different soil components. *Journal of Soils and Sediments*, 13(3), 569-574. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0491-3>

Jochum, K. P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel, E., Stoll, B., & Hofmann, A. W. (2005). GeoReM : A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3), 333-338. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2005.tb00904.x>

Johnson, J., Jirikowic, J., Bertram, M., van Beers, D., Gordon, R. B., Henderson, K., Klee, R. J., Lanzano, T., Lifset, R., Oetjen, L., & Graedel, T. E. (2005). Contemporary Anthropogenic Silver Cycle : A Multilevel Analysis. *Environmental Science & Technology*, 39(12), 4655-4665. <https://doi.org/10.1021/es048319x>

Johnson Matthey. (2017a). *Market data tables*. Johnson Matthey Precious Metals Management. <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/market-data-tables>

Johnson Matthey. (2017b). *PGM Market Report May 2017*. Johnson Matthey PLC. <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-reports>

Jolivet, C., Berché, P., Boulonne, L., Fontaine, M., Gouny, L., Lehman, S., Maître, B., Ratié, C., Schellenberger, E., & Soler-Dominguez, N. (2017). *Manuel du Réseau de mesure de la qualité des sols. RMQS2 : Deuxième campagne 2016-2027, Version 2*. INRA, US 1106 InfoSol.

Jolivet, C., Boulonne, L., & Ratié, C. (2006). *Manuel du Réseau de mesures de la qualité des sols, édition 2006*. INRA, US 1106 InfoSol. <https://www.gissol.fr/publications/manuel-du-reseau-de-mesures-de-la-qualite-des-sols-edition-2006-2712>

Jones, K. C., Davies, B. E., & Peterson, P. J. (1986). Silver in Welsh soils : Physical and chemical distribution studies. *Geoderma*, 37(2), 157-174. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(86\)90028-5](https://doi.org/10.1016/0016-7061(86)90028-5)

Jonte, J. H., & Martin, D. S. (1952). The Solubility of Silver Chloride and the Formation of Complexes in Chloride Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 74(8), 2052-2054. <https://doi.org/10.1021/ja01128a058>

LOI n° 2015-29 du 16 janvier 2015 relative à la délimitation des régions, aux élections régionales et départementales et modifiant le calendrier électoral, 2015-29 (2015).

Judy, J. D., Kirby, J. K., Creamer, C., McLaughlin, M. J., Fiebiger, C., Wright, C., Cavagnaro, T. R., & Bertsch, P. M. (2015). Effects of silver sulfide nanomaterials on mycorrhizal colonization of tomato plants and soil microbial communities in biosolid-amended soil. *Environmental Pollution*, 206, 256-263. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.07.002>

Ju-Nam, Y., & Lead, J. R. (2008). Manufactured nanoparticles : An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Science of The Total Environment*, 400(1), 396-414. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.042>

K

Kaegi, R., Voegelin, A., Ort, C., Sinnet, B., Thalmann, B., Krismer, J., Hagedorfer, H., Elumelu, M., & Mueller, E. (2013). Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems. *Water Research*, 47(12), 3866-3877. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.060>

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*, 405(1), 239-245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.044>

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*, 19(5), 639. <https://doi.org/10.1039/b312996a>

Karimi, B., Chemidlin Prevost-Bouré, N., Dequiedt, S., Terrat, S., & Ranjard, L. (2018). *Atlas français des bactéries du sol*.

Karimi, B., Terrat, S., Dequiedt, S., Saby, N. P. A., Horrigue, W., Lelièvre, M., Nowak, V., Jolivet, C., Arrouays, D., Wincker, P., Cruaud, C., Bispo, A., Maron, P.-A., Bouré, N. C. P., & Ranjard, L. (2018). Biogeography of soil bacteria and archaea across France. *Science Advances*, 4(7), eaat1808. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat1808>

Kiddee, P., Naidu, R., & Wong, M. H. (2013). Metals and polybrominated diphenyl ethers leaching from electronic waste in simulated landfills. *Journal of Hazardous Materials*, 252-253, 243-249. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.015>

Kierczak, J., Neel, C., Bril, H., & Puziewicz, J. (2007). Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma*, 142(1), 165-177. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.08.009>

Kim, B., Park, C.-S., Murayama, M., & Hochella, M. F. (2010). Discovery and Characterization of Silver Sulfide Nanoparticles in Final Sewage Sludge Products. *Environmental Science & Technology*, 44(19), 7509-7514. <https://doi.org/10.1021/es101565j>

Kim, J., Anawati, J., & Azimi, G. (2018). Matrix complexity effect on platinum group metals analysis using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(8), 1310-1321. <https://doi.org/10.1039/C8JA00158H>

Kleiven, M., Rossbach, L. M., Gallego-Urrea, J. A., Brede, D. A., Oughton, D. H., & Coutris, C. (2018). Characterizing the behavior, uptake, and toxicity of NM300K silver nanoparticles in *Caenorhabditis elegans*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(7), 1799-1810. <https://doi.org/10.1002/etc.4144>

Kleja, D., Nakata, S., Persson, I., & Gustafsson, J. P. (2016). Silver(I) Binding Properties of Organic Soil Materials Are Different from Those of Isolated Humic Substances. *Environmental Science & Technology*, 50(14), 7453-7460. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00970>

- Köllensperger, G., Hann, S., & Stingeder, G. (2000). Determination of Rh, Pd and Pt in environmental silica containing matrices : Capabilities and limitations of ICP-SFMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(12), 1553-1557. <https://doi.org/10.1039/B006695H>
- Kolodziej, M., Baranowska, I., & Matyja, A. (2007). Determination of Platinum in Plant Samples by Voltammetric Analysis. *Electroanalysis*, 19(15), 1585-1589. <https://doi.org/10.1002/elan.200703876>
- Koshcheeva, I. Ya., Kubrakova, I. V., Korsakova, N. V., & Tyutyunnik, O. A. (2016). Solubility and migration ability of rhodium in natural conditions : Model experimental data. *Geochemistry International*, 54(7), 624-632. <https://doi.org/10.1134/S0016702916050049>
- 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*, 464(1), 7-13. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00428-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00428-2)
- Kovalevskii, A. L. (2001). Biogeochemical prospecting for platinum group metals in eastern Siberia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 1(2), 143-146. <https://doi.org/10.1144/geochem.1.2.143>
- Kramer, J. R., Adams, N. W. H., Manolopoulos, H., & Collins, P. V. (1999). Silver at an old mining camp, Cobalt, Ontario, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1), 23-29. <https://doi.org/10.1002/etc.5620180104>
- Kramer, J. R., Bell, R. A., Collins, P. V., Malcolmson, S., & Cerrie Rogers. (1994). *Nature and fate of silver—Part I*. 51-57. <http://images.library.wisc.edu/EcoNatRes/EFacs/Argentum/Argentumv02/reference/econatres.argentumv02.kramernature.pdf>
- Kulizhskiy, S. P., Loiko, S. V., Morgalev, Y. N., Istigechev, G. I., Rodikova, A. V., & Maron, T. A. (2017). Investigation of Platinum and Nickel Nanoparticles Migration and Accumulation in Soils within the Southeastern Part of West Siberia. *Nano Hybrids and Composites*, 13, 115–122. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/NHC.13.115>
- 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*, 225(1), 155-165. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00341-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00341-6)
- Kvítek, L., Panáček, A., Soukupová, J., Kolář, M., Večeřová, R., Pucek, R., Holecová, M., & Zbořil, R. (2008). Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs). *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(15), 5825-5834. <https://doi.org/10.1021/jp711616v>
- ## L
- Lacarbe, E., Saby, N. P. A., Martin, M. P., Marchant, B. P., Boulonne, L., Meersmans, J., Jolivet, C., Bispo, A., & Arrouays, D. (2012). Mapping soil Pb stocks and availability in mainland France combining regression trees with robust geostatistics. *Geoderma*, 170, 359-368. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.11.014>
- Ladonin, D. V. (2018). Platinum-Group Elements in Soils and Street Dust of the Southeastern Administrative District of Moscow. *Eurasian Soil Science*, 51(3), 268-276. <https://doi.org/10.1134/S1064229318030055>
- Laffond, L. (2018). *Anciennes activités minières et contamination métallique des sols : Étude prospective dans le département de l'Aveyron*. Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agronomiques de Bordeaux Aquitaine.
- Lahive, E., Matzke, M., Durenkamp, M., J. Lawlor, A., A. Thacker, S., G. Pereira, M., J. Spurgeon, D., M. Unrine, J., Svendsen, C., & Lofts, S. (2017). Sewage sludge treated with metal nanomaterials inhibits earthworm reproduction more strongly than sludge treated with metal metals in bulk/salt forms. *Environmental Science: Nano*, 4(1), 78-88. <https://doi.org/10.1039/C6EN00280C>
- Larrat, V., & Chéry, P. (2010). *Enveloppe territoriale des principales zones humides du SAGE "Estuaire de la Gironde et milieux associés". – Etude pédologique—Compléments : Observations de terrain*. Ecole Nationale d'Ingénieurs des Travaux Agricoles de Bordeaux.
- Layet, C., Santaella, C., Auffan, M., Chevassus-Rosset, C., Montes, M., Levard, C., Ortet, P., Barakat, M., & Doelsch, E. (2019). Phytoavailability of silver at predicted environmental concentrations : Does the initial ionic or nanoparticulate form matter? *Environmental Science: Nano*, 6(1), 127-135. <https://doi.org/10.1039/C8EN00644J>

- Lee, H.-Y., Chon, H.-T., Sager, M., & Marton, L. (2012). Platinum pollution in road dusts, roadside soils, and tree barks in Seoul, Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(1), 5-12. <https://doi.org/10.1007/s10653-011-9403-5>
- Leopold, K., Denzel, A., Gruber, A., & Malle, L. (2018). Mobility of traffic-related Pd and Pt species in soils evaluated by sequential extraction. *Environmental Pollution*, 242, 1119-1127. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.130>
- Leopold, K., Maier, M., Weber, S., & Schuster, M. (2008). Long-term study of palladium in road tunnel dust and sewage sludge ash. *Environmental Pollution*, 156(2), 341-347. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.005>
- Leopold, K., & Schuster, M. (2011). Pd Particles as Standardized Test Material for Bioavailability Studies of Traffic Related Pd Emissions to Barley Plants. Dans F. Zereini & C. L. S. Wiseman (Éds.), *Urban Airborne Particulate Matter : Origin, Chemistry, Fate and Health Impacts* (p. 399-410). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-12278-1_20
- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Dutruch, L., Pereto, C., Bossy, C., Gil-Diaz, T., Capdeville, 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*, 656, 409-420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.343>
- Levard, C., Hotze, E. M., Lowry, G. V., & Brown, G. E. (2012). Environmental Transformations of Silver Nanoparticles : Impact on Stability and Toxicity. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 6900-6914. <https://doi.org/10.1021/es2037405>
- Levard, C., Michel, F. M., Wang, Y., Choi, Y., Eng, P., & Brown, G. E. (2011). Probing Ag nanoparticle surface oxidation in contact with (in)organics : An X-ray scattering and fluorescence yield approach. *Journal of Synchrotron Radiation*, 18(6), 871-878. <https://doi.org/10.1107/S090904951103843X>
- Levard, C., Reinsch, B. C., Michel, F. M., Oumahi, C., Lowry, G. V., & Brown, G. E. (2011). Sulfidation Processes of PVP-Coated Silver Nanoparticles in Aqueous Solution : Impact on Dissolution Rate. *Environmental Science & Technology*, 45(12), 5260-5266. <https://doi.org/10.1021/es2007758>
- Li, J. (2002). Silver adsorption/desorption on soil constituents and fractionation of silver and other trace elements in soils. University of Western Australia.
- Li, X., Lenhart, J. J., & Walker, H. W. (2010). Dissolution-Accompanied Aggregation Kinetics of Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 26(22), 16690-16698. <https://doi.org/10.1021/la101768n>
- Li, X., Lenhart, J. J., & Walker, H. W. (2012). Aggregation Kinetics and Dissolution of Coated Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 28(2), 1095-1104. <https://doi.org/10.1021/la202328n>
- Liang, Y., Bradford, S. A., Simunek, J., Heggen, M., Vereecken, H., & Klumpp, E. (2013). Retention and Remobilization of Stabilized Silver Nanoparticles in an Undisturbed Loamy Sand Soil. *Environmental Science & Technology*, 47(21), 12229-12237. <https://doi.org/10.1021/es402046u>
- Liu, J., Pennell, K. G., & Hurt, R. H. (2011). Kinetics and Mechanisms of Nanosilver Oxysulfidation. *Environmental Science & Technology*, 45(17), 7345-7353. <https://doi.org/10.1021/es201539s>
- Locatelli, C. (2006). Possible interference in the sequential voltammetric determination at trace and ultratrace concentration level of platinum group metals (PGMs) and lead. *Electrochimica Acta*, 52(2), 614-622. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.041>
- Lombi, E., Donner, E., Taheri, S., Tavakkoli, E., Jämting, Å. K., McClure, S., Naidu, R., Miller, B. W., Scheckel, K. G., & Vasilev, K. (2013). Transformation of four silver/silver chloride nanoparticles during anaerobic treatment of wastewater and post-processing of sewage sludge. *Environmental Pollution*, 176, 193-197. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.029>
- Lorand, J. P., Ducluzaux, B., & Pont, S. (2018). Une nouvelle découverte de pépites de minéraux du groupe du platine (platine, osmium, iridium) en France : Les cailloutis et alluvions de la Reyssouze, Ain. *Le Règne Minéral*, 143, 5-16.
- Lorenz, C., Windler, L., von Goetz, N., Lehmann, R. P., Schuppler, M., Hungerbühler, K., Heuberger, M., & Nowack, B. (2012). Characterization of silver release from commercially available functional (nano)textiles. *Chemosphere*, 89(7), 817-824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.063>
- Lorenz, M. (1995). International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests-ICP Forests-. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85(3), 1221-1226. <https://doi.org/10.1007/BF00477148>

- Lottermoser, B. G. (2012). Effect of long-term irrigation with sewage effluent on the metal content of soils, Berlin, Germany. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(1), 67-76. <https://doi.org/10.1007/s10653-011-9391-5>
- Lustig, S., Zang, S., Beck, W., & Schramel, P. (1998). Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents. *Microchimica Acta*, 129(3), 189-194. <https://doi.org/10.1007/BF01244740>
- Lustig, S., Zang, S., Michalke, B., Schramel, P., & Beck, W. (1996). Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil : Speciation investigations. *Science of The Total Environment*, 188(2), 195-204. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05172-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05172-8)
- Lustig, S., Zang, 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*, 357(8), 1157-1163. <https://doi.org/10.1007/s002160050323>
- M**
- Mamindy-Pajany, Y., Sayen, S., & Guillon, E. (2013). Impact of sewage sludge spreading on nickel mobility in a calcareous soil : Adsorption-desorption through column experiments. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(7), 4414-4423. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1357-3>
- Mandal, B. (2002). Arsenic round the world : A review. *Talanta*, 58(1), 201-235. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0)
- Marchant, B. P., Saby, N. P. A., & Arrouays, D. (2017). A survey of topsoil arsenic and mercury concentrations across France. *Chemosphere*, 181, 635-644. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.106>
- Marchant, B. P., Saby, N. P. A., Lark, R. M., Bellamy, P. H., Jolivet, C. C., & Arrouays, D. (2010). Robust analysis of soil properties at the national scale : Cadmium content of French soils. *European Journal of Soil Science*, 61(1), 144-152. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01212.x>
- Marcheselli, M., Sala, L., & Mauri, M. (2010). Bioaccumulation of PGEs and other traffic-related metals in populations of the small mammal *Apodemus sylvaticus*. *Chemosphere*, 80(11), 1247-1254. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.070>
- Mariet, A.-L., de Vaufleury, A., Bégeot, C., Walter-Simonnet, A.-V., & Gimbert, F. (2016). Palaeo-pollution from mining activities in the Vosges Mountains : 1000 years and still bioavailable. *Environmental Pollution*, 214, 575-584. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.073>
- Mariyadas, J., Amorim, M. J. B., Jensen, J., & Scott-Fordsmand, J. J. (2018). Earthworm avoidance of silver nanomaterials over time. *Environmental Pollution*, 239, 751-756. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.059>
- Martin, M. P., Wattenbach, M., Smith, P., Meersmans, J., Jolivet, C., Boulonne, L., & Arrouays, D. (2011). Spatial distribution of soil organic carbon stocks in France. *Biogeosciences*, 8(5), 1053-1065. <https://doi.org/10.5194/bg-8-1053-2011>
- Martin, S., Baize, D., Bonneau, M., Chaussod, R., Ciesielski, H., & Lavelle, P. (1999). Le suivi de la qualité des sols en France, la contribution de l'Observatoire de la Qualité des Sols. *Étude et Gestion des Sols*, 16.
- Martin-Garin, A., Gaudet, J. P., Charlet, L., & Vitart, X. (2002). A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. *Waste Management*, 22(2), 201-207. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00070-8)
- Matheron, G. (1963). Principles of geostatistics. *Economic Geology*, 58(8), 1246-1266. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.58.8.1246>
- Maurer, L. L., Yang, X., Schindler, A. J., Taggart, R. K., Jiang, C., Hsu-Kim, H., Sherwood, D. R., & Meyer, J. N. (2016). Intracellular trafficking pathways in silver nanoparticle uptake and toxicity in *Caenorhabditis elegans*. *Nanotoxicology*, 10(7), 831-835. <https://doi.org/10.3109/17435390.2015.1110759>
- McKee, M. S., Köser, J., Focke, O., & Filser, J. (2019). A new test system for unraveling the effects of soil components on the uptake and toxicity of silver nanoparticles (NM-300K) in simulated pore water. *Science of The Total Environment*, 673, 613-621. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.493>
- McLaughlin, M. J., Parker, D. R., & Clarke, J. M. (1999). Metals and micronutrients – food safety issues. *Field Crops Research*, 60(1), 143-163. [https://doi.org/10.1016/S0378-4290\(98\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4290(98)00137-3)

- Mehrabi, B., Mehrabani, S., Rafiei, B., & Yaghoubi, B. (2015). Assessment of metal contamination in groundwater and soils in the Ahangaran mining district, west of Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(12), 727. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4864-0>
- Mellor, A., & McCartney, C. (1994). The effects of lead shot deposition on soils and crops at a clay pigeon shooting site in northern England. *Soil Use and Management*, 10(3), 124-129. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.1994.tb00472.x>
- Messerschmidt, J., Alt, F., & Tölg, G. (1994). Platinum species analysis in plant material by gel permeation chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 291(1), 161-167. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)85139-5](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)85139-5)
- Meyer, J. N., Lord, C. A., Yang, X. Y., Turner, E. A., Badireddy, A. R., Marinakos, S. M., Chilkoti, A., Wiesner, M. R., & Auffan, M. (2010). Intracellular uptake and associated toxicity of silver nanoparticles in *Caenorhabditis elegans*. *Aquatic Toxicology*, 100(2), 140-150. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.07.016>
- Mihaljevič, M., Galušková, I., Strnad, L., & Majer, V. (2013). Distribution of platinum group elements in urban soils, comparison of historically different large cities Prague and Ostrava, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 212-217. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.008>
- Mitra, A., & Sen, I. S. (2017). Anthropiogeochemical platinum, palladium and rhodium cycles of earth : Emerging environmental contamination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 216(Supplement C), 417-432. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.08.025>
- Moeckel, C., Breivik, K., Nøst, T. H., Sankoh, A., Jones, K. C., & Sweetman, A. (2020). Soil pollution at a major West African E-waste recycling site : Contamination pathways and implications for potential mitigation strategies. *Environment International*, 137, 105563. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105563>
- Moldovan, M., Palacios, M. A., Gómez, M. M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F., Bocca, B., Schramel, P., Zischka, M., Pettersson, 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*, 296(1), 199-208. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00087-6)
- Moldovan, M., Pechéryan, C., & Donard Olivier, F. X. (2006). Collision Cell ICP-MS as Tool for the Determination of Palladium. Dans F. Zereini & F. Alt (Éds.), *Palladium Emissions in the Environment* (p. 111-118). Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/3-540-29220-9_8
- Moldovan, M., Veschambre, S., Amouroux, D., Bénech, B., & Donard, O. F. X. (2007). Platinum, Palladium, and Rhodium in Fresh Snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France). *Environmental Science & Technology*, 41(1), 66-73. <https://doi.org/10.1021/es061483v>
- Mondal, S. K. (2011). Platinum group element (PGE) geochemistry to understand the chemical evolution of the Earth's mantle. *Journal of the Geological Society of India*, 77(4), 295-302. <https://doi.org/10.1007/s12594-011-0039-y>
- Moral, R., Gilkes, R. J., & Jordán, M. M. (2005). Distribution of Heavy Metals in Calcareous and Non-Calcareous Soils in Spain. *Water, Air, and Soil Pollution*, 162(1), 127-142. <https://doi.org/10.1007/s11270-005-5997-5>
- Morcelli, C. P. R., Figueiredo, A. M. G., Sarkis, J. E. S., Enzweiler, J., Kakazu, M., & Sigolo, J. B. (2005). PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. *Science of The Total Environment*, 345(1), 81-91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.018>
- Morvan, X., Saby, N. P. A., Arrouays, D., Le Bas, C., Jones, R. J. A., Verheijen, F. G. A., Bellamy, P. H., Stephens, M., & Kibblewhite, M. G. (2008). Soil monitoring in Europe : A review of existing systems and requirements for harmonisation. *Science of The Total Environment*, 391(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.046>
- Murray, K. S., Rogers, D. T., & Kaufman, M. M. (2004). Heavy Metals in an Urban Watershed in Southeastern Michigan. *J. ENVIRON. QUAL.*, 33, 10.

N

- Nachtigall, D., Kock, H., Artelt, S., Levsen, K., Wunsch, G., Rühle, T., & Schlögl, R. (1996). Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 354(5-6), 742-746. <https://doi.org/10.1007/s0021663540742>

- Navarro, D. A., Kirby, J. K., McLaughlin, M. J., Waddington, L., & Kookana, R. S. (2014). Remobilisation of silver and silver sulphide nanoparticles in soils. *Environmental Pollution*, *193*, 102-110. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.008>
- Navarro-Pedreño, J., Almendro-Candel, M. B., Jordan-Vidal, M. M., Mataix-Solera, J., & Garcia-Sanchez, E. (2003). Mobility of cadmium, chromium, and nickel through the profile of a calcisol treated with sewage sludge in the southeast of Spain. *Environmental Geology*, *44*(5), 545-553. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0790-5>
- Nemcova, B., Bednarova, I., Mikulaskova, H., & Beklova, M. (2012). Impact of platinum on the soil invertebrate *Folsomia candida*. *Neuroendocrinology Letters*, *33*(3), 173-178.
- Nemcova, B., Mikulaskova, H., Bednarova, I., Beklova, M., & Pikula, J. (2013). Impact of platinum group elements on the soil invertebrate *Folsomia candida*. *Neuroendocrinology Letters*, *33*(2), 5-10.
- Nicolas, M., Jolivet, M., & Jonard, M. (2014). L'apport des dispositifs de suivi vis-à-vis des enjeux de fonctionnement et de gestion des écosystèmes en relation avec les sols. *Revue Forestière Française*, *4*, Fr.], ISSN 0035. <https://doi.org/10.4267/2042/56562>
- Niemelä, M., Perämäki, P., Piispanen, J., & Poikolainen, J. (2004). Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, *521*(2), 137-142. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.05.075>
- Niskavaara, H., & Kontas, E. (1990). Reductive coprecipitation as a separation method for the determination of gold, palladium, platinum, rhodium, silver, selenium and tellurium in geological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, *231*, 273-282. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)86426-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86426-0)
- Niskavaara, H., Kontas, E., & Reimann, C. (2004). Regional distribution and sources of Au, Pd and Pt in moss and O-, B- and C-horizon podzol samples in the European Arctic. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, *4*(2), 143-159. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/03-028>
- O**
- Odjegba, V. J., Brown, M. T., & Turner, A. (2007). Studies on the Effects of Platinum Group Elements on *Lactuca sativa* L. *American Journal of Plant Physiology*, *2*(3), 183-194. <https://doi.org/10.3923/ajpp.2007.183.194>
- Ojeda, C. B., & Rojas, F. S. (2007). Determination of rhodium : Since the origins until today: ICP-OES and ICP-MS. *Talanta*, *71*(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.024>
- Orecchio, S., & Amorello, D. (2011). Platinum levels in urban soils from Palermo (Italy); Analytical method using voltammetry. *Microchemical Journal*, *99*(2), 283-288. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.05.016>
- Orton, T. G., Saby, N. P. A., Arrouays, D., Jolivet, C. C., Villanneau, E. J., Marchant, B. P., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., & Briand, O. (2013). Spatial distribution of Lindane concentration in topsoil across France. *Science of The Total Environment*, *443*, 338-350. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.103>
- P**
- Pachapur, V. L., Dalila Larios, A., Cledón, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2016). Behavior and characterization of titanium dioxide and silver nanoparticles in soils. *Science of The Total Environment*, *563-564*, 933-943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.090>
- Palacios, M. A., Gómez, M., Moldovan, M., & Gómez, B. (2000). Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst. *Microchemical Journal*, *67*(1-3), 105-113. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00105-3](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00105-3)
- Pan, S., Zhang, G., Sun, Y., & Chakraborty, P. (2009). Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *Science of The Total Environment*, *407*(14), 4248-4252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.030>
- Papadopoulos, P., & Rowell, D. L. (1988). The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science*, *39*(1), 23-36. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1988.tb01191.x>
- Papadoyannis, I. N., Sofoniou, M. K., Samanidou, V. F., Zachariadis, G. A., Zotou, A. C., Constantinidou, H. A., & Tsiouris, S. E. (1997). Soxhlet extraction and acid digestion methods for silver determination in soils by flame and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Instrumentation Science and Technology*, *25*(4), 283-296. Scopus. <https://doi.org/10.1080/10739149709351472>

- Park, J.-W., Hu, Z., Gao, S., Campbell, I. H., & Gong, H. (2012). Platinum group element abundances in the upper continental crust revisited – New constraints from analyses of Chinese loess. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93, 63-76. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.026>
- Pascal, P. (1957). *Nouveau traité de chimie minérale* (Vol. 3). Masson.
- Pascal, P., Charonnat, R., Ciepka, G., Délépine, M., Duval, C., & Poulenc, P. (1958). *Nouveau traité de chimie minérale. Tome XIX* (Vol. 19). Masson.
- Patra, M., & Sharma, A. (2000). Mercury toxicity in plants. *The Botanical Review*, 66(3), 379-422. <https://doi.org/10.1007/BF02868923>
- Paucot, H., & Potin-Gautier, M. (2010). ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse. Dans *Techniques de l'ingénieur Spectrométries: Vol. base documentaire : TIB390DUO*. (Numéro ref. article : p2720). Editions T.I. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-nucleaires-d-analyse-42389210/icp-ms-couplage-plasma-induit-par-haute-frequence-spectrometrie-de-masse-p2720/>
- Pavlostathis, S. G., & Maeng, S. K. (1998). Aerobic biodegradation of a silver-bearing photoprocessing wastewater. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4), 617-624. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170414>
- Pebesma, E. J. (2004). Multivariable geostatistics in S : The gstat package. *Computers & Geosciences*, 30(7), 683-691. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2004.03.012>
- Pedone, D., Moglianetti, M., Luca, E. D., Bardi, G., & Pompa, P. P. (2017). Platinum nanoparticles in nanobiomedicine. *Chemical Society Reviews*, 46(16), 4951-4975. <https://doi.org/10.1039/C7CS00152E>
- Peralta-Videa, J. R., Lopez, M. L., Narayan, M., Saupé, G., & Gardea-Torresdey, J. (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants : Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 41(8), 1665-1677. <https://doi.org/10.1016/j.biocel.2009.03.005>
- Peters, R. J. B., Bouwmeester, H., Gottardo, S., Amenta, V., Arena, M., Brandhoff, P., Marvin, H. J. P., Mech, A., Moniz, F. B., Pesudo, L. Q., Rauscher, H., Schoonjans, R., Undas, A. K., Vettori, M. V., Weigel, S., & Aschberger, K. (2016). Nanomaterials for products and application in agriculture, feed and food. *Trends in Food Science & Technology*, 54, 155-164. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.06.008>
- Petrova, P., Velichkov, S., Velitchkova, N., Havezov, I., & Daskalova, N. (2010). Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(2), 130-136. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.12.005>
- Peucker-Ehrenbrink, B., & Jahn, B. (2001). Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations : Loess and the upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(10). <https://doi.org/10.1029/2001GC000172>
- Piccinno, F., Gottschalk, F., Seeger, S., & Nowack, B. (2012). Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(9), 1109. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1109-9>
- Pokhrel, L. R., Dubey, B., & Scheuerman, P. R. (2013). Impacts of Select Organic Ligands on the Colloidal Stability, Dissolution Dynamics, and Toxicity of Silver Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 47(22), 12877-12885. <https://doi.org/10.1021/es403462j>
- Poschenrieder, C., Cabot, C., Martos, S., Gallego, B., & Barceló, J. (2013). Do toxic ions induce hormesis in plants? *Plant Science*, 212, 15-25. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2013.07.012>
- Pougnat, F., Blanc, G., Mulamba-Guilhemat, E., Coynel, A., Gil-Diaz, T., Bossy, C., Strady, E., & Schäfer, J. (2019). Nouveau modèle analytique pour une meilleure estimation des flux nets annuels en métaux dissous. Cas du cadmium dans l'estuaire de la Gironde. *Hydroécologie Appliquée*. <https://doi.org/10.1051/hydro/2019002>
- Pradas del Real, A. E., Castillo-Michel, H., Kaegi, R., Sinnet, B., Magnin, V., Findling, N., Villanova, J., Carrière, M., Santaella, C., Fernández-Martínez, A., Levard, C., & Sarret, G. (2016). Fate of Ag-NPs in Sewage Sludge after Application on Agricultural Soils. *Environmental Science & Technology*, 50(4), 1759-1768. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04550>
- Pradas del Real, A. E., Vidal, V., Carrière, M., Castillo-Michel, H., Levard, C., Chaurand, P., & Sarret, G. (2017). Silver Nanoparticles and Wheat Roots : A Complex Interplay. *Environmental Science & Technology*, 51(10), 5774-5782. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00422>

Presant, E. W., & Tupper, W. M. (1965). Trace Elements in Some New Brunswick Soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 45(3), 305-310. <https://doi.org/10.4141/cjss65-042>

Purcell, T. W., & Peters, J. J. (1998). Sources of silver in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4), 539-546.

R

R Core Team. (2019). *R : A language and environment for statistical computing*. (3.5.3) [Computer software]. R Foundation for Statistical Computing. <http://www.R-project.org/>

Ragaini, R. C., Ralston, H. R., & Roberts, N. (1977). Environmental trace metal contamination in Kellogg, Idaho, near a lead smelting complex. *Environmental Science & Technology*, 11(8), 773-781. <https://doi.org/10.1021/es60131a004>

Ranjard, L., Nowak, V., Echairi, A., Faloya, V., & Chaussod, R. (2008). The dynamics of soil bacterial community structure in response to yearly repeated agricultural copper treatments. *Research in Microbiology*, 159(4), 251-254. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2008.02.004>

Rashed, M. N. (2010). Monitoring of contaminated toxic and heavy metals, from mine tailings through age accumulation, in soil and some wild plants at Southeast Egypt. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 739-746. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.147>

Ratte, H. T. (1999). Bioaccumulation and toxicity of silver compounds : A review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1), 89-108.

Rauch, S., & Fatoki, O. S. (2013). Anthropogenic Platinum Enrichment in the Vicinity of Mines in the Bushveld Igneous Complex, South Africa. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(1). <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1395-y>

Rauch, S., & Fatoki, O. S. (2015). Impact of Platinum Group Element Emissions from Mining and Production Activities. Dans F. Zereini & C. L. S. Wiseman (Éds.), *Platinum Metals in the Environment* (p. 19-29). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44559-4_2

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 & Technology*, 39(21), 8156-8162. <https://doi.org/10.1021/es050784m>

Rauch, S., Hemond, H. F., & Peucker-Ehrenbrink, B. (2004). Recent Changes in Platinum Group Element Concentrations and Osmium Isotopic Composition in Sediments from an Urban Lake. *Environmental Science & Technology*, 38(2), 396-402. <https://doi.org/10.1021/es0347686>

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*, 15(4), 329-334. <https://doi.org/10.1039/a909100i>

Rauch, S., & Peucker-Ehrenbrink, B. (2015). Sources of Platinum Group Elements in the Environment. Dans F. Zereini & C. L. S. Wiseman (Éds.), *Platinum Metals in the Environment* (p. 3-17). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44559-4_1

Rauch, S., Peucker-Ehrenbrink, B., Kylander, M. E., Weiss, D. J., Martinez-Cortizas, A., Heslop, D., Olid, C., Mighall, T. M., & Hemond, H. F. (2010). Anthropogenic Forcings on the Surficial Osmium Cycle. *Environmental Science & Technology*, 44(3), 881-887. <https://doi.org/10.1021/es901887f>

Redon, P.-O., Bur, T., Guisresse, M., Probst, J.-L., Toiser, A., Revel, J.-C., Jolivet, C., & Probst, A. (2013). Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France. *Geoderma*, 206, 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.04.023>

Reimann, C., & de Caritat, P. (2017). Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Science of The Total Environment*, 578, 633-648. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>

Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P., Demetriades, A., Négrel, P., Oorts, K., Matschullat, J., de Caritat, P., Albanese, S., Anderson, M., Baritz, R., Batista, M. J., Bel-Ian, A., Cicchella, D., De Vivo, B., De Vos, W., Dinelli, E., Ďuriš, M., ... Sadeghi, M. (2018). GEMAS : Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. *Applied Geochemistry*, 88, 302-318. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.021>

- Reimann, C., & Filzmoser, P. (2000). Normal and lognormal data distribution in geochemistry : Death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology*, 39(9), 1001-1014. <https://doi.org/10.1007/s002549900081>
- Reimann, C., Filzmoser, P., & Garrett, R. G. (2005). Background and threshold : Critical comparison of methods of determination. *Science of The Total Environment*, 346(1), 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023>
- Rencz, A. N., & Hall, G. E. M. (1992). Platinum group elements and Au in arctic vegetation growing on gossans, Keewatin District, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 43(3), 265-279. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(92\)90111-K](https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90111-K)
- Righi, D., & Wilbert, J. (1984). Les sols sableux podzolisés des Landes de Gascogne (France) : Répartition et caractères principaux. *Science du sol*, 4, 253-264.
- Rollinson, H. R. (1993). *Using Geochemical Data : Evaluation, Presentation, Interpretation* (Pearson Education).
- Ronchini, M., Cherchi, L., Cantamessa, S., Lanfranchi, M., Vianelli, A., Gerola, P., Berta, G., & Fumagalli, A. (2015). Palladium uptake by *Pisum sativum* : Partitioning and effects on growth and reproduction. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7600-7611. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4132-4>
- Rooney, C. P., Zhao, F.-J., & McGrath, S. P. (2007). Phytotoxicity of nickel in a range of European soils : Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. *Environmental Pollution*, 145(2), 596-605. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.008>
- Rui, M., Ma, C., Tang, X., Yang, J., Jiang, F., Pan, Y., Xiang, Z., Hao, Y., Rui, Y., Cao, W., & Xing, B. (2017). Phytotoxicity of Silver Nanoparticles to Peanut (*Arachis hypogaea* L.) : Physiological Responses and Food Safety. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(8), 6557-6567. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00736>
- Rzagalinski, B. A., & Strobl, J. S. (2009). Cadmium-containing nanoparticles : Perspectives on pharmacology and toxicology of quantum dots. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 238(3), 280-288. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.04.010>

S

- Saby, N., Arrouays, D., Boulonne, L., Jolivet, C., & Pochot, A. (2006). Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France. *Science of The Total Environment*, 367(1), 212-221. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.028>
- Saby, N., Marchant, B. P., Lark, R. M., Jolivet, C. C., & Arrouays, D. (2011). Robust geostatistical prediction of trace elements across France. *Geoderma*, 162(3), 303-311. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.03.001>
- Saby, N., Thioulouse, J., Jolivet, C. C., Ratié, C., Boulonne, L., Bispo, A., & Arrouays, D. (2009). Multivariate analysis of the spatial patterns of 8 trace elements using the French soil monitoring network data. *Science of The Total Environment*, 407(21), 5644-5652. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.07.002>
- Saeki, S., Kubota, M., & Asami, T. (1995). Determination of silver in soils by atomic absorption spectrometry. *Water, Air, and Soil Pollution*, 83(3), 253-261. <https://doi.org/10.1007/BF00477356>
- Salpeteur, I., & Maldan, F. (2011). French geochemical baseline data for trace elements in top- and bottom-soils and overbanks of the shield areas and sediment covers : A low density survey in the FOREGS Geochemical Atlas of Europe (II). *Environnement Risques Santé*, 4, 299-315. <https://doi.org/10.1684/ers.2011.0479>
- Samarajeewa, A. D., Velicogna, J. R., Schwertfeger, D. M., Jesmer, A. H., Princz, J. I., Subasinghe, R. M., Scroggins, R. P., & Beaudette, L. A. (2019). Effect of silver nanoparticle contaminated biosolids on the soil microbial community. *NanoImpact*, 14, 100157. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2019.100157>
- Satyanarayanan, M., Leawood, N., & Sylvester, P. J. (2011). Determination of platinum group elements in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using hydrogen in collision reaction interface. Dans *Advances in Geosciences : Volume 26 : Solid Earth (SE)* (p. 1-10). World Scientific.

- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 15. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>
- Schäfer, J., Eckhardt, J.-D., Berner, Z. A., & Stüben, D. (1999). Time-Dependent Increase of Traffic-Emitted Platinum-Group Elements (PGE) in Different Environmental Compartments. *Environmental Science & Technology*, 33(18), 3166-3170. <https://doi.org/10.1021/es990033i>
- Schäfer, J., Hannker, D., Eckhardt, J.-D., & Stüben, D. (1998). Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. *Science of The Total Environment*, 215(1), 59-67. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00115-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00115-6)
- Schäfer, J., & Puchelt, H. (1998). Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 64(1-3), 307-314. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(98\)00040-5](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(98)00040-5)
- Schertzing, G., Zimmermann, S., Grabner, D., & Sures, B. (2017). Assessment of sublethal endpoints after chronic exposure of the nematode *Caenorhabditis elegans* to palladium, platinum and rhodium. *Environmental Pollution*, 230, 31-39. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.040>
- Schiff, K. C., & Weisberg, S. B. (1999). Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*, 48(2), 161-176. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(99\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(99)00033-1)
- Schlich, K., Hoppe, M., Kraas, M., Schubert, J., Chanana, M., & Hund-Rinke, K. (2018). Long-term effects of three different silver sulfide nanomaterials, silver nitrate and bulk silver sulfide on soil microorganisms and plants. *Environmental Pollution*, 242, 1850-1859. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.082>
- Schlich, K., & Hund-Rinke, K. (2015). Influence of soil properties on the effect of silver nanomaterials on microbial activity in five soils. *Environmental Pollution*, 196, 321-330. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.10.021>
- Schramel, P. (1989). Determination of some additional trace elements in certified standard reference materials (soils, sludges, sediment) by ICP-emission spectrometry. *Fresenius' Zeitschrift Für Analytische Chemie*, 333(3), 203-210. <https://doi.org/10.1007/BF00490198>
- Šebek, O., Mihaljevič, M., Strnad, L., Ettl, V., Ježek, J., Štědrý, R., Drahot, P., Ackerman, L., & Adamec, V. (2011). Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents. *Journal of Hazardous Materials*, 198(Supplement C), 331-339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.051>
- Sen, I. S., Peucker-Ehrenbrink, B., & Geboy, N. (2013). Complex Anthropogenic Sources of Platinum Group Elements in Aerosols on Cape Cod, USA. *Environmental Science & Technology*, 47(18), 10188-10196. <https://doi.org/10.1021/es4016348>
- Senesil, G. S., Baldassarre, G., Senesi, N., & Radina, B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39(2), 343-377. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00115-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00115-0)
- Settimio, L., McLaughlin, M. J., Kirby, J. K., Langdon, K. A., Janik, L., & Smith, S. (2015). Complexation of silver and dissolved organic matter in soil water extracts. *Environmental Pollution*, 199, 174-184. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.027>
- Shafer, M. M., Overdier, J. T., & Armstrong, D. E. (1998). Removal, partitioning, and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent-receiving streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4), 630-641. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170416>
- Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., & Avudainayagam, S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31(5), 739-753. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.02.003>
- Shoults-Wilson, W. A., Reinsch, B. C., Tsyusko, O. V., Bertsch, P. M., Lowry, G. V., & Unrine, J. M. (2011). Effect of silver nanoparticle surface coating on bioaccumulation and reproductive toxicity in earthworms (*Eisenia fetida*). *Nanotoxicology*, 5(3), 432-444. <https://doi.org/10.3109/17435390.2010.537382>
- Sikora, F. J., & Stevenson, F. J. (1988). Silver complexation by humic substances : Conditional stability constants and nature of reactive sites. *Geoderma*, 42(3), 353-363. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(88\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0016-7061(88)90011-0)
- Simpson, L. A., Thomsen, M., Alloway, B. J., & Parker, A. (2001). A dynamic reaction cell (DRC) solution to oxide-based interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of the noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(12), 1375-1380. <https://doi.org/10.1039/b107818f>

- Slavin, Walter., Carnrick, G. R., & Manning, D. C. (1984). Chloride interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*, 56(2), 163-168. <https://doi.org/10.1021/ac00266a011>
- Slawson, R. M., Lee, H., & Trevors, J. T. (1990). Bacterial interactions with silver. *Biology of Metals*, 3(3-4), 151-154. <https://doi.org/10.1007/BF01140573>
- Smith, C. S., & Forbes, R. (1957). Metallurgy and assaying. Dans *A history of technology* (Oxford University Press, Vol. 3). Clarendon Press Oxford.
- Smith, D. B., Cannon, W. F., Woodruff, L. G., Solano, F., & Ellefsen, K. J. (2014). *Geochemical and mineralogical maps for soils of the conterminous United States* (Report N° 2014-1082; Open-File Report, p. 399). USGS Publications Warehouse. <https://doi.org/10.3133/ofr20141082>
- 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*, 735(Supplement C), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.026>
- Stampoulis, D., Sinha, S. K., & White, J. C. (2009). Assay-Dependent Phytotoxicity of Nanoparticles to Plants. *Environmental Science & Technology*, 43(24), 9473-9479. <https://doi.org/10.1021/es901695c>
- Stegemeier, J. P., Schwab, F., Colman, B. P., Webb, S. M., Newville, M., Lanzirotti, A., Winkler, C., Wiesner, M. R., & Lowry, G. V. (2015). Speciation Matters : Bioavailability of Silver and Silver Sulfide Nanoparticles to Alfalfa (*Medicago sativa*). *Environmental Science & Technology*, 49(14), 8451-8460. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01147>
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H., & Perdrix, E. (2002). Assessment of the Contamination of Cultivated Soils by Eighteen Trace Elements Around Smelters in the North of France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 135(1), 173-194. <https://doi.org/10.1023/A:1014758811194>
- 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*, 171, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.034>
- Surette, M. C., & Nason, J. A. (2019). Nanoparticle aggregation in a freshwater river : The role of engineered surface coatings. *Environmental Science: Nano*, 6(2), 540-553. <https://doi.org/10.1039/C8EN01021H>
- Sutherland, R. A. (2007a). Platinum-group element concentrations in BCR-723 : A quantitative review of published analyses. *Analytica Chimica Acta*, 582(2), 201-207. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.09.030>
- Sutherland, R. A. (2007b). A re-examination of platinum-group element concentrations in the environmental certified reference material BCR-723. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 87(7), 501-520. <https://doi.org/10.1080/03067310701336338>
- Sweet, M. J., & Singleton, I. (2015). Soil contamination with silver nanoparticles reduces Bishop pine growth and ectomycorrhizal diversity on pine roots. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(11), 1-8. Scopus. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3246-4>
- T**
- Tankari Dan-Badjo, A., Ducoulombier-Crépineau, C., Soligot, C., Feidt, C., & Rychen, G. (2007). Deposition of platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons on ryegrass exposed to vehicular traffic. *Agronomy for Sustainable Development*, 27(3), 261-266. <https://doi.org/10.1051/agro:2007015>
- Tarvainen, T., Salminen, R., & Vos, W. D. (2005). *Geochemical atlas of Europe. Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps, and related publications Part 2 Part 2*. Geological Survey of Finland.
- Tavares, D. S., Rodrigues, S. M., Cruz, N., Carvalho, C., Teixeira, T., Carvalho, L., Duarte, A. C., Trindade, T., Pereira, E., & Römken, P. F. A. M. (2015). Soil-pore water distribution of silver and gold engineered nanoparticles in undisturbed soils under unsaturated conditions. *Chemosphere*, 136, 86-94. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.054>
- Tepanosyan, G., Maghakyan, N., Sahakyan, L., & Saghatelyan, A. (2017). Heavy metals pollution levels and children health risk assessment of Yerevan kindergartens soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 142, 257-265. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.04.013>
- Terashima, S. (1991). Determination of Silver in Seventy-Three Geochemical Reference Samples by Atomic Absorption Spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 15(2), 195-198. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1991.tb00113.x>

- Terashima, S., Itoh, S., & Ando, A. (1992). 1991 compilation of analytical data for silver, gold, palladium and platinum in twenty-six GSJ geochemical reference samples. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 43(3), 144-152.
- Terrat, S., Horrigue, W., Dequietd, S., Saby, N. P. A., Lelièvre, M., Nowak, V., Tripied, J., Régnier, T., Jolivet, C., Arrouays, D., Wincker, P., Cruaud, C., Karimi, B., Bispo, A., Maron, P. A., Prévost-Bouré, N. C., & Ranjard, L. (2017). Mapping and predictive variations of soil bacterial richness across France. *PLOS ONE*, 12(10), e0186766. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0186766>
- The Silver Institute. (2019). *World Silver Survey 2019*. The Silver Institute. www.silverinstitute.org
- Throbäck, I. N., Johansson, M., Rosenquist, M., Pell, M., Hansson, M., & Hallin, S. (2007). Silver (Ag⁺) reduces denitrification and induces enrichment of novel nirK genotypes in soil. *FEMS Microbiology Letters*, 270(2), 189-194. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.00632.x>
- Totland, M., Jarvis, I., & Jarvis, K. E. (1995). Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS. *Chemical Geology*, 124(1), 21-36. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00021-D](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00021-D)
- Trevors, J. T. (1987). Silver resistance and accumulation in bacteria. *Enzyme and Microbial Technology*, 9(6), 331-333. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(87\)90054-8](https://doi.org/10.1016/0141-0229(87)90054-8)
- Tsiouris, S. E., Aravanopoulos, F. A., Papadoyannis, I. N., Sofoniou, M. K., Polyzopoulos, N., Christodoulou, M., Samanidou, V. F., Zachariadis, G. A., & Constantinidou, H.-I. A. (2002). Soil silver content of agricultural areas subjected to cloud seeding with silver iodide. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11(9b), 697-702.
- Tsogas, G. Z., Giokas, D. L., Vlessidis, A. G., & Evmiridis, N. P. (2008). On the re-assessment of the optimum conditions for the determination of platinum, palladium and rhodium in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry and microwave digestion. *Talanta*, 76(3), 635-641. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.007>
- Tsuji, L. J. S., & Karagatzides, J. D. (1998). Spent lead shot in the western James Bay region of northern Ontario, Canada : Soil and plant chemistry of a heavily hunted wetland. *Wetlands*, 18(2), 266-271. <https://doi.org/10.1007/BF03161662>
- Tukey, J. W. (1977). *Exploratory data analysis*. Addison-Wesley.
- U**
- Ulrich, E. (1995). Le réseau renecofor : Objectifs et réalisation. *Revue Forestière Française*, 2, 107. <https://doi.org/10.4267/2042/26634>
- UNIFA. (2018). *Les livraisons d'engrais minéraux en France métropolitaine*. <https://www.unifa.fr/sites/default/files/2019-04/BROCHURE%20REGION%202017-2018.pdf>
- Urbanová, I., Husáková, L., & Šrámková, J. (2013). Direct electrothermal atomic spectrometric determination of Ag in aqua regia extracts of soils, sediments, and sewage sludge with matrix modification. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(4), 3327-3337. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2793-8>

V

Väisänen, A., Suontamo, R., Silvonen, J., & Rintala, J. (2002). Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(1), 93-97. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1290-2>

Van de Velde, K., Barbante, C., Cozzi, G., Moret, I., Bellomi, T., Ferrari, C., & Boutron, C. (2000). Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmospheric Environment*, 34(19), 3117–3127. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00434-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00434-3)

van der Horst, C., Silwana, B., Iwuoha, E., & Somerset, V. (2018). Spectroscopic and Voltammetric Analysis of Platinum Group Metals in Road Dust and Roadside Soil. *Environments*, 5(11), 120. <https://doi.org/10.3390/environments5110120>

Verstraete, D., Riondato, J., Vercauteren, J., Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R., & Verloo, M. (1998). Determination of the uptake of [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ by grass cultivated on a sandy loam soil and by cucumber plants, grown hydroponically. *Science of The Total Environment*, 218(2), 153-160. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00204-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00204-6)

Villanneau, E. J., Saby, N. P. A., Marchant, B. P., Jolivet, C. C., Boulonne, L., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., & Arrouays, D. (2011). Which persistent organic pollutants can we map in soil using a large spacing systematic soil monitoring design? A case study in Northern France. *Science of The Total Environment*, 409(19), 3719-3731. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.048>

W

Wagner, S., Gondikas, A., Neubauer, E., Hofmann, T., & von der Kammer, F. (2014). Spot the Difference : Engineered and Natural Nanoparticles in the Environment-Release, Behavior, and Fate. *Angewandte Chemie International Edition*, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/anie.201405050>

Wang, J., Koo, Y., Alexander, A., Yang, Y., Westerhof, S., Zhang, Q., Schnoor, J. L., Colvin, V. L., Braam, J., & Alvarez, P. J. J. (2013). Phytostimulation of Poplars and Arabidopsis Exposed to Silver Nanoparticles and Ag⁺ at Sublethal Concentrations. *Environmental Science & Technology*, 47(10), 5442-5449. <https://doi.org/10.1021/es4004334>

Wang, P., Menzies, N. W., Lombi, E., Sekine, R., Blamey, F. P. C., Hernandez-Soriano, M. C., Cheng, M., Kappen, P., Peijnenburg, W. J. G. M., Tang, C., & Kopittke, P. M. (2015). Silver sulfide nanoparticles (Ag₂S-NPs) are taken up by plants and are phytotoxic. *Nanotoxicology*, 9(8), 1041-1049. <https://doi.org/10.3109/17435390.2014.999139>

Wang, X., & Qin, Y. (2006). Spatial distribution of metals in urban topsoils of Xuzhou (China) : Controlling factors and environmental implications. *Environmental Geology*, 49(6), 905-914. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-0122-z>

Ward, N. I., Brooks, R. R., & Roberts, E. (1977). Silver in soils, stream sediments, waters and vegetation near a silver mine and treatment plant at Maratoto, New Zealand. *Environmental Pollution* (1970), 13(4), 269-280. [https://doi.org/10.1016/0013-9327\(77\)90046-5](https://doi.org/10.1016/0013-9327(77)90046-5)

Webster, R., & Oliver, M. A. (1993). How large a sample is needed to estimate the regional variogram adequately? Dans A. Soares (Éd.), *Geostatistics Tróia '92 : Volume 1* (p. 155-166). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1739-5_14

Wedepohl, H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)

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*, 317(1–3), 121-135. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00359-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00359-0)

Whitley, A. R., Levard, C., Oostveen, E., Bertsch, P. M., Matocha, C. J., Kammer, F. von der, & Unrine, J. M. (2013). Behavior of Ag nanoparticles in soil : Effects of particle surface coating, aging and sewage sludge amendment. *Environmental Pollution*, 182, 141-149. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.027>

Wichmann, H., Anquandah, G. A. K., Schmidt, C., Zachmann, D., & Bahadir, M. A. (2007). Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Science of The Total Environment*, 388(1), 121-127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.064>

Wilhelm, H. J., Zhang, H., Chen, F. L., Elsenbroek, J. H., Lombard, M., & De Bruin, D. (1997). Geochemical exploration for platinum-group elements in the Bushveld Complex, South Africa. *Mineralium Deposita*, 32(4), 349–361. <https://doi.org/10.1007/s001260050101>

Wiseman, C. L. S., Hassan Pour, Z., & Zereini, F. (2016). Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. *Chemosphere*, 145, 61-67. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.056>

Wood, S. A. (1990). The interaction of dissolved platinum with fulvic acid and simple organic acid analogues in aqueous solutions. *The Canadian Mineralogist*, 28(3), 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*, 11(1), 1-31. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(95\)00013-5](https://doi.org/10.1016/0169-1368(95)00013-5)

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*, 58(2), 625-637. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90493-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90493-6)

Wu, Y., Jiang, Z., Hu, B., & Duan, J. (2004). Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of gold, palladium, and platinum using chelating resin YPA4 as both extractant and chemical modifier. *Talanta*, 63(3), 585-592. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.11.042>

Y

Yadav, I. C., Devi, N. L., Singh, V. K., Li, J., & Zhang, G. (2019). Spatial distribution, source analysis, and health risk assessment of heavy metals contamination in house dust and surface soil from four major cities of Nepal. *Chemosphere*, 218, 1100-1113. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.202>

Yang, Y.-F., Cheng, Y.-H., & Liao, C.-M. (2017). Nematode-based biomarkers as critical risk indicators on assessing the impact of silver nanoparticles on soil ecosystems. *Ecological Indicators*, 75, 340-351. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.12.051>

Yang, X. J., & Low, G. K.-C. (2009). Validation of a digestion procedure for ICP-AES and dynamic reaction cell ICP-MS for trace elemental analysis in environmental samples. *Environmental Chemistry Letters*, 7(4), 381-387. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0183-9>

Yin, Y., Li, Z.-Y., Zhong, Z., Gates, B., Xia, Y., & Venkateswaran, S. (2002). Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. Electronic supplementary information (ESI) available : Photographs of silver mirror, and of stable dispersions of silver nanoparticles from mixing diluted silvering solutions under sonication at various times. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b1/b107469e/>. *Journal of Materials Chemistry*, 12(3), 522-527. <https://doi.org/10.1039/b107469e>

Yopasá Arenas, A., de Souza Pessôa, G., Arruda, M. A. Z., & Fostier, A. H. (2018). Mobility of polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles in tropical soils. *Chemosphere*, 194, 543-552. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.019>

Z

Zehetner, F., Rosenfellner, U., Mentler, A., & Gerzabek, M. H. (2009). Distribution of Road Salt Residues, Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons across a Highway-Forest Interface. *Water, Air, and Soil Pollution*, 198(1), 125-132. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9831-8>

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*, 416, 261-268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.070>

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*, 206(2-3), 137-146. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)80005-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)80005-8)

Zereini, F., Wiseman, C. L. S., Poprizki, J., Albers, P., Schneider, W., & Leopold, K. (2017). Assessing the potential of inorganic anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻) to increase the bioaccessibility of emitted palladium in the environment : Experimental studies with soils and a Pd model substance. *Environmental Pollution*, 220, 1050-1058. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.039>

Zereini, F., Wiseman, C. L. S., Vang, M., Albers, P., Schneider, W., Schindl, R., & Leopold, K. (2016). Geochemical behaviour of palladium in soils and Pd/PdO model substances in the presence of the organic complexing agents l-methionine and citric acid. *Environmental Science: Processes & Impacts*, *18*(1), 22-31. <https://doi.org/10.1039/C5EM00521C>

Zereini, F., Wiseman, C., & Püttmann, W. (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 & Technology*, *41*(2), 451-456. <https://doi.org/10.1021/es061453s>

Zischka, M., Schramel, P., Muntau, H., Rehnert, A., Gomez Gomez, M., Stojanik, B., Wannemaker, G., Dams, R., Quevauviller, P., & Maier, E. A. (2002). A new certified reference material for the quality control of palladium, platinum and rhodium in road dust, BCR-723. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *21*(12), 851-868. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)01207-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)01207-4)

Zsolnay, Á. (2003). Dissolved organic matter : Artefacts, definitions, and functions. *Geoderma*, *113*(3-4), 187-209. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00361-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00361-0)

Zuzolo, D., Cicchella, D., Doherty, A. L., Albanese, S., Lima, A., & De Vivo, B. (2018). The distribution of precious metals (Au, Ag, Pt, and Pd) in the soils of the Campania Region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, *192*, 33-44. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.03.009>

Annexes

Annexe 1: Algorithme de recuit simulé appliqué par Allard et al. 2012 pour l'optimisation du schéma d'échantillonnage.

Annexe 2 : Tableau descriptif des échantillons de sols prélevés et analysés durant la campagne RMQS-2 en Nouvelle-Aquitaine.

Annexe 3 : Tableau analytique des échantillons de sols prélevés et analysés durant la campagne RMQS-2 en Nouvelle-Aquitaine.

Annexe 4 : Histogrammes des concentrations en éléments trace (Ag ; Cd ; Cu ; Pb ; Pd ; Pt ; Rh)

Annexe 5 : Tableau de résultats des enquêtes RMQS concernant les intrants agricoles, sur les parcelles agricoles prélevées durant la campagne RMQS-2.

Annexe 1

1- A partir des 12 échantillons annuels obtenus avec un schéma aléatoire on calcule :

$$f_0 = \sum_{i=1}^{12} \left[\sum_{j=1}^4 \omega_j |O_j - o_j^i| + \sum_{k=1}^{12} |0.1 - d_k^i| \right]$$

Avec :

O_j : proportion de données appartenant à l'occupation j dans l'échantillon complet.

o_j^i : proportion de données appartenant à l'occupation j dans l'échantillon annuel $n^{\circ}i$.

d_k^i : proportion de données de l'échantillon annuel $n^{\circ}i$ comprises entre le $(k-1)^{\text{ème}}$ et le $k^{\text{ème}}$ décile de l'échantillon complet (quand $k=1$ le $(k-1)^{\text{ème}}$ décile est en fait le minimum et quand $k=9$ c'est le maximum).

ω_j : écart-type des données brutes (ici teneur en carbone) qui appartiennent à l'occupation j .

f_0 est la valeur initiale de la fonction objectif que l'on cherche à minimiser.

2- Pour $n = 1, \dots, N$ où N est le nombre d'itérations de l'algorithme :

On tire une grappe au hasard

a) Si le nombre de points dans ce carré est supérieur à 5, on échange deux de ces points d'échantillon.

b) Si le nombre de points dans ce carré est inférieur à 5, on réaffecte chacun des points à un échantillon différent.

3- On recalcule la fonction objectif (f_n) avec ces changements

4- Si $f_n \leq f_{n-1}$, on accepte le changement, sinon on l'accepte avec probabilité $p_a = \exp\left(\frac{f_{n-1} - f_n}{T}\right)$ où T est le paramètre de température. Le paramètre de température T est le contrôle de l'acceptation des dégradations de l'algorithme.

Annexe 2

N° site RMQS	Commune	Département (n°)	Profondeur prélevée (cm)	Horizon prélevé	Nom du sol selon le Référentiel Pédologique
1203	FONTAINE-LE-COMTE	86	00-15/20	LAg	LUVISOL-REDOXISOL
1244	ROUILLE	86	0-12/22	LA	CALCISOL argileux, ferro-nodulaire, à tendance rédoxique en profondeur (>90cm)
1253	MORTROUX	23	0-20/25	LA(g)	BRUNISOL à charge grossière sub-superficielle faible de nature quartzreuse, rédoxique, issu de micaschistes
1281	VERINES	17	0-20	LAca	CALCOSOL leptique argileux caillouteux issu de calcaire cryoturbé
1285	SAINT-MARTIN-LES-MELLE	79	0-20	LA	BRUNISOL limono-argileux caillouteux issu d'une argile rouge à silex, compacte à faible profondeur.
1330	AVAILLES-LIMOUZINE	86	0-5/7	LAg	NEOLUVISOL rédoxique sur arène granitique
1368	FONTAINE-CHALENDRAY	17	0-10	LAci	CALCISOL leptique, à charge moyenne à grossière de graviers et cailloux calcaires, issu de calcaire marneux
1374	PEYRILHAC	87	0-10	Ah	BRUNISOL DYSTRIQUE luvisque sur PALEOSOL sur micaschistes à dysmoder
1453	BUSSEROLLES	24	0-20	A	LUVISOL rédoxique à fonctionnement planosolique
1454	CHAMPAGNAC-LA-RIVIERE	87	0-8	LA(z)	BRUNISOL peu épais fortement anthropisé, à discontinuité anthropique, à faible drainage interne
1460	SAINT-SETIERS	19	00-15/25	Ah	RANKOSOL humifère cailloutique à hémimoder
1488	MOSNAC	17	0-25	LA	BRUNISOL limono-argilo-sableux à argilo-sableux issu d'une argile sableuse ferralitique
1532	ORIOLES	16	0-35/40	A	BRUNISOL avec un comportement planosolique

N° site RMQS	Commune	Département (n°)	Profondeur prélevée (cm)	Horizon prélevé	Nom du sol selon le Référentiel Pédologique
1543	MOUSTIER-VENTADOUR	19	0-15/20	A	BRUNISOL peu épais, issu de de micaschistes
1577	TOCANE-SAINT-APRE	24	00-5/6	Aca	RENDOSOL limoneux sur calcaire crayeo-marneux du Campanien
1583	CHAMEYRAT	19	0-23/30	A	BRUNISOL limono-sableux, à horizon redoxique de profondeur, sur PALEOSOL rubéfié
1610	CARCANS	33	0-25	A/E	ARENOSOL podzolisé, acide, à moder issu de sables des landes
1614	TIZAC-DE-LAPOUYADE	33	00-25	A/E	LUVISOL redoxique tronqué sur molasses du Fronsadais
1618	NEUVIC	24	0-30	Aca	RENDOSOL limono-argileux issu de calcaires crayo-argileux du Campanien
1620	MILHAC-D'AUBEROCHE	24	0-20	Ah	LUVISOL TRONQUE à horizon grossier, issu d'argiles à silex
1653	SAINT-AUBIN-DE-MEDOC	33	0-10/15	LAci	PODZOSOL OCRIQUE à MEUBLE à dysmoder, à horizon rédoxique et graveleux profond sur sables des landes
1741	SAINT-FELIX-DE-FONCAUDE	33	0-15	A	LUVISOL rédoxique issu de molasses de l'Agenais, à horizon BTg pachique
1744	LALANDUSSE	47	0-30	LE	LUVISOL rédoxique carbonaté argileux
1780	HOSTENS	33	0-20/25	Ah	PODZOSOL DURIQUE rédoxique à nappe profonde à mor
1782	ROAILLAN	33	0-10	A	BRUNISOL DYSTRIQUE rédoxique sableux à horizon redoxique profond à mésomull
1785	PUYMICLAN	47	0-33/36	LA	LUVISOL rédoxique sablo-limoneux profond
1825	SILLAS	33	0-10	LAh	PODZOSOL MEUBLE, rédoxique

N° site RMQS	Commune	Département (n°)	Profondeur prélevée (cm)	Horizon prélevé	Nom du sol selon le Référentiel Pédologique
1862	MIMIZAN	33	0-10	Js	ARENOSOL de dune à hémimoder
1865	TRENSACQ	40	0-25	LAh	PODZOSOL HUMIQUE à nappe profonde.
1867	CAPTIEUX	33	0-20	A	PODZOSOL PLACIQUE rédoxique à nappe à dysmoder
1956	TALLER	40	0-20	Ah	PODZOSOL HUMIQUE à hydromoder de profondeur, à nappe profonde
1963	CONDOM	32	05-22/27	LAca(g)z	CALCOSOL issu de molasse, saturé en saison, à horizon rédoxique, sur calcaire lacustre profond
2096	MESPLEDE	64	0-30	LA	BRUNISOL graveleux peu épais sur graves du Pliocène
2101	MONCLAR-SUR-LOSSE	32	00-10/15	A	BRUNISOL EUTRIQUE, colluvial, luviq, redoxique en profondeur.
2180	OLORON-SAINTE-MARIE	64	0-37	A	PEYROSOL cailloutique alluvial issu d'alluvions récentes du Gave d'Oloron

Annexe 3

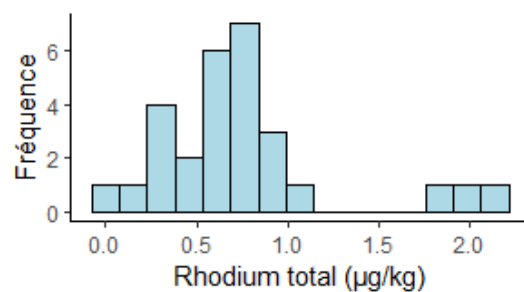
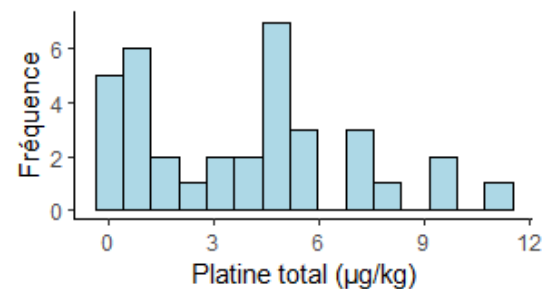
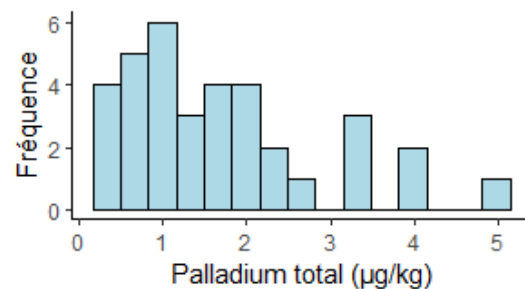
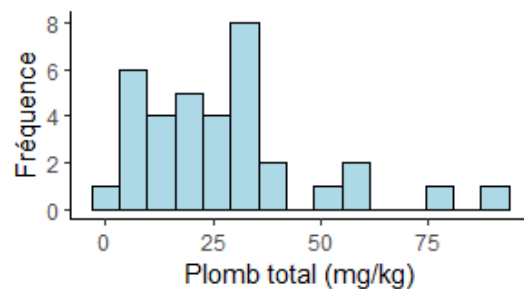
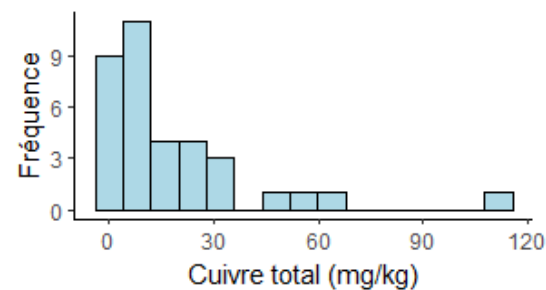
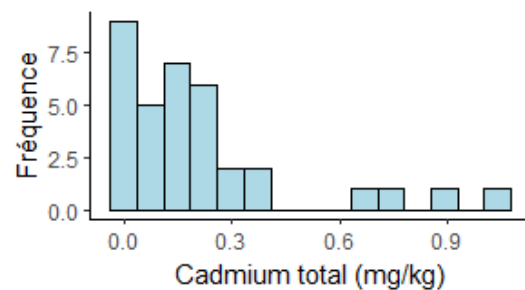
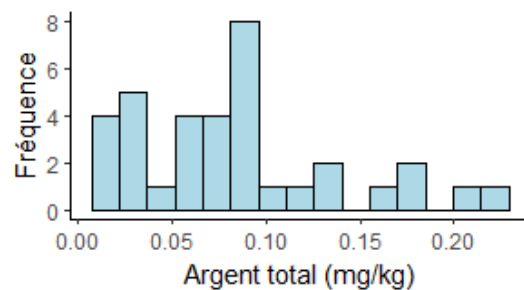
N°RMQS	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	Texture	Matière organique	Carbone	Azote total	C/N	pH eau	pH KCl	Calcaire total
-	%	%	%	%	%	-	%	%	‰				%
1203	12,4	37,3	27,5	11,7	11,1	LMS	2,5	1,45	1,4	10,4	5,1	nd	0
1244	40,8	42	13,8	1,9	1,5	AL	3,3	1,91	2,4	8	6,8	nd	0
1253	23	22,7	13,4	21,2	19,8	LSA	2,4	1,39	1,7	8,2	5,8	nd	0
1281	21,2	41,3	22,1	6,3	9,1	LAS	6,5	3,77	4,1	9,2	8,1	nd	22,6
1285	20,4	38,4	28,2	4,9	8,2	LA	2	1,16	1,6	7,3	7,1	nd	0
1330	11,9	14,2	17,7	14,3	41,8	SL	2,1	1,22	1,6	7,6	6	nd	0
1368	53,5	27	9,9	2,9	6,8	ALO	3,1	1,8	2,4	7,5	8,1	nd	24,8
1374	18,5	17,9	7,3	13,5	42,7	SA	7,5	4,35	2,9	15	4,2	3,8	0
1453	10,4	19,4	8,4	14,1	47,8	SL	3,2	1,86	1,6	11,6	5,4	nd	0
1454	14,7	20,4	10,8	25,6	28,4	LS	5,1	2,96	2,6	11,4	5,8	nd	0
1460	19,1	14,6	8,3	15,6	42,5	SA	11,6	6,73	4,3	15,6	3,9	3,6	0,1
1488	14,4	17,6	19,8	8,6	39,7	LS	1,4	0,81	0,9	9	6,9	nd	0
1532	4,1	19,4	11,5	8	57	SL	1,3	0,75	0,9	8,4	6,6	nd	0
1543	27,9	13,7	6,4	14,6	37,5	AS	10,3	5,97	5,3	11,3	5,5	nd	0
1577	17,6	22,8	15,8	34,1	9,7	LSA	5,5	3,19	3,2	10	8,1	nd	58,8
1583	24,6	15,2	10,3	26,8	23,3	LSA	4,3	2,49	2,5	10	5,9	nd	0
1610	0,6	0,6	1,3	1,7	95,9	S	0,4	0,23	0,1	23,2	4	3,7	0,4
1614	2,8	4,7	12,7	8,2	71,5	SL	1,5	0,87	0,9	9,7	5,5	nd	0
1618	30,1	1,7	19	23,4	25,7	AS	3,5	2,03	2,2	9,2	8,3	nd	75,5
1620	16,2	38,7	28,7	8,2	8,2	LMS	3	1,74	0,8	21,8	4,5	4	0,2
1653	9,4	4,3	4,2	12,8	69,4	S	1,9	1,1	0,5	22	4,2	3,6	0,2
1741	22,3	24,1	27,6	15,5	10,6	LAS	2,9	1,68	1,67	10,1	4,8	nd	0,2
1744	42,9	26,7	13,1	10	7,3	AL	2,3	1,33	1,7	7,8	8,2	nd	6,4
1780	7,3	3,1	0,4	13,9	75,3	S	2,3	1,33	0,4	33,4	3,9	3,1	0,2

N°RMQS	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	Texture	Matière organique	Carbone	Azote total	C/N	pH eau	pH KCl	Calcaire total
-	%	%	%	%	%	-	%	%	‰				%
1782	10	2,5	2,7	11,4	73,4	SA, S	1,6	0,93	0,9	10,3	5,6	5	0,2
1785	10,8	20,9	22,4	24,6	21,2	LS	1	0,58	0,6	9,7	6,1	nd	0,1
1825	6,9	2,1	2,6	6,4	82,1	S	5,2	3,02	1,2	25,1	4,1	3,5	0,4
1862	5,9	0,1	1,3	1,5	91,2	S	0,3	0,17	0,1	17,4	4,5	3,9	0,6
1865	9,2	6,7	1,5	13,9	68,7	S	4,2	2,44	1,3	18,7	4,3	3,8	0,5
1867	6,8	1,2	0,6	12,9	78,5	S	5,6	3,25	0,7	46,4	4	3,1	0
1956	7,9	8,9	1,7	20,4	61	S	18,5	10,73	3,7	29	4,2	3,2	0
1963	34,8	27,6	19,6	9,4	8,6	AL	3,4	1,97	2,2	9	8,1	nd	6,3
2096	26	29,2	15,7	16,7	12,4	LAS	5,5	3,19	2,7	11,8	5,4	nd	0
2101	38,9	32,2	11,7	11,4	5,8	AL	4	2,32	2,2	10,5	6,8	6,1	0,1
2180	20,9	30,8	12,3	14,4	21,7	LSA	4,4	2,55	2,6	9,8	6	nd	0,3

N°RMQS	Ca échangeable	Mg échangeable	K échangeable	Na échangeable	CEC	Taux saturation	Ag	Cd	Cu	Pb	Pd	Pt	Rh
-	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	még%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
1203	898	91	74	9	5,6	68,3	0,091	0,117	5,34	34,79	4,12	11,44	0,7
1244	5362	232	229	23	20,8	100	0,128	0,73	20,94	38,83	1,8	9,6	0,86
1253	1844	79	40	7	9	78,5	0,166	0,219	30,06	93,45	1,03	2,09	2,21
1281	13154	307	760	37	16	313,5	0,182	1,044	32,94	51,44	3,2	7,62	nd
1285	2314	103	238	13	10,2	91,1	0,202	0,356	111,81	77,12	3,44	9,5	nd
1330	1416	112	46	9	5,9	96,9	0,079	0,121	8,1	29,42	2,28	7,14	0,69
1368	11120	244	352	23	25,2	165,5	0,084	0,666	16,11	23,51	1,49	5,68	0,73
1374	35	115	170	39	8,4	12,8	0,086	0,042	6,74	23,73	0,38	4,98	nd
1453	747	97	62	19	8	41,1	0,077	0,161	17,62	31,63	0,82	4,5	0,93
1454	1902	200	122	18	13	62	0,132	0,188	21,77	38,94	1,32	4,21	1,1

N°RMQS	Ca échangeable	Mg échangeable	K échangeable	Na échangeable	CEC	Taux saturation	Ag	Cd	Cu	Pb	Pd	Pt	Rh
-	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	még%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
1460	91	37	84	12	3,2	21,5	0,094	0,122	4,47	30,12	0,2	1,02	0,92
1488	1542	110	138	10	5,3	119,9	0,093	0,219	18,44	17,56	4,05	4,52	0,5
1532	1095	189	56	11	3,3	150,8	0,089	0,193	33,02	23,18	4,85	7,28	0,58
1543	2013	368	1557	25	16,2	76,6	0,171	0,211	11,44	60,92	0,51	4,4	1,98
1577	11132	196	449	20	9,1	458,4	0,027	0,373	43,97	8,24	0,91	0,3	0,3
1583	1496	146	115	10	8,8	71,9	0,065	0,179	11,29	21,01	1,67	1,31	0,65
1610	37	10	4	8	27,3	0,7	0,015	0,006	0,47	3,68	0,98	0,44	0,07
1614	457	51	25	8	2,4	80,9	0,075	0,041	67,55	29,83	2,58	3,31	0,83
1618	10761	121	139	7	7,1	554,1	0,045	0,884	6,07	13,45	1,55	0,3	0,38
1620	123	31	35	18	11,2	6	0,057	0,062	4,02	20,83	1,4	4,15	0,62
1653	71	20	12	6	22,3	1,7	0,062	0,025	3,04	12,68	1,97	5,69	0,27
1741	1447	279	161	21	9,3	74,3	0,089	0,08	11,05	35,34	1,87	7,08	0,77
1744	11940	864	206	23	17,2	275,6	0,081	0,209	17,74	22,99	2,04	4,59	0,61
1780	20	15	11	8	4,9	3,5	0,015	0,011	0,35	3,41	0,57	0,75	nd
1782	874	91	50	8	102,4	3,6	0,031	0,027	2,16	9,01	0,8	0,84	nd
1785	1240	124	68	9	6,2	83,8	0,097	0,025	9,13	22,44	1,85	3,12	0,64
1825	473	88	1288	10	123,2	4	0,022	0,036	1,07	4,35	0,32	0,3	0,15
1862	48	17	12	10	94,2	0,3	0,016	0,004	0,2	3,96	0,51	0,3	nd
1865	40	14	121	9	6,3	7,5	0,029	0,056	3,19	15,64	1,06	1,11	0,4
1867	147	49	161	13	20,7	5,4	0,024	0,017	0,39	3,02	0,44	0,65	nd
1956	837	265	128	35	24,7	18,6	0,026	0,022	2,11	10,3	0,93	0,3	0,28
1963	13202	310	266	18	22	224	0,121	0,314	23,19	32,91	2,36	4,65	0,71
2096	1018	118	155	12	12	38	0,058	0,122	9,04	19,41	0,87	1,22	0,56
2101	4894	182	93	19	122,3	15,2	0,09	0,165	26,25	29,9	1,78	5,42	0,82
2180	1878	153	125	15	12,1	64	0,222	0,288	53,9	60,94	3,24	4,92	1,81

Annexe 4 :



Annexe 5 :

n° RMQS	Commune	Type culture	Assolement	Apport engrais minéraux	N	P	K	Apport organique d'origine animale	Traitement phytosanitaire	Apport boue d'épuration
1488	MOSNAC	Grandes cultures	Orge, maïs, tournesol, tabac	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non
1532	ORIOLES	Vignes	Ugni-blanc	oui	oui	oui	oui	non	oui	non
1203	FONTAINE-LE-COMTE	Prairie permanente	Prairie naturelle	non	non	non	non	non	non	non
1244	ROUILLE	Grandes cultures	Blé, colza	oui	oui	oui	non	oui	oui	non
1253	MORTROUX	Grandes cultures	Prairie artificiel	oui	oui	non	non	oui	non	non
1281	VERINES	Grandes cultures	Blé, pois , orge, colza, maïs	oui	oui	oui	oui	non	oui	non
1285	SAINT-MARTIN-LES-MELLE	Grandes cultures	Colza, blé, maïs tournesol	oui	oui	non	non	oui	oui	non
1330	AVAILLES-LIMOZINE	Grandes cultures	Prairie, Maïs	oui	oui	oui	oui	oui	non	non
1368	FONTAINE-CHALENDRAY	Grandes cultures	Blé colza tournesol	oui	oui	oui	oui	non	oui	non
1453	BUSSEROLLES	Grandes cultures	Maïs, blé tournesol	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non
1454	CHAMPAGNAC-LA-RIVIERE	Prairie permanente	Prairie naturelle	oui	oui	oui	oui	non	non	non
1543	MOUSTIER-VENTADOUR	Prairie permanente	Prairie naturelle	non	non	non	non	non	non	non
1577	TOCANE-SAINT-APRE	Prairie permanente	Prairie naturelle	oui	oui	oui	oui	oui	non	non

n° RMQS	Commune	Type culture	Assolement	Apport engrais minéraux	N	P	K	Apport organique d'origine animale	Traitement phytosanitaire	Apport boue d'épuration
1583	CHAMEYRAT	Prairie permanente	Prairie naturelle	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non
1614	TIZAC-DE-LAPOUYADE	Friche	Prairie naturelle	non	non	non	non	non	non	non
1618	NEUVIC	Prairie permanente	Prairie artificielle	oui	oui	oui	oui	non	oui	non
1744	LALANDUSSE	Grandes cultures	Blé, colza, tournesol, maïs	oui	oui	oui	oui	non	oui	non
1785	PUYMICLAN	Grandes cultures	Blé, tournesol	oui	oui	oui	oui	non	oui	non
1963	CONDOM	Grandes cultures	Blé, sorgho, tournesol	oui	oui	oui	oui	non	oui	non
2096	MESPLEDE	Grandes cultures	Blé, Maïs	oui	oui	non	non	non	oui	non
2180	OLORON-SAINTE-MARIE	Prairie permanente	Prairie artificielle	oui	oui	oui	oui	non	oui	non

Résumé :

Cette thèse a pour objectif d'évaluer la distribution spatiale et les origines d'éléments trace anciens et émergents dans les sols de Nouvelle-Aquitaine en se basant sur le Réseau de mesures de la qualité des sols (RMQS). En premier lieu, six éléments trace anciens ont été ciblés (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb), leur distribution spatiale a été estimée à partir des analyses de 356 échantillons issus de la première campagne RMQS. Les concentrations médianes régionales retrouvées sont proches des valeurs nationales. La comparaison entre les vibrisses régionales et nationales comme valeurs seuils d'anomalie a montré des concentrations régionales anormales. À l'aide de système d'information géographique et géostatistiques les origines des éléments trace étudiés dans les sols ont pu être identifiées. L'arsenic a des origines mixtes, géogène et anthropique, liées principalement aux activités minières. Cd, Cr et Ni sont principalement d'origine géogène à l'échelle régionale. Cu a une origine principalement anthropique de par son utilisation comme fongicide pour la viticulture. Pb a également des origines anthropiques liées aux activités minières, aux essences plombées et aux activités cynégétiques. Dans un second temps, 4 éléments émergents (Ag, Pd, Pt, Rh) ont été étudiés à partir de 35 échantillons de sol prélevés durant la deuxième campagne RMQS. Les concentrations retrouvées indiquent que ces sols sont faiblement contaminés par ces éléments. Les analyses statistiques montrent que, d'une part Ag, Pb, Rh et d'autre part Pd et Pt sont corrélés entre eux. L'analyse de la distribution spatiale, avec le croisement d'informations géographiques, géologiques, et agricoles, a montré que les émissions automobiles ne seraient pas une source majeure de PPGE dans les sols d'occupations forestières et agricoles. La distribution de Pd et Pt serait plutôt d'origine naturelle avec de possibles contributions anthropiques provenant de : i) la dispersion longue distance des PPGE par les particules en suspensions dans l'atmosphère ; ii) des intrants, notamment les fertilisants minéraux, pour les sols agricoles. L'origine de Ag et Rh serait principalement aussi d'origine naturelle et les valeurs les plus élevées viendraient de la proximité de gisements et exploitation minière de Ag et Pb.

Abstract :

The aim of this thesis is to assess the spatial distribution and origins of old and emerging trace elements in soils of the Nouvelle-Aquitaine region based on the French soil monitoring network (RMQS). Firstly, six old trace elements were targeted (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb), their spatial distribution was estimated from the analyses of 356 samples from the first RMQS campaign. The median regional concentrations found are close to the national values. The comparison between the regional and national whisker values as anomaly threshold values showed anomalous regional concentrations. With the help of geostatistics and geographical information systems, the origins of the trace elements studied in the soils could be identified. Arsenic has mixed geogenic and anthropogenic origins, mainly related to mining activities. Cd, Cr and Ni are mainly of geogenic origin on a regional scale. Cu has a mainly anthropogenic origin due to its use as a fungicide in viticulture. Pb also has anthropogenic origins related to mining activities, leaded gasoline and hunting activities. As a second step, 4 emerging elements (Ag, Pd, Pt, Rh) were studied from 35 soil samples collected during the second RMQS campaign. The concentrations found indicate that these soils are slightly contaminated by these elements. Statistical analyses show that, on the one hand Ag, Pb, Rh and on the other hand Pd and Pt are correlated. The analysis of the spatial distribution, with the cross-referencing of geographical, geological and agricultural information, showed that automobile emissions are not a major source of PPGE in forest and agricultural soils. Rather, the distribution of Pd and Pt would be of natural origin with possible anthropogenic contributions coming from: i) the long-distance dispersion of Pd and Pt by particles suspended in the atmosphere; ii) inputs, notably mineral fertilisers, for agricultural soils. The origin of Ag and Rh would also be mainly of natural origin and the highest values would come from the proximity of Ag and Pb deposits and mining.