



HAL
open science

Dynamique des éléments traces métalliques à l'interface ville-estuaire : métaux classiques et terres rares.

Antoine Lerat

► To cite this version:

Antoine Lerat. Dynamique des éléments traces métalliques à l'interface ville-estuaire : métaux classiques et terres rares.. Ecotoxicologie. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0005 . tel-03593401

HAL Id: tel-03593401

<https://theses.hal.science/tel-03593401v1>

Submitted on 2 Mar 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 PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET ENVIRONNEMENTS

SPÉCIALITÉ GÉOCHIMIE ET ÉCOTOXICOLOGIE

Par Antoine LERAT-HARDY

**DYNAMIQUE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES
À L'INTERFACE VILLE-ESTUAIRE :
MÉTAUX CLASSIQUES ET TERRES RARES**

Sous la direction de : Gérard BLANC
(co-directeur : Jörg SCHÄFER)
(co-directrice : Alexandra COYNEL)

Soutenue le 7 janvier 2021

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. BUDZINSKI Hélène
Mme. AYRAULT Sophie
Mme. LESPEL Gaétane
Mme. GROSOIS Cécile
Mme. DENAIX Laurence

Directeur de recherche CNRS
Directeur de recherche LSCE - Université Paris Saclay
Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour
Professeur Université de Tours
Directeur de recherche INRAE

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET ENVIRONNEMENTS

SPÉCIALITÉ GÉOCHIMIE ET ÉCOTOXICOLOGIE

Par Antoine LERAT-HARDY

**DYNAMIQUE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES
À L'INTERFACE VILLE-ESTUAIRE :
MÉTAUX CLASSIQUES ET TERRES RARES**

Sous la direction de : Gérard BLANC
(co-directeur : Jörg SCHÄFER)
(co-directrice : Alexandra COYNEL)

Soutenue le 7 janvier 2021

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. BUDZINSKI Hélène
Mme. AYRAULT Sophie
Mme. LESPEL Gaétane
Mme. GROSBOIS Cécile
Mme. DENAIX Laurence

Directeur de recherche CNRS
Directeur de recherche LSCE - Université Paris Saclay
Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour
Professeur Université de Tours
Directeur de recherche INRAE

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

**DYNAMIQUE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES
À L'INTERFACE VILLE-ESTUAIRE :
MÉTAUX CLASSIQUES ET TERRES RARES**

Antoine LERAT-HARDY

*« Le vrai courage, c'est au-
dedans de soi, de ne pas
céder, ne pas plier, ne pas
renoncer. Être le grain de
sable que les plus lourds
engins écrasant tout sur leur
passage ne réussissent pas à
briser. »*

Jean-Pierre Vernant

A ma famille,

A tous ceux que j'aime.

Remerciements

Voilà, il est temps de tourner une page importante de ma vie. Mais impossible de tourner cette page sans remercier celles et ceux qui ont été présents au cours de ces années. Sachez que ces pages ne refléteront jamais assez le bonheur que j'ai pu ressentir à vos côtés.

Dans un premier temps, je tiens à vous remercier, Gérard et Jörg, pour avoir été mes directeurs de thèse et pour vos conseils scientifiques. Je veux remercier l'ensemble des partenaires du projet REGARD pour leurs soutiens financier, technique... Je souhaite chaleureusement remercier Aude et les différents stagiaires qui ont travaillé sur ce projet de recherche pharaonique ! Je veux également remercier les membres du comité de sélection de l'École Doctorale Sciences et Environnements de l'Université de Bordeaux pour la confiance qu'ils ont placée en moi en m'attribuant l'une des très rares bourses MESR de l'année 2016. Enfin, je remercie l'ensemble de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs retours. Je souhaite vous remercier plus particulièrement Cécile et Laurence pour vos précieux conseils lors des différents comités de suivi de thèse.

J'ai toujours trouvé que les émotions, les sentiments ressentis au cours d'une thèse sont assez similaires à ceux que l'on éprouve lors d'un marathon. Avant la course, on s'entraîne durement pour avoir le droit d'être sur la ligne de départ. Les premiers kilomètres, on se rend compte que les jambes sont là et les doutes se dissipent. A la moitié, les douleurs apparaissent et inévitablement les doutes reviennent ... Le mental prend alors le relais avec des « *allez encore un petit kilomètre* » ou bien « *tu es trop avancé maintenant pour abandonner* ». Les derniers kilomètres sont les plus durs, un rien peut vous faire craquer, mais ce sont aussi les plus beaux car la ligne d'arrivée est visible. Enfin, on franchit cette fameuse ligne et l'euphorie prend le relais, la fatigue disparaît, les doutes ne sont plus que de mauvais rêves. La thèse est donc une aventure humaine incroyable, c'est un défi que l'on se lance à soi-même. Maintenant que le marathon est terminé depuis quelques semaines, je suis convaincu que l'analogie sportive n'est finalement pas la meilleure pour décrire cette aventure. En effet, il manque celles et ceux qui ont fait que cette aventure a été plus « simple ». La réalité est donc tout autre, la thèse c'est une longue traversée du désert, on quitte une ville verdoyante pour atteindre une ville encore plus belle mais la route entre les deux est ... infernale. Mais comme dans un vrai désert, il faut savoir trouver les oasis pour se reposer, se protéger, se motiver et repartir. Voici les oasis de cette thèse !

Alexandra, comme toujours, il m'est difficile de trouver les meilleurs mots pour exprimer toute la gratitude que j'ai envers toi. Je le dis et le dirai encore et toujours, rien de tout ça n'aurait été possible sans toi. Tu as vu quelque chose en moi il y a déjà 10 ans dont moi-même je ne soupçonnais

pas l'existence et surtout tu as su le cultiver par la confiance. J'ai de nombreux exemples en tête, mais l'un m'a particulièrement marqué. Peut-être te souviens-tu que lors de mon premier jour en première année de Master je suis venu dans ton bureau pour te demander un stage. Tu as bien évidemment accepté (Hello Taiwan 😊 !) mais tu as continué la discussion avec cette phrase : « *Antoine, si tu veux faire une thèse après le Master, il te faut au moins 14 de moyenne générale et être dans le haut du classement* ». Je peux te le dire maintenant, ce jour-là je suis sorti de ton bureau avec la boule au ventre, il me semblait impossible d'atteindre l'objectif que tu venais de me fixer. Pourtant, le soir même, cette phrase était devenue mon plus fidèle allié pour les deux années suivantes. Par cette simple phrase tu venais de placer ta confiance en moi. Ta confiance m'a toujours permis de faire plus que je ne pensais pouvoir, vouloir faire !

Bien évidemment comme directrice de thèse (et oui car c'est ce que tu étais réellement, quoi qu'en pense l'administration) tu m'as transmis le savoir de notre discipline, mais bien plus que le savoir tu m'as transmis une passion. Ma passion pour l'enseignement et la recherche vient en grande partie de toi. Pour un jeune chercheur c'est une chance incroyable et un sentiment génial de ne pas être empêché pour faire sa recherche (analyser des éléments non prévus ou bien ressortir des échantillons archéologiques) tout en étant constamment accompagné. La porte de ton bureau a toujours été ouverte aussi bien pour le travail que pour des sujets plus personnels. Je sais que tu aimes beaucoup la citation d'Oscar Wilde, « *Autant viser la lune, car même en cas d'échec on finit dans les étoiles* ». Alors Alex, merci infiniment de m'avoir permis de décrocher mon étoile. J'espère pouvoir continuer à travailler avec toi à l'avenir et pouvoir continuer à manger des sushis avec toi le midi 😊.

Comme j'ai mis à contribution la totalité de la famille Marache/Coynel sur la fin de ma thèse, il est évident pour moi, Antoine, que tu figures dans ces remerciements 😊. Alors que rien ne t'y obligeait tu m'as consacré du temps pour m'aider dans l'interprétation statistique de mes résultats. Ton aide m'a été très précieuse surtout que, comme le dit Alexandra, les maths, ce n'est pas ma plus grande qualité 😊. Je souhaite aussi profiter de ces quelques lignes pour te remercier de la confiance que tu m'as accordée, au cours de ces dernières années, en me confiant des services d'enseignement lorsque tu étais directeur de l'UF STE.

Cécile et Lionel, sans vous une grande partie de ce travail n'aurait pas été possible ! Des premières analyses en Terres Rares au développement d'une nouvelle méthodologie analytique pour ces mêmes éléments, vous avez assuré ! Au-delà de l'aspect scientifique, je vous suis reconnaissant pour votre bienveillance, votre patience, votre écoute et votre motivation, et ce, particulièrement au début de la thèse. *Cerise on the cake*, vous n'avez même pas eu besoin de disparaître sur la fin de la

thèse 😊. Allez maintenant que j'ai terminé, je vais rattraper mon retard sur le visionnage des films cultes ! Petite réplique de la cité de la peur qui traduit bien mon caractère, c'est cadeau :

« - *Ca va trancher chérie !*

-*Mais nan qu'est-ce que tu fais ? Il faut dire ça va couper chérie ! Pas ça va trancher.*

-*Ah bon ?*

-*Bah oui t'étais où pendant le film toi ?*

-*Ah mais nan parce que je fais ça a mi-temps moi ! Je ne suis pas un full time job. »*

Promis Cécile je ne testerai plus les terrains douteux avec le pied pour savoir si on peut avancer le camion. Lionel je te souhaite le meilleur dans ta nouvelle vie, j'espère que tu vas pouvoir profiter de ton nouvel environnement pour faire plein de voile et « *kenavo emberr* ».

Laureline, je suis heureux que tu aies pu assister aux derniers instants de ma vie de thésard. Je n'oublie pas que tu as été ma première encadrante de stage et tu as grandement participé à me transmettre le virus de la recherche. Je te remercie encore pour ta gentillesse et ta bienveillance 😊.

Finalement, ce qui comprennent le mieux l'enfer de la thèse c'est ceux qui l'ont déjà traversé et surtout ceux qui l'ont traversé avec vous. Les collègues/copains sont supers importants pour le moral. Ils sont là pour écouter vos plaintes, pour rigoler avec vous, vous soutenir, faire la fête avec vous (Brieuc et Eleanor je vous dois quelques réveils difficiles 😊) ... Alors Eleanor, Brieuc, Cassandra, Kelly, Calypso, Simon, Maëva, Damien ... simplement merci. J'ai bien évidemment une pensée plus particulière pour Léa, Audrey et Paul qui ont été mes nouveaux et derniers colocataires du bureau 114 dans les derniers mois de la thèse. C'était génial de retrouver de la vie dans le bureau. Les filles j'ai trouvé un surplus de motivation pour finir en même temps que vous, surtout que le TGV Léa ne s'arrête pas en gare 😊. Léa, ta présence en fin de thèse était juste parfaite ! Je suis disponible maintenant si tu as besoin d'aide pour tes projets post-thèse 😊. Audrey, les petits desserts du lundi midi sont des moments de paix dans ce monde de brutes, blague à part je te dois une qualif 😊. Paul, c'est toujours génial de parler avec toi et surtout de refaire notre monde, « *Eskerrik asko kamarada* » !

Clément, comme tu le sais la première fois où je t'ai rencontré je me suis dit : « *je ne pense pas pouvoir travailler avec lui* ». Presque cinq ans plus tard, je me suis bien trompé et je suis extrêmement heureux de m'être trompé 😊 ! Tu as été une personne essentielle pour ce travail de thèse (soutien technique, moral ...). Tu fais partie de mes amis proches. Tu es celui qui a toujours été disponible lorsque j'ai eu besoin de boire un verre pour décompresser, râler ou bien fêter un évènement ! Maintenant que tu as entamé à ton tour la longue marche dans le désert, je veux que tu saches que je serai présent pour te renvoyer l'ascenseur 😊 (même si je sais que tu n'as pas fait ça pour ça). Vu que

j'ai quelques vacances à rattraper, j'espère pouvoir venir vous voir rapidement en Corse, toi et Salomé 😊 !

Teba, bien plus qu'une colocataire de bureau tu es une véritable amie ! Tu as toujours été disponible pour aider lorsque le besoin s'en faisait sentir et pour écouter. Malgré la distance, tu as régulièrement demandé de mes nouvelles et tu m'as toujours envoyé des bonnes ondes avec des « *ne t'inquiète pas, tu avances, petit à petit* » 😊. Jusqu'aux derniers jours avant la thèse tu m'as envoyé ces précieux encouragements qui permettent de monter plus facilement sur le ring ! Je ne pouvais pas rêver mieux comme bureau que le 114 ! Je suis heureux que tu aies pu assister à la soutenance même si c'était à distance, j'espère pouvoir fêter ça rapidement avec toi.

Il est temps d'écrire le passage sur la plus gentille d'entre nous tous ! Mélina, je pense que mes remerciements ne seront jamais à la hauteur de ce que tu représentes pour moi. Comme tu le sais déjà, tu es pour moi un exemple de vie, tant sur le plan professionnel que personnel. Malgré la distance, tes deadlines, mes projets loufoques 😊, tu as toujours su trouver du temps pour te rendre pleinement disponible aussi bien pour discuter, rigoler, manger... Notre amitié est tellement importante pour moi ! Je suis vraiment reconnaissant de vous avoir comme amis toi et Sylvain 😊. Je suis heureux pour votre nouveau projet et j'ai vraiment hâte de le voir se concrétiser ; je suis disponible pour vous aider (bon ok, je ne suis clairement pas le bricoleur de l'année mais quand même 😊).

Frédérique et Mylène, j'ai beau le tourner dans tous les sens je sais que je ne vais pas trouver les mots justes pour exprimer ce que je vous dois ! Ouais, comme vous dites « *on lui a coupé le sifflet à Monsieur Lerat* » 😊. Vous avez été des phares dans la nuit pour que le bateau arrive à bon port. Au fur et à mesure que l'échéance approchait, vous avez pris le relais en m'allégeant des tâches chronophages. Vous avez su me guider en détectant parfaitement, à chaque fois, lorsque que je bloquais sur une bêtise, lorsque je devais accélérer le rythme ou bien me reposer ... Vous avez fait preuve d'une patience olympienne avec moi, et ce, même la veille de la soutenance avec la dernière répétition très très (trop) tardive 😊 ! Vous avez rendu possible l'impossible en organisant une soirée de thèse incroyable malgré le contexte ! Mais bien plus que tout le soutien que vous m'avez apporté pour la thèse, c'est votre présence dans la vie de tous les jours que je retiens ! Votre amitié et vos attentions sont précieuses pour moi ! Il y a tant d'exemples, mais je pense notamment à la soirée que vous avez improvisée lors de mon rendu de manuscrit, où celle le soir de mon anniversaire. Je suis toujours extrêmement heureux de pouvoir partager des moments avec vous (soirées sushis, soirées film, nouvel an ...) et j'ai tellement hâte de découvrir les prochains. Vous voyez, je ne vous ai pas menti, je n'ai pas les mots justes pour exprimer l'importance de notre amitié mais finalement le plus important c'est de la vivre ! Un incommensurable merci !

Il y a bien sur les copains fidèles de toujours, Bertille, Julie, Suzie, Alisson, Jimmy, Jean-François, Thomas, Rémy et Yoann. Je pense que vous sous-estimez l'importance que vous avez eu dans ce travail. Je dois vous remercier pour tellement de choses, je vais donc en sélectionner quelques-unes mais c'est une liste non exhaustive 😊. Alors un grand merci pour votre écoute, vos conseils, nos soirées, nos voyages, et surtout pour votre patience car j'ai clairement disparu des radars ces derniers mois ... Merci infiniment d'être présents dans ma vie !

Il y a des gens qui croient en vous dès le premier jour et sans la moindre réserve. Stéphanie, je suis extrêmement reconnaissant pour ton soutien technique (je dois te rendre quelques ouvrages 😊) et en tant qu'amie tout au long de mes études. Je suis sincèrement heureux que tu es pu assister à la thèse tu fais partie de ces personnes dont l'absence, à cause de ce virus, m'aurait semblée extrêmement injuste. Je te souhaite plein de succès pour ton nouveau projet professionnel même si je n'ai aucun doute sur le fait qu'il va cartonner.

Enfin, je veux remercier ma famille pour le soutien absolu et sans faille que j'ai toujours reçu même dans les moments les plus durs. Mes grands-parents Nicole et Roger ; ma tante et mes oncles Sylvie, Jean-Michel, Bernard ; ma cousine et mon cousin Astrid et Pierre ; et surtout mes parents. Maman, Papa, la vie n'a pas toujours été tendre pour nous mais malgré ça vous avez toujours été là pour moi. Vous m'avez toujours soutenu dans mes choix de vie malgré la crainte que certains ont pu vous procurer. Vous m'avez transmis tellement de choses que je ne pourrai toutes les lister, mais l'une d'entre-elles est la persévérance ! Vous m'avez appris à tomber pour mieux me relever. L'achèvement de ce travail est aussi votre réussite. Vous faites partie des rares personnes à avoir lu ce manuscrit en entier et plusieurs fois ! L'homme que je suis aujourd'hui existe grâce à vous. J'ai une pensée émue pour mes grands-parents Françoise et Serge qui n'ont pu assister physiquement à cette soutenance mais leur présence dans mon cœur est éternelle.

Paradoxalement, je prends toujours plaisir à lire les remerciements des autres car ils traduisent très simplement les sentiments, les émotions d'une personne au cours de son travail de thèse, mais l'écriture de ces pages est toujours l'étape la plus difficile du manuscrit selon moi. Au bout de 4 années au sein d'un laboratoire, il est difficile de trouver les mots justes, de retranscrire certaines émotions que l'on a pu ressentir ou plus simplement de n'oublier personne ... Je dois très certainement oublier des personnes et je tiens à m'en excuser. Alors très simplement pour terminer :

Merci !
Antoine LERAT-HARDY

Résumé

Titre : Dynamique des Éléments Traces Métalliques à l'interface ville-estuaire : métaux classiques et Terres Rares

La lutte contre les micropolluants métalliques urbains représente un enjeu véritablement majeur et complexe, en particulier dans les zones côtières, du fait d'une urbanisation croissante et de l'émission de formes émergentes de contaminants métalliques comme les Terres Rares. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet REGARD et vise à comprendre la dynamique des ETM classiques et des Terres Rares dans la Jalle, principale rivière urbaine drainant l'agglomération bordelaise, et à évaluer son influence sur l'estuaire de la Gironde, après avoir caractérisé deux sources urbaines majeures : les eaux usées domestiques et les eaux pluviales drainant la rocade bordelaise. Du fait, de son utilisation comme agent de contraste pour les IRM et de son faible abattement dans les STEU, le gadolinium (Gd) est un excellent traceur de la source urbaine domestique/hospitalière dans la Jalle. Avec des rejets estimés à 27 kg.an^{-1} ($23 \text{ mg.hab}^{-1}.\text{an}^{-1}$) de Gd_{anth} dissous, la Métropole de Bordeaux contribue à près de 25% de Gd exporté par la Garonne dans l'estuaire de la Gironde. Ces flux ont probablement évolué comme ceux de la Garonne en amont de Bordeaux qui ont doublé au cours des deux dernières décennies (2003 : 32 kg.an^{-1} ; 2017: 75 kg.an^{-1}) du fait de la multiplication des IRM sur le bassin. L'analyse à haute fréquence d'un événement orageux estival a démontré que les eaux pluviales pouvaient contribuer entre 5% (Sr) et 40% (Cu) pour les ETM dissous et 30% (As) et 88% (Cu) pour les ETM particuliers aux flux exportés par la Jalle. Les premières quarante minutes de cet événement ont nécessité d'être caractérisées avec précision du fait d'un effet « first flush » qui a lessivé les poussières de route et évacué vers le milieu naturel 65% du flux de MES (et d'ETM associés) en 17% du temps. Si les flux de Cu et Zn provenant du collecteur de la rocade ont une contribution significative pour la Jalle, ils ne sont pas de bons traceurs de la source autoroutière en raison de leurs usages ubiquistes. Bien que les anomalies restent encore faibles, le cérium pourrait devenir un futur bon traceur de cette source avec la généralisation des convertisseurs catalytiques. A l'échelle annuelle, la qualité des eaux de la Jalle apparaît majoritairement contrôlée par des sources naturelles, en particulier le lessivage de podzols localisés en amont, permettant d'expliquer à eux seuls les flux annuels en Al_d (96%) et en REE dissoutes (96%-99%) transitant à l'exutoire de la Jalle. La source domestique, via les rejets de la STEU, apparaît comme une source de pollution chronique pour la Jalle pour plusieurs ETM dissous (e.g. Ni_d , Sn_d , Cu_d , Ag_d et Gd_d) avec une importance accrue en étiage du fait d'une moindre dilution. A l'inverse, la source autoroutière influence la Jalle de manière plus ponctuelle avec des apports en Cu, Zn et Sb dissous et particuliers lors d'événements pluviaux. En raison de l'augmentation de la population et de l'urbanisation croissante, il apparaît nécessaire de poursuivre des travaux sur le cycle des ETM dans les grandes métropoles estuariennes afin de réduire leur dispersion d'améliorer la qualité des écosystèmes récepteurs et pour développer des techniques de récupération et recyclage des ETM, face à des difficultés d'approvisionnement.

Mots Clés : Terres Rares, ETM, Zone urbaine, Rivière, ICP-MS, TQ-ICP-MS

Abstract

Title: Dynamics of Trace Metals at the City-Estuary Interface: Classical Trace Metals and Rare Earth Elements

Control of urban pollutants is a major issue, especially in coastal areas, in a context of rapidly growing urbanization and the emission of emerging potentially highly toxic contaminants, such as Rare Earth Elements (REEs). This study is a part of the REGARD project and aims at understanding the dynamics of “conventional” trace metals (TMs) and REEs in the Jalle River, the main urban hydrosystem draining the Bordeaux Metropole and to assess its influence on the Garonne section of the Gironde estuary after having characterized two major urban sources: domestic wastewater and stormwater runoff draining the Bordeaux Highway. Due to its use as a contrast agent for MRIs and its low removal in WWTPs, gadolinium (Gd) is an excellent tracer of the domestic/hospital urban source in the Jalle River. With an annual flux estimated at 27 kg.yr⁻¹ (23 mg.hab⁻¹.yr⁻¹) of dissolved Gd_{anthr} in the Garonne River, the Bordeaux Metropole contributes nearly 25% of the Gd in the main branch of the Gironde Estuary. This flux have probably evolved like those of the Garonne at its outlet (before Bordeaux Metropole) which have doubled over the past two decades (2003: 32 kg.yr⁻¹; 2017: 75 kg.yr⁻¹) due to the increase in MRIs on the Garonne watershed. The high temporal analysis of a major summer rainstorm showed that the relative contributions of the daily TM fluxes of the Jalle River ranged from: 5%(Sr) - 40%(Cu) for dissolved phases and 30% (As) – 88% (Cu) for particulate phases. The first forty minutes of the event (<17% of time) accounted for 65% of the SPM flux (and associated particulate TMs) exported by the stormwater runoff because of the first-flush of road dust. If Cu and Zn fluxes had significant contribution for the Jalle River, they are not good tracers of traffic-related source because of their ubiquitous uses. Although cerium anomalies are still weak, it should be a future good tracer with higher traffic density and technological development in catalytic converters. Using a 2-year monitoring along the Jalle continuum, this study demonstrated the upstream watershed strongly influences the geochemical composition of the Jalle River for many majors and TMs (e.g. Al, Fe, REEs) and that it contributes the bulk of dissolved TM fluxes (Al: 96%; REEs: 96 - 99%). The domestic source, via the WWTP loads, continuously affects the quality of the Jalle River by significantly increasing dissolved Ni, Sn, Cu, Ag and Gd concentrations, mainly during low water conditions due to lower dilution by the upstream Jalle River. Conversely, the traffic-related (highway) source influences the Jalle River only more intermittently with regard to dissolved and particulate Cu, Zn, Sb during major summer rainstorm. Finally, further works on geochemical cycles of TMs at the urban-estuarine interfaces will be essential to reduce dispersion of TMs in urban systems in order to limit impacts on natural environmental systems, and to develop methods for the recovery and recycling of technology-critical elements.

Keywords: Rare Earth Elements, TMs, Urban area, River, ICP-MS, TQ-ICP-MS

Table des matières

Introduction générale.....	1
Première Partie :.....	9
Synthèse bibliographique de l'étude.....	9
Chapitre 1. Les généralités sur les Éléments Traces Métalliques.....	11
1.1 Introduction	12
1.2 Cycles géochimiques des métaux	15
1.2.1 La partition des métaux dans les milieux aquatiques	16
1.2.2 La spéciation et la mobilité des métaux dans les environnements aquatiques .	17
1.2.3 Toxicité des ETM et normes environnementales.....	19
1.3 Présentation générale des Terres Rares	20
1.3.1 Les Terres Rares dans le tableau périodique des éléments	20
1.3.2 Les minéraux et gisements de Terres Rares.....	21
1.3.3 L'économie des Terres Rares.....	23
1.3.4 Les usages des Terres Rares	24
1.4 Spéciation et mobilité des Terres Rares.....	25
1.4.1 La spéciation des Terres Rares dans les environnements aquatiques	25
1.4.2 La spéciation et la mobilité des Terres Rares dans les environnements aquatiques	26
1.5 Matériaux de référence utilisés pour l'étude des Terres Rares.....	28
1.6 Notion d'enrichissement, d'appauvrissement et d'anomalie des spectres en Terres Rares	31
1.6.1 Exemples d'anomalies : le cérium, l'euprium et le gadolinium.....	32
1.7 Toxicité des Terres Rares	36
Chapitre 2. Les Éléments Traces Métalliques issus des sources urbaines.....	38
2.1 Introduction	39
2.2 Apports en éléments traces métalliques via les eaux usées.....	40
2.2.1 Les éléments traces métalliques dans les eaux usées hospitalières	40
2.2.2 Cas d'étude du Centre Hospitalier Universitaire de Rouen.....	43
2.2.3 Les stations de traitement des eaux usées – réceptacles des eaux usées	45

2.2.4	Les eaux usées et les eaux traitées des stations de traitement des eaux usées (STEU), cas d'étude des STEU françaises	47
2.2.5	Bilan de masse des ETM rejetés par les stations de traitement des eaux usées sur les environnements aquatiques.....	50
2.3	Apports en éléments traces métalliques via les eaux de ruissellement	51
2.3.1	Généralités sur les émissions dues au trafic routier	51
2.3.2	Les éléments traces métalliques dans les eaux de ruissellement	52
2.3.3	Influence de Bordeaux Métropole sur la contamination métallique du système fluvio-estuarien de la Garonne-Gironde	58
	Seconde Partie :.....	61
	Matériels et Méthodes.....	61
	Chapitre 3. Matériels et Méthodes	63
3.1	Présentation des sites d'études et stratégies d'échantillonnage	64
3.1.1	Présentation de Bordeaux Métropole.....	64
3.1.2	Présentation du Centre Hospitalier Universitaire Pellegrin et de son réseau d'assainissement.....	65
3.1.3	Présentation du collecteur des eaux de ruissellement de la partie Nord de la rocade bordelaise – site de Bois Gramond	67
3.1.4	Présentation de la Jalle	69
3.1.5	Présentation de la Garonne	72
3.2	Débits, paramètres physico-chimiques et préparation des échantillons.....	73
3.3	Méthodes analytiques	77
3.3.1	Principe de la spectrométrie de masse à plasma couplé induit (ICP-MS)	77
3.3.2	Principe de la spectrométrie de masse à plasma couplé induit en triple quadripôle (TQ-ICP-MS).....	78
3.3.3	Méthode de quantification	80
3.4	Traitement post-analytique des Terres Rares.....	81
3.5	Contrôle qualité et performance analytique	82
3.5.1	Limites de détection des analyseurs	82
3.5.2	Blancs de laboratoire	82
3.5.3	Blancs d'attaque.....	87
3.5.4	Justesse et précision.....	88
	Troisième Partie :.....	94
	Présentation générale de la base de données et des principaux résultats	94

Chapitre 4. Présentation des données de la thèse acquises dans le cadre du projet REGARD

96

4.1	Introduction	97
4.2	Résultats généraux obtenus sur la Jalle	97
4.2.1	Paramètres physico-chimiques sur la Jalle	97
4.2.2	Résultats généraux obtenus pour les campagnes temporelles.....	101
4.2.3	Résultats généraux obtenus pour les campagnes spatio-temporelles.....	107
4.3	Résultats généraux obtenus pour les différentes sources urbaines	119
4.3.1	Caractérisation géochimique des eaux usées du Centre Hospitalier Universitaire de Pellegrin (résolution spatiale et temporelle) et sur le continuum du Peugue	119
4.3.2	Caractérisation géochimique des eaux entrantes et sortantes de la station de traitement des eaux usées de Cantinolle.....	134
4.3.3	Caractérisation géochimique des eaux du collecteur Nord de la rocade bordelaise (NBH).....	140
	Quatrième Partie :	157
	Discussion	157

Chapitre 5. 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

158

5.1	Introduction	161
5.2	Materials and Methods.....	162
5.2.1	Presentation of the study sites and the sampling strategy	162
5.2.2	Treatment and analysis of the samples.....	165
5.2.3	Estimation of the REE fluxes.....	165
5.3	Results.....	166
5.3.1	Analyses of the discharges and REE concentration and fluxes in the Garonne River	166
5.3.2	REE concentrations and fluxes in the Bordeaux conurbation	172
5.4	Discussion	173
5.5	Conclusion.....	179

Chapitre 6. Impacts of highway runoff on metal contamination including Rare Earth Elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France)

6.1	Introduction	194
-----	--------------------	-----

6.2	Materials and Methods.....	195
6.2.1	Presentation of the study sites and the sampling strategy	195
6.2.2	Water discharge, SPM concentrations, physical and chemical parameters.....	197
6.2.3	Sample treatment and analysis	198
6.2.4	Evaluation of Rare Earth Element anomalies	200
6.2.5	Estimation of trace metal and REE fluxes.....	200
6.2.6	Data treatment.....	201
6.3	Results.....	201
6.3.1	Water discharge, SPM concentrations, physical and chemical parameters.....	201
6.3.2	Metal concentrations at the Northern Bordeaux Highway (NBH) collector site 205	
6.3.3	Metal concentrations in the Jalle River (JR site).....	208
6.4	Discussion	209
6.4.1	Impact of rainy events on SPM and trace metals transport at the NBH collector site 209	
6.4.2	Impact of rainy events on SPM and trace metals transport in Jalle River	212
6.4.2.1	Period 1: Basic discharge signature in low water condition.....	214
6.4.2.2	Period 2: Signals from trace metals associated with motor vehicle traffic	214
6.4.2.3	Period 3: Signals from trace metals associated with the upstream watershed and/or WWTP	215
6.4.2.4	Period 4: Influence of the upstream watershed	217
6.4.3	Metal contribution by highway runoff water and importance of the first flush 217	
6.4.4	Conception of a highway runoff water treatment plant	219
6.5	Conclusion.....	220
	Chapitre 7. Sources and dynamics of trace metals in an urban river under geogenic and anthropogenic influences: the Jalle River (Bordeaux Metropole, France).	231
7.1	Introduction	234
7.2	Materials and methods.....	235
7.2.1	Presentation of the Jalle River catchment area	235
7.2.2	Presentation of the sampling campaigns	236
7.2.3	Measurement of water discharge and physicochemical parameters of the Jalle River 238	
7.2.4	Sample analyses and preparation	238

7.2.5	Determination of REE spectra and quantification of anthropogenic anomalies	239
7.2.6	Dissolved and particulate TM flux estimates	240
7.2.7	Statistical processing of TM concentrations in the Jalle	241
7.3	Results.....	242
7.3.1	Temporal variation in water discharges along the Jalle continuum.....	242
7.3.2	Change in physico-chemical parameters on the Jalle	244
7.3.3	Spatio-temporal variations in dissolved concentrations on the Jalle continuum	246
7.3.3.1	Temporal variations at the outlet of the Jalle River	246
7.3.3.2	Spatial variations on the Jalle continuum	248
7.3.4	Spatio-temporal variations in particulate TM concentrations on the Jalle	252
continuum		
7.3.4.1	Temporal variations at the outlet of the Jalle River	252
7.3.4.2	Spatial variation on the Jalle continuum	255
7.3.5	Partition of TMs in the Jalle River in accordance with hydrological conditions	256
7.3.6	Characterization of anthropogenic loads	259
7.3.6.1	Wastewater treatment plant – WWTP.....	259
7.3.6.2	Stormwater collector draining the Northern part of Bordeaux Highway	
(NBH)		260
7.4	Discussion	261
7.4.1	Weak influence of the particulate fraction on water quality and TM partition	261
7.4.2	Signature, dynamics and contribution of the upstream part of the catchment	
area for dissolved phase TMs		263
7.4.3	Sources and physicochemical processes along the continuum of the Jalle River	265
7.4.4	Signature and contribution of anthropogenic sources of dissolved TMs.....	266
7.4.5	The Jalle River : a representative hydrosystem that is extrapolable to other	
French Rivers?.....		270
7.5	Conclusion and perspectives.....	274
	Conclusion générale	285
	Perspectives.....	294
	Références	298
	Productions scientifiques	316
	Annexes	320

Liste des figures

Fig. I : Schéma théorique de l'évolution du nombre et de la quantité de métaux utilisés par l'Homme au cours du temps (d'après Achzet et al., 2011).....	3
Fig. II : Schéma conceptuel montrant les infrastructures (et donc les différentes sources) de la zone urbaine de Bordeaux et la localisation des rejets de ces infrastructures sur la Jalle.	5
Fig. 1-1 :Tableau périodique des éléments (d'après IUPAC, 1971).	12
Fig. 1-2 : Concentrations en ETM dans la croûte continentale supérieure (d'après Rudnick and Gao, 2003).	13
Fig. 1-3 : Carte des réserves géologiques connues pour quelques métaux économiquement importants (d'après Achzet et al., 2011).	14
Fig. 1-4 : Moyennes mondiales des concentrations métalliques pour la fraction dissoute (histogramme bleu) et pour les matières en suspension (histogramme orange) dans les fleuves (d'après Gaillardet et al., 1999; Gaillardet et al., 2003; Viers et al., 2009).	16
Fig. 1-5 : Distribution des différents composés inorganiques et organiques en fonction de leurs tailles dans un environnement aquatique (d'après Buffle and van Leeuwen, 1992).	17
Fig. 1-6 : Solubilité des métaux en relation avec la charge ionique et le rayon ionique (d'après Goldschmidt, 1937).	18
Fig. 1-7 : Histogramme des rapports des concentrations dissoutes des métaux des rivières sur celles de la croûte continentale supérieure (d'après Gaillardet et al., 2003).....	19
Fig. 1-8 : Zoom sur les Terres Rares dans le tableau périodique des éléments (d'après IUPAC, 1971).....	21
Fig. 1-9 : Photographies des deux principaux minéraux exploités pour l'extraction des Terres Rares : la monazite (à gauche - Lavinsky, 2010b) et la bastnäsité (à droite - Lavinsky, 2010a).....	21
Fig. 1-10 : Concentration des Terres Rares dans la croûte continentale supérieure (d'après Rudnick and Gao, 2003).....	22
Fig. 1-11 : Répartition des ressources en Terres Rares dans le monde (à gauche – d'après (BRGM, 2017). Répartition de la production minière mondiale de Terres Rares en 2014 (à droite - d'après (BRGM, 2017).	23
Fig. 1-12 : Evolution du prix de l'euporium (en bleu), du terbium (en orange) et du dysprosium (en vert) (d'après BRGM, 2017).....	24
Fig. 1-13 : Présentation des différents usages nécessitant des terre rares (d'après BRGM, 2017).	25

Fig. 1-14 : Relation négative entre les concentrations dissoutes en Terres Rares et le pH pour différents fleuves (d'après Xu and Han, 2009).	27
Fig. 1-15 : Relation positive entre les concentrations dissoutes en Terres Rares (e.g. La, ng.L ⁻¹) et les concentrations en COD pour la rivière Xijiang en Chine (d'après Xu and Han, 2009).	28
Fig. 1-16 : Spectres de Terres Rares des différents matériaux utilisés pour normaliser (d'après Bau et al., 2018).	29
Fig. 1-17 : Graphiques théoriques : i) d'un spectre plat de Terres Rares (REE) normalisé par l'EUS; ii) d'un spectre présentant un enrichissement relatif en Terres Rares lourdes ; et iii) d'un spectre présentant un appauvrissement relatif en Terres Rares lourdes.	31
Fig. 1-18 : Spectre théorique de Terres Rares (REE) normalisé par l'EUS avec mise en évidence d'une anomalie positive en gadolinium (Gd).	32
Fig. 1-19 : Diagramme de Pourbaix pour le système Ce-O-H (d'après Takeno, 2005).	33
Fig. 1-20 : Spectres de Terres Rares (REE), normalisés par les valeurs des chondrites, pour les basaltes et les anorthosites de la Lune (Warren and Taylor, 2014).	34
Fig. 1-21 : a) Spectres de Terres Rares, normalisés par le PAAS, pour des échantillons dissous (<0.2 µm) avec des anomalies en gadolinium (Gd) de trois rivières allemandes : la Havel, la Spree et la Wupper (d'après Bau and Dulski (1996). b) Spectres de Terres Rares, normalisés par le PAAS, pour des échantillons dissous (<0.2 µm) de l'eau du robinet de Berlin (T-BS) et de l'effluent d'une station de traitement des eaux usées de Berlin (CP-RB) avec des anomalies en gadolinium (Gd - Bau and Dulski (1996).	36
Fig. 1-22 : IRM d'une patiente après la première injection (A) et après la cinquième injection trois ans plus tard (B) d'une solution de gadolinium comme agent de contraste. Les flèches pointent des zones d'accumulation (en blanc) qui étaient indétectables lors du premier examen (d'après Ramalho et al., 2016).	37
Fig. 2-1 : Evolution temporelle, et projection, de la part de population vivant dans des aires urbaines dans le monde et pour six zones géographiques distinctes (United Nations, 2014).	39
Fig. 2-2 : Concentrations (µg.L ⁻¹) en Ag (a) et en Pt (b) dans l'eau du robinet et dans les différentes eaux usées durant la période d'étude (d'après Goullé et al., 2011).	43
Fig. 2-3 : Evolution journalière des concentrations en Ag (µg.L ⁻¹) dans les eaux usées durant un mois (d'après Goullé et al., 2011).	44
Fig. 2-4 : Concentrations (µg.L ⁻¹) en Gd dans l'eau du robinet et dans les différentes eaux usées durant la période d'étude (d'après Goullé et al., 2011).	45
Fig. 2-5 : Schéma conceptuel du fonctionnement d'une station de traitement des eaux usées (d'après Deycard, 2015).	46

Fig. 2-6 : Taux d'abattelements de Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu et Zn particulaire pour les deux principales STEU de Bordeaux Métropole (d'après Deycard et al., 2014).	49
Fig. 2-7 : Taux d'abattelements de Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu et Zn dissous pour les deux principales STEU de Bordeaux Métropole (d'après Deycard et al., 2014).	50
Fig. 2-8 : Schéma du potentiel risque de contamination (Risk index) pour différentes typologies de routes (d'après Trujillo-González et al., 2016).....	52
Fig. 2-9 : Evolution des concentrations moyennes (gris clair) et médianes (gris foncé) en Pb dans les eaux de ruissellement depuis les années 1970 (d'après Huber et al., 2016).	54
Fig. 2-10 : Evolution des concentrations moyennes (gris clair) et médianes (gris foncé) en Zn dans les eaux de ruissellement depuis les années 1970 (d'après Huber et al., 2016).	55
Fig. 2-11 : Concentrations en Pt particulaire dans les deux premiers centimètres des sols à différentes distances de la route (d'après Cubelic et al., 1997).	57
Fig. 2-12 : Contribution journalière des 6 STEU de Bordeaux Métropole par rapport à la Garonne amont en condition d'étiage (d'après Deycard, 2015).	59
Fig. 3-1 : A) Carte de l'occupation des sols de Bordeaux Métropole (CLC, 2018). Les teintes de rouge à violet représentent le tissu urbain, les teintes de jaune à orange schématisent les terres agricoles et les teintes de vert représentent les forêts. B) Carte des principales sources potentielles en ETM sur Bordeaux Métropole (Rocade, Hôpitaux et STEU) et des rivières qui traversent l'agglomération (la Garonne, la Jalle, le Peugue et l'Eau Bourde).	65
Fig. 3-2 : Localisation des différents sites d'échantillonnages sur le Peugue (étoiles rouges), au CHU-Pellegrin (étoiles rouges) et à la STEU Louis Fargue.....	67
Fig. 3-3 : Localisation du NBH et de son rejet sur la Jalle (étoile rouge - ~5 km).....	69
Fig. 3-4 : Présentation du réseau hydrographique de la Jalle. Les étoiles rouges correspondent aux sites d'échantillonnage. Les points verts correspondent aux rejets anthropiques dans la Jalle. La zone hachurée situe la réserve naturelle des Marais de Bruges. Le site d'échantillonnage MN Jal 15 correspond à l'emplacement choisi pour le suivi hydrogéochimique temporel.	71
Fig. 3-5 : A) Positionnement dans le temps des campagnes d'échantillonnages du suivi hydrogéochimique temporel sur la Jalle au site MN Jal 15. B) Positionnement dans le temps des campagnes d'échantillonnages du suivi hydrogéochimique spatial sur la Jalle aux 5 sites étudiés.....	71
Fig. 3-6 : A) Localisation des principales aires urbaines sur les bassins versants de la Garonne et du Lot (cercles verts). Le site d'échantillonnage de La Réole est matérialisé par le triangle rouge. B) Carte de l'occupation des sols des bassins versants de la Garonne et du Lot (CLC, 2018). Les teintes de rouge à violet représentent le tissu urbain, les teintes de jaune à orange schématisent les terres agricoles et les teintes de vert représentent les forêts.	73

Fig. 3-7 : Protocole opératoire pour la préparation des échantillons dissous, totaux et particulaires avant analyse.	76
Fig. 3-8 : Principe de l'ICP-MS simple quadripôle (Košler and Sylvester, 2003, modifié).	78
Fig. 3-9 : Photos d'un des deux ICP-MS de la marque Thermo Scientific® (X-SERIES 2 ICP-MS). 78	
Fig. 3-10 : Photos du Triple Quadripôle ICP-MS de la marque Thermo Scientific® (iCAP TQ-ICP-MS).....	79
Fig. 3-11 : Principe du TQ-ICP-MS avec le mode O ₂ comme gaz de réaction. Exemple de fonctionnement pour l'ion ¹⁴⁰ Ce+ (Agilent, 2015, modifié).....	80
Fig. 3-12 : Capacité de formation d'oxyde pour chaque Terres Rares (%). L'euprium et l'ytterbium ne présentent qu'une très faible capacité d'oxydation (Daus, 2017, modifié).....	80
Fig. 3-13 : Concentrations en Zn, Sn, Pb et Th pour les tubes 14 mL (n = 5), les seringues (n = 6) et les filtres en acétates de cellulose (n = 5). Les traits rouges indiquent les limites de détection des analyseurs. Les traits noirs indiquent les concentrations minimales obtenues dans le cadre de ces travaux. Les différents fonds de couleurs mettent en avant les concentrations obtenues pour les trois rinçages des seringues et des filtres en acétates de cellulose.....	85
Fig. 3-14 : Concentrations en La, Ce, Nd et Sm pour les tubes 14 mL (n = 5), les seringues (n = 6) et les filtres en acétates de cellulose (n = 5). Les traits rouges indiquent les limites de détection des analyseurs. Les traits noirs indiquent les concentrations minimales obtenues dans le cadre de ces travaux. Les différents fonds de couleurs mettent en avant les concentrations obtenues pour les trois rinçages des seringues et des filtres en acétates de cellulose.....	86
Fig. 3-15 : Concentrations en ETM mesurées et certifiées pour le matériau de référence certifié NRC SLRS-6. Les concentrations en Ag, Sn et Th ne sont pas présentées car non certifiées.....	89
Fig. 3-16 : Concentrations en REE mesurées et certifiées pour le matériau de référence certifié NRC SLRS-6.....	89
Fig. 3-17 : Concentrations en ETM mesurées et certifiées pour les matériaux de référence certifiés BCR 667, NIST 8704 et NIST 1646a. Les concentrations en Sr, Mo, Ag et Sn ne sont pas présentées car non certifiées.	90
Fig. 3-18 : Concentrations en REE mesurées et certifiées pour le matériau de référence certifié BCR 667.....	90
Fig. 3-19 : Intercalibration des concentrations en REE pour le sédiment estuarien prélevé dans l'estuaire de la Gironde. La ligne rouge représente la médiane et les traits noirs en pointillés les centiles 10% et 90%	92
Fig. 4-1 : Chroniques temporelles (2016-2017) des débits, des températures de l'eau, des concentrations en oxygène dissous, des conductivités et des pH pour trois stations de la Jalle.	100

Fig. 4-2 : Distribution statistique des ETM et des REE pour les échantillons dissous (histogrammes bleus) et particulaires (histogrammes orange) de la chronique temporelle à l'exutoire de la Jalle...	101
Fig. 4-3 : Evolution temporelle des débits (courbe noire) et des concentrations en ETM dissous (points bleus) à l'exutoire de la Jalle au site MN Jal 15 entre 2016 et 2017.....	103
Fig. 4-4 : Evolution temporelle des débits (courbe noire) et des concentrations en REE dissoutes (points bleus) à l'exutoire de la Jalle au site MN Jal 15 entre 2016 et 2017.....	104
Fig. 4-5 : Evolution temporelle des teneurs en MES (courbe noire) et des concentrations en ETM particulaires (points orange) à l'exutoire de la Jalle au site MN Jal 15 entre 2016 et 2017.	105
Fig. 4-6 : Evolution temporelle des teneurs en MES (courbe noire) et des concentrations en REE particulaires (points orange) à l'exutoire de la Jalle au site MN Jal 15 entre 2016 et 2017.	106
Fig. 4-7 : Résultats des teneurs dissoutes en ETM et REE cumulées sur le continuum de la Jalle. Les sites non échantillonnés sont marqués par le sigle ND.	109
Fig. 4-8 : Résultats des teneurs totales en ETM et REE cumulées sur le continuum de la Jalle. Les sites non échantillonnés sont marqués par le sigle ND.	111
Fig. 4-9 : Distribution statistique des teneurs dissoutes en ETM le long du continuum de la Jalle (toutes campagnes confondues).	112
Fig. 4-10 : Distribution statistique des teneurs dissoutes en REE le long du continuum de la Jalle (toutes campagnes confondues).	113
Fig. 4-11 : Distribution statistique des teneurs totales en ETM le long du continuum de la Jalle (toutes campagnes confondues).	114
Fig. 4-12 : Distribution statistique des teneurs dissoutes en ETM pour les campagnes « temps sec » et « temps humide » (tous sites confondus).	116
Fig. 4-13 : Distribution statistique des teneurs en REE dissoutes pour les campagnes « temps sec » et « temps humide » (tous sites confondus).	117
Fig. 4-14 : Distribution statistique des teneurs en ETM totales pour les campagnes « temps sec » et « temps humide » (tous sites confondus).	118
Fig. 4-15 : Relation entre les concentrations dissoutes en Sr et les débits pour les différents sites le long de la Jalle.....	119
Fig. 4-16 : A gauche, valeurs des débits pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin (fond gris clair) et pour le Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé) de la campagne de juin 2015. A droite, concentrations en MES pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin (fond gris clair) et pour le Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé) de la campagne de juin 2015.	120
Fig. 4-17 : En haut, concentrations dissoutes (à gauche) et totales (à droite) en ETM dissous pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin (fond gris clair) et pour le Peugue (Amont : fond gris	

intermédiaire – Aval : fond gris foncé) de la campagne de juin 2015. En bas, concentrations en ETM dissous (à gauche) et totales (à droite) sans Sr-Ba-Al-Fe pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin (fond gris clair) et pour le Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé) de la campagne de juin 2015.....	121
Fig. 4-18 : Concentrations dissoutes (en bleu) et totales (en orange) en ETM mesurés au CHU-Pellegrin, sur le continuum du Peugue et à la STEU de Louis Fargue.....	124
Fig. 4-19 : Concentrations dissoutes en REE mesurées au CHU-Pellegrin, sur le continuum du Peugue et à la STEU de Louis Fargue.....	125
Fig. 4-20 : Concentrations en ETM dissous et particulaires pour la campagne de juin 2015 au CHU-Pellegrin (fond gris clair) et sur le continuum du Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé).....	127
Fig. 4-21 : Concentrations en ETM particulaires exprimées en mg.kg-1 pour la campagne de juin 2015 au CHU-Pellegrin (fond gris clair) et sur le continuum du Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé).	129
Fig. 4-22 : A gauche, valeurs des débits pour la campagne de septembre 2016 au bâtiment CHU 7 du CHU-Pellegrin. A droite, concentrations en MES pour la campagne de septembre 2016 au bâtiment CHU 7 du CHU-Pellegrin.....	130
Fig. 4-23 : Concentrations dissoutes (en haut à gauche) et totales (en haut à droite) en ETM pour la campagne de septembre 2016 au bâtiment CHU 7 du CHU-Pellegrin. Concentrations en ETM dissous (en bas à gauche) et totales (en bas à droite) sans Sr-Ba-Al-Fe.....	131
Fig. 4-24 : Flux cumulés en ETM dissous et particulaires pour la campagne de septembre 2016 au bâtiment CHU 7 du CHU-Pellegrin.....	132
Fig. 4-25 : Teneurs dissoutes (en haut à gauche) et totales (en haut à droite) en ETM et REE au niveau de la STEU de Cantinolle pour les différentes campagnes. Teneurs dissoutes (en bas à gauche) et totales (en bas à droite) en ETM et REE sans Sr-Ba-Al-Fe au niveau de la STEU de Cantinolle. Les sites non échantillonnés sont marqués par le sigle ND.	136
Fig. 4-26 : Concentrations dissoutes en ETM mesurées à la STEU de Cantinolle pour les 6 campagnes. Les sites non échantillonnés sont marqués par le sigle ND.....	137
Fig. 4-27 : Concentrations totales en ETM mesurées à la STEU de Cantinolle pour les 6 campagnes. Les sites non échantillonnés sont marqués par le sigle ND.....	138
Fig. 4-28 : Taux d'abattement en ETM pour les phases dissoutes et totales à Cantinolle.	139
Fig. 4-29 : Concentrations dissoutes en REE mesurées à la STEU de Cantinolle pour les 4 premières campagnes. Seules les sorties ont été définies pour les REE.	139
Fig. 4-30 : A gauche, valeurs des débits au niveau du NBH par temps sec (fond gris clair) et temps humide (fond gris intermédiaire). A droite, concentrations en MES au niveau du NBH par temps sec	

(fond gris clair) et temps humide (fond gris intermédiaire) et dans l'eau de forage (fond gris foncé).	140
Fig. 4-31 : En haut, teneurs dissoutes (à gauche) et totales (à droite) en ETM, au niveau du NBH par temps sec (fond gris clair) et temps humide (fond gris intermédiaire) et dans l'eau de forage (fond gris foncé). En bas, teneurs dissoutes (à gauche) et totales (à droite) en ETM, sans Sr-Ba-Al-Fe au niveau du NBH par temps sec (fond gris clair) et temps humide (fond gris intermédiaire) et dans l'eau de forage (fond gris foncé).....	141
Fig. 4-32 : Concentrations dissoutes (en bleu) et totales (en orange) en ETM mesurées au NBH pour les différentes campagnes et pour les eaux de forages.	143
Fig. 4-33 : A gauche, valeurs des débits au niveau du NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016. A droite, concentrations en MES au niveau du NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.....	144
Fig. 4-34 : Teneurs en ETM et REE dissous et particulaires au niveau du site du NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.	145
Fig. 4-35 : Concentrations dissoutes en ETM mesurées au NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.....	146
Fig. 4-36 : Concentrations dissoutes en REE mesurées au NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.....	147
Fig. 4-37 : Concentrations particulaires en ETM mesurées au NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.....	148
Fig. 4-38 : Concentrations particulaires en REE mesurées au NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.....	149
Fig. 4-39 : Schémas d'évolution des concentrations dissoutes et particulaires en ETM et REE durant le pollutogramme.....	150
Fig. 4-40 : Boîte à moustaches des concentrations en ETM dissous pour les différents rejets des sources urbaines et à l'exutoire de la Jalle.	154
Fig. 4-41 : Boîte à moustaches des concentrations en REE dissoutes pour les différents rejets des sources urbaines et à l'exutoire de la Jalle.	155
Fig. 5-1: Location of the large cities in the Garonne Watershed (black circles) and the La Réole site (black triangle), sampling sites in Bordeaux conurbation (white triangles) for the Peugeot River, CHU-Pellegrin (black circles) and Louis Fargue WWTP.	164
Fig. 5-2: EUS-Normalized concentration spectra for the years 2003, 2005 and 2010–2017 in the Garonne River. The average spectrum for each year is represented by the black curve, the shaded zone corresponds to the minimum-maximum interval where all the patterns of the year are considered.	171

Fig. 5-3: A) Annual natural Gd fluxes (gray histograms) and water discharges (black dots and black diamonds). B) Annual anthropogenic Gd fluxes (gray histograms), mean values of the annual anthropogenic Gd flux for the three periods of time (black dots) and evolution of the number of MRIs in France (black dots and black diamonds)..... 175

Fig. 5-4: A) Spectra of EUS-normalized REE concentrations for the Peugeot River (A–E) and WWTP Louis Fargue. B) Spectra for the CHU-Pellegrin (CHU 1 - CHU 8) departments and Bordeaux tap water. 176

Fig. 5-5: Schematic representation of the daily and annual anthropogenic Gd fluxes in the Bordeaux conurbation area..... 178

Fig. 5-6 : Évolution temporelle du flux annuel (histogrammes orange) de Gd anthropique à l'exutoire de la Garonne et du nombre d'appareils IRM en France (losanges rouges). 190

Fig. 6-1 : A) Location of the sampling sites (NBH collector and JR site) and the WWTP on the Jalle River watershed. The red frame delimits the part of the highway whose runoff water goes to the NBH collector. B) Presentation of the extent of the urban area of Bordeaux (grey background), the main rivers crossing it and its highway system (yellow/black line). The administrative boundaries of Bordeaux Metropole are represented by a dotted black line. The black frame delimits the zoom of map A). C) Presentation of the land use of Bordeaux Metropole. The yellow/green shades represent forest and agricultural surfaces. The red/purple shades represent urbanized surfaces. The black frame delimits the zoom of map A). 196

Fig. 6-2 : Temporal evolution of water discharges (Q) and SPM concentrations in A) the NBH collector and B) the Jalle River during the rainstorm. Chemographs of Cu, Cd, Zn, Sb, Ag, La, Ce and Gd for the dissolved phase (black line and black circle on y-axis) and particulate phase (dotted gray and gray square on secondary y'-axis) for both sites. REE partitioning for La, Ce, and Gd indicated by pie charts with the portion of Aqua Regia extraction represented by light gray – the dark gray portions represent the residual fraction defined by the difference between HCl/HNO₃/HF and Aqua Regia fraction. 203

Fig. 6-3 : EUS-normalized concentration patterns for dissolved and particulate phases at the NBH collector and the JR sites. 207

Fig. 6-4 : Distribution of the relative particulate metal contributions for the NBH collector and the JR sites. 208

Fig. 6-5 : Statistical approach (Heatmap) for samples collected at the NBH collector site. Red tones identify clusters with high values for the corresponding variables, whereas low values tend to blue tones. The dashed lines are provided to separate the different clusters. 211

Fig. 6-6 : Statistical approach (Heatmap) for samples (marked by an S on the figure) collected in the Jalle River (JR site). Red tones identify clusters with high values for the corresponding variables,

whereas low values tend to blue tones. The hierarchical cluster analysis shows 4 distinct clusters, each reflecting a different period during the flood event. The dashed lines are provided to separate the different periods. 213

Fig. 6-7 : Ratio of dissolved and particulate metal contributions with respect to NBH collector and Jalle River (JR site)..... 218

Fig. 6-8 : Temporal variability of water discharge (Q), SPM, dissolved and particulate fluxes expressed by the relation between cumulative fluxes and time at the NBH collector site. Dashed lines represent 40 minutes (i.e. ~17% of time). 218

Fig. 6-9 : Evolution temporelle des concentrations en ETM dissous et particulaires au collecteur d'eaux pluviales NBH. 227

Fig. 6-10 : Evolution des débits et signature géochimique de chaque source au cours de l'événement orageux de Septembre 2016..... 229

Fig. 7-1 : Presentation of the hydrographic network of the Jalle River. The red stars correspond to the sampling sites. The green dots correspond to the anthropogenic discharges in the Jalle River. The hatched area locates the Bruges Marshes Nature Reserve. The sampling site MN Jal 15 corresponds to the location chosen for the temporal hydrogeochemical monitoring. 236

Fig. 7-2 : A) Temporal evolution (2016-2017) of rainfall in Bordeaux Metropole and discharges on the Jalle River at the MN Jal 15 site; B) Temporal evolution (2016-2017) of water volumes from anthropogenic releases (WWTP and NBH collector). C) Temporal trends (2016-2017) of temperature, pH, conductivity, oxygen concentration, and SPM concentration for three sites (except for the SPM concentration). 243

Fig. 7-3 : Temporal distribution of dissolved TM and REE concentrations at the Jalle River outlet between January 2016 and December 2017 (black dots). The blue curve represents the chronic discharge at the outlet. Temporal variations of dissolved REE spectra at the outlet of the Jalle River between January 2016 and December 2017. 247

Fig. 7-4 : Spatial distribution of dissolved TMs and REEs along the Jalle continuum. Results are expressed with medians \pm min/max. Spatial in dissolved REE spectra for the different sites on the Jalle River..... 250

Fig. 7-5 : Temporal distribution of particulate TM and REE concentrations at the Jalle River outlet between January 2016 and December 2017 (black dots). The red curve represents the chronic of SPM concentration at the outlet. Temporal variations of particulate REE spectra at the outlet of the Jalle River between January 2016 and December 2017. 254

Fig. 7-6 : Spatial distribution of particulate TMs along the Jalle continuum. Results are expressed with medians \pm min/max. 256

Fig. 7-7 : Partition (% dissolved) of TMs and REEs in the Jalle River in accordance with three hydrological conditions (Low discharge, Intermediate and Flood).....	258
Fig. 7-8 : A) Mean concentrations of dissolved TMs and REEs in the water discharged by WWTP at the Jalle River. B) Mean concentrations of dissolved TMs and REEs in the water discharged by NBH collector at the Jalle River. C) Mean concentrations of particulate TMs and REEs in the water discharged by NBH collector at the Jalle River. The error bars show the maximum and minimum values for each TMs and REEs.....	261
Fig. 7-9 : Contributions of the various anthropogenic and geogenic sources to the annual dissolved fluxes of TMs and REEs at the Jalle River outlet.	264
Fig. 7-10 : Evolution of dissolved As concentrations (red dots) and temperature (green curve) during hydrogeochemical monitoring at the Jalle River outlet. The green background represents the minimum temperature for bacterial activity.	266
Fig. 7-11: A) Contribution model of anthropogenic and natural Gd with A) the data set, B) without the atypical points and C) without the atypical points and for the discharges interval between 0 m ³ .s ⁻¹ and 6 m ³ .s ⁻¹	268
Fig. 7-12 : Contribution in dissolved TMs from the domestic urban source to the fluxes at the outlet of three major French rivers.	274
Fig. 7-13 : Contribution des différentes sources urbaines et géogéniques aux flux d'ETM dissous exportés à l'exutoire de la Jalle.	284
Fig. III : Modèle conceptuel sur la dynamique des ETM pour la Jalle en fonction des conditions hydrologiques et météorologiques : A) en Crue ; B) en étiages, ou normales, associées à des événements de fortes précipitations (e.g. évènements orageux) ; C) en étiage, ou normal, associés à des conditions de temps sec.....	292

Liste des tables

Tab. 1-1 : Concentrations des différents « shales » et d'un sédiment non consolidé, utilisées pour normaliser les Terres Rares (d'après Bau et al., 2018; Gromet et al., 1984; Haskin et al., 1966; Haskin and Haskin, 1966; Kamber et al., 2005; McLennan, 1989; Minami, 1935; Nance and Taylor, 1976; Pourmand et al., 2012).	30
Tab. 2-1 : Concentrations (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) limites d'émissions applicables pour les ETM.	41
Tab. 2-2 : Concentrations (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) de neuf ETM dans les eaux usées hospitalières.	42
Tab. 2-3 : Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dissoutes et totales en ETM pour les eaux usées entrantes et sortantes de onze stations de traitement des eaux usées françaises.	48
Tab. 2-4 : Usages en Cu, Sb, Co et Cd pour l'industrie automobile.	56
Tab. 3-1 : Spécialités médicales exercées dans les différents bâtiments du CHU-Pellegrin.....	67
Tab. 3-2 : Localisation des 5 sites étudiés dans le cadre du suivi hydrogéochimique spatial de la Jalle.	70
Tab. 3-3 : Valeurs minimales, maximales et moyennes de correction appliquées pour les Terres Rares. L'europium est identifié en rouge afin de mettre en avant les fortes interférences qui l'affectent lors du dosage au TQ-ICP-MS avec O_2 comme gaz de réaction.	81
Tab. 3-4 : Limites de détection (LD) des éléments étudiés (n= 15).	82
Tab. 3-5 : Concentrations moyennes, et écarts types, en ETM pour les tubes 14 mL (n = 5), les seringues (n = 6) et les filtres en acétates de cellulose (n = 5). Les concentrations en italiques indiquent des valeurs indicatives car elles sont inférieures aux limites de détection des analyseurs. Les concentrations soulignées indiquent les valeurs qui sont supérieures aux limites de détection des analyseurs.	83
Tab. 3-6 : Concentrations des blancs d'attaque pour l'attaque triacide (n = 10).	87
Tab. 3-7 : Concentrations des blancs d'attaque pour l'attaque Eau Régale (n = 7).	87
Tab. 3-8 : Matériaux de référence (CRM) dosés pour cette étude.	88
Tab. 4-1 : Paramètres statistiques des différents paramètres physico-chimiques enregistrés le long du continuum de la Jalle.	99
Tab. 4-2 : Distribution statistique des ETM et REE pour les échantillons dissous et particulaires pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin (tous bâtiments confondus).	122
Tab. 4-3 : Flux en ETM et REE dissous pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin et la STEU de Louis Fargue. Contribution journalière de l'ensemble des sites du CHU-Pellegrin aux apports en ETM et REE dissous à la STEU Louis Fargue. Comparaison entre les campagnes de 2015 et 2016 des flux journaliers en ETM dissous provenant du site CHU 7.	133

Tab. 4-4 : Flux en ETM particulières pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin et la WWTP de Louis Fargue. Contribution journalière de l'ensemble des sites du CHU-Pellegrin aux apports en ETM particulières à la WWTP Louis Fargue. Comparaison entre les campagnes de 2015 et 2016 des flux journaliers en ETM particulières provenant du site CHU 7.....	134
Tab. 4-5 : Distribution statistique des ETM pour les échantillons, en phases dissoutes et totales, au niveau du NBH (toutes campagnes confondues).....	142
Tab. 5-1 : Quality control using the SLRS-6 certified reference material (Yeghicheyan et al., 2017).	165
Tab. 5-2 : Summary of the database (water discharge, concentration, flux).	168
Tab. 6-1 : Analytical quality monitoring using some certified reference materials for water (NCR SLRS-6) and sediments (BCR 667, NIST 8704, NIST 1646a). N.D. corresponds to undefined elements.	199
Tab. 6-2 : Summary of the statistical parameters (minimum, maximum, median and mean values) of the metal concentrations (dissolved and particulate phases) measured at the NBH collector and the JR sites. For both sampling sites, and for both phases, the max/min concentration ratio was determined, and the elements were then ordered in increasing order.....	206
Tab. 7-1 : Summary of the statistical parameters (mean \pm SD) of the TM concentrations (dissolved and particulate phases), and of physico-chemical parameters, measured at the different sites on the Jalle River. For the Jalle River outlet, annual fluxes and specific fluxes (dissolved and particulate phases) are specified. Values not determined are indicated by N.D.	245
Tab. 7-2 : Summary of the statistical parameters (mean \pm SD) of the dissolved TM concentrations for the WWTP effluent and for the NBH collector effluent. Values not determined are indicated by N.D.	259
Tab. 7-3 : Dissolved annual TM and REE fluxes at the outlet of the three major French rivers and estimation of the urban part of these fluxes. The estimate is calculated from the contributions per inhabitant of the urban effluent on the Jalle River.....	272

Liste des annexes

Annexe 1 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour le site MN Jal 7.....	I
Annexe 2 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour le site MN Jal 9.....	II
Annexe 3 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour le site MN Jal 11.....	III
Annexe 4 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour le site MN Jal 13.....	IV
Annexe 5 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour le site MN Jal 15.....	V
Annexe 6 : Concentrations totales en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour les sites MN Jal 7, MN Jal 9 et MN Jal 11.	VI
Annexe 7 : Concentrations totales en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour les sites MN Jal 13 et MN Jal 15.....	VII
Annexe 8 : Concentrations particulières en ETM (mg.kg^{-1}) pour le site MN Jal 15.....	VIII
Annexe 9 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour le rejet du NBH au cours de la campagne de septembre 2016.	IX
Annexe 10 : Concentrations particulières en ETM (mg.kg^{-1}) pour le rejet du NBH au cours de la campagne de septembre 2016.	X
Annexe 11 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour les rejets des différents bâtiments du CHU-Pellegrin (campagne spatiale de 2015).	XI
Annexe 12 : Concentrations totales en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour les rejets des différents bâtiments du CHU-Pellegrin (campagne spatiale de 2015).	XII

Liste des abréviations

ETM / TM :	Eléments Trace Métalliques / Trace Metals
REE :	Terres Rares / Rare Earth Elements
LREE :	Terres Rares légères / Light Rare Earth Elements
HREE :	Terres Rares lourdes / Heavy Rare Earth Elements
Ce :	Cérium
Gd :	Gadolinium
Sm :	Samarium
Gd* :	Anomalie en gadolinium
Gd_{anthr} :	Gadolinium anthropique
EUS :	European Shale Composite
NASC :	North American Shale Composite
PAAS :	Post Archean Australian Shales
MUQ :	Mud from Queensland
COD :	Carbone Organique Dissous
MES / SPM :	Matière En Suspension / Suspended Particle Matters
CHU :	Centre Hospitalier Universitaire
NBH :	Collecteur des eaux pluviales de la partie Nord de l'autoroute urbaine de Bordeaux Métropole
STEU / WWTP :	Station de Traitement des Eaux Usées / Waste Water Treatment Plant
TCE :	Technology Critical Elements
IRM :	Imagerie par Résonance Magnétique
NQE :	Normes de Qualité Environnementale
TQ-ICP-MS :	Spectrométrie de Masse à Plasma Couplé Induit à Triple Quadripôle
ICP-MS :	Spectrométrie de Masse à Plasma Couplé Induit
REGARD :	REduction et Gestion des micropolluants sur la métropole bordelaise
EPOC :	Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux
LyRE :	Laboratoire de Recherche et de Développement de Suez
IRSTEA :	Institut de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture
INERIS :	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
CIRSEE :	Centre International de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement

Introduction générale

Les Eléments Traces Métalliques (ETM) sont naturellement présents dans l'environnement. Cependant, certains ETM ont été, ou sont, massivement utilisés pour des usages anthropiques pouvant engendrer une contamination du compartiment atmosphérique, des sols et des systèmes aquatiques jusqu'au compartiment biologique. Jusqu'au début des années 2000, l'essentiel des études se sont concentrés sur les pollutions d'origines industrielles (e.g. rejets d'usines de tanneries, papeteries, métallurgiques) ou agricoles (e.g. utilisation de certains fongicides et pesticides - Hochella Jr et al., 1999; Nriagu, 1989; Salomons, 1995). Depuis le début des années 2000, des études ont mis en évidence que les rejets urbains pouvaient avoir des effets sur la qualité des eaux des écosystèmes aquatiques (e.g. Deycard et al., 2014; Grosbois et al., 2012; Horowitz, 2009; Lancelot et al., 2011; Meybeck et al., 2007; Pan and Wang, 2012; Wei and Yang, 2010). De ces études, il ressort que les sources des émissions métalliques en zone urbaine sont nombreuses : les incinérateurs de déchets (e.g. Calle et al., 2002; Hunter et al., 1997), le chauffage résidentiel (e.g. Lamprea Maldonado, 2009; Percot, 2012), les émissions automobiles (e.g. Alam et al., 2015; Coynel et al., 2009; Ferreira et al., 2014; Martínez and Poletto, 2014; Shinya et al., 2006), le ruissellement des eaux pluviales sur les toits et les voiries (e.g. Coynel et al., 2009; Lamprea Maldonado, 2009) et les rejets des eaux usées domestiques par le biais des stations de traitement des eaux usées (e.g. Deycard et al., 2014; Deycard et al., 2017; Duan et al., 2015; Maranhão et al., 2014). Or, contrairement aux sources industrielles qui ont fortement diminué autour des années 1980 dans les pays développés, par exemple sur l'ensemble des bassins hydrographiques français (Audry et al., 2004c; Dendievel et al., 2020; Gardes et al., 2020; Grosbois et al., 2012; Meybeck et al., 2007), les sources urbaines devraient s'accroître avec l'augmentation de la population.

Les projections démographiques montrent que la population mondiale va atteindre 8.4 milliards d'habitants d'ici 2030 et que 60% de cette population vivra dans des aires urbaines (United Nations, 2015). L'urbanisation croissante est également couplée à un fort développement de l'innovation technologique. Les technologies mises en place au cours des trois premières révolutions industrielles ont nécessité l'emploi d'une plus grande quantité et d'un grand nombre de métaux :

- la 1^{ère} révolution a permis de mécaniser la production grâce à l'eau et la vapeur ;
- la 2^{ème} révolution a exploité l'énergie électrique pour créer la production de masse ;
- la 3^{ème} révolution s'est appuyée sur l'électronique et les technologies de l'information pour automatiser la production).

Ainsi, une dizaine de métaux était utilisée au cours du 19^{ème} siècle alors qu'avec, par exemple, l'apparition de la voiture, au 20^{ème} siècle, une vingtaine d'entre eux était utilisée (Fig. 1). La fin du 20^{ème} siècle et le début du 21^{ème} siècle ont été marqués par une augmentation significative du

nombre de métaux utilisés (Fig. 1). A l'aube de la 4^{ème} révolution industrielle, dite également industrie 4.0, marquée par le développement des technologies vertes et le développement de l'utilisation de l'intelligence artificielle, le nombre et la quantité de métaux nécessaires pour répondre aux défis de cette nouvelle période seront encore plus conséquents (Fig. 1). Hocquard (2011) a estimé que « *si la demande mondiale en métaux se poursuit sur la base conservatrice de 3% par an, le monde va consommer dans les 25 prochaines années davantage de cuivre, d'aluminium et d'acier qu'il n'en a consommé jusqu'ici dans toute l'histoire de l'humanité* ».

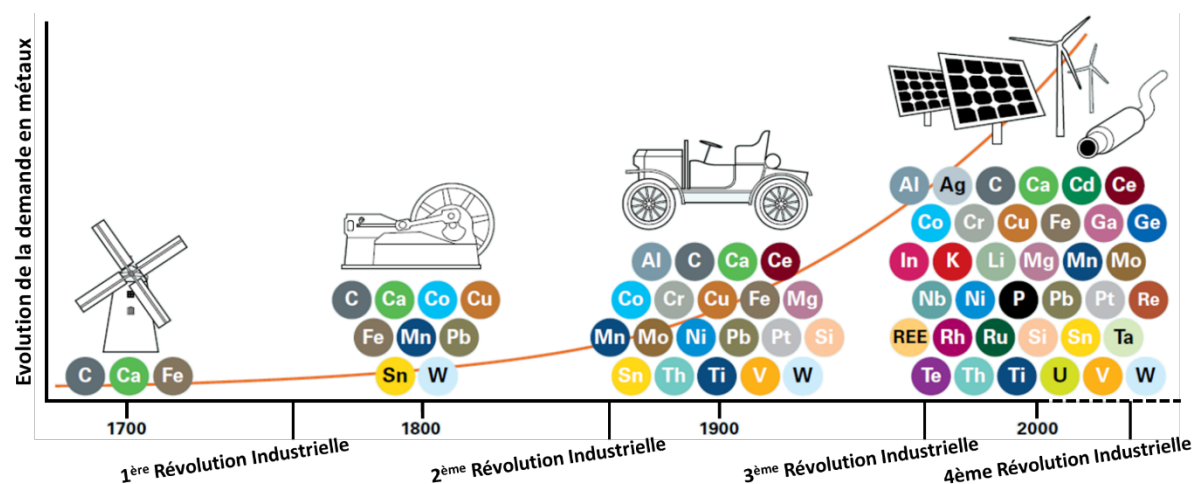


Fig. 1 : Schéma théorique de l'évolution du nombre et de la quantité de métaux utilisés par l'Homme au cours du temps (d'après Achzet et al., 2011).

Les Terres Rares (n = 17) constituent un groupe d'ETM peu étudié (Elbaz-Poulichet et al., 2002) mais qui est pourtant de plus en plus utilisé. En effet, elles sont essentielles pour les nouvelles technologies (e.g. systèmes photovoltaïques, contrôle des émissions des véhicules, véhicules hybrides, LED, téléphones mobiles) mais aussi pour le domaine de la santé (e.g. agent de contraste pour les IRM) (e.g. Bau and Dulski, 1996; Elbaz-Poulichet et al., 2002; Kümmerer and Helmers, 1997, 2000; Kümmerer et al., 1999; Lenz et al., 2005; Möller et al., 2002).

Les connaissances actuelles sur le cycle géochimique et la toxicité de ces éléments étant incomplètes, des initiatives aux niveaux national et européen sont en cours pour évaluer leurs processus environnementaux afin de mieux comprendre les menaces potentielles sur les écosystèmes aquatiques et sur la santé humaine (Cobelo-García et al., 2015). De plus, ces éléments sont d'excellents traceurs des activités urbaines (Cobelo-García et al., 2015; Cobelo-García et al., 2011; Rauch et al., 2005). Leur importance actuelle est telle que plusieurs de ces éléments sont maintenant qualifiés d'« éléments critiques pour la technologie ».

Face à la grande importance économique et la dépendance de l'Union Européenne vis-à-vis de ces ressources, l'Union Européenne en a identifié 14 comme « critiques » (antimoine ; béryllium ;

cobalt ; gallium ; germanium ; graphite ; indium ; magnésium ; palladium ; platine ; néodyme ; niobium ; tantale et tungstène) pour les industries de haute technologie pour lesquelles actuellement il n'existe pas de gisements connus exploitables de manière rentable à court ou moyen terme en Europe. **Les études géochimiques sur la caractérisation des éléments traces métalliques des zones urbaines apparaissent donc comme des enjeux scientifique et sociétal majeurs.**

La Garonne (affluent majeur de l'estuaire de la Gironde) draine la zone urbaine de Toulouse dans sa partie amont et l'aire urbaine de Bordeaux dans sa partie aval. Bordeaux Métropole regroupe 28 communes de l'agglomération bordelaise et s'étend sur une surface d'environ 580 km². La population totale de l'aire urbaine de Bordeaux Métropole est d'environ 1 200 000 habitants. La thèse de Deycard (2015) a précédemment caractérisé les apports en ETM du bassin versant de l'agglomération bordelaise aux eaux de la section garonnaise de l'estuaire de la Gironde lors du programme de recherche multidisciplinaire ETIAGE (2010-2014) qui se focalisait essentiellement sur les rejets des stations de traitement des eaux usées (STEU). Durant cette précédente étude, il a été démontré l'influence significative des rejets des STEU de l'agglomération bordelaise sur la contamination métallique de la Garonne pour certains ETM (Deycard et al., 2014 ; Deycard et al., 2017). Ainsi, pour les 6 STEU de Bordeaux Métropole, les flux journaliers sortants de Ag total étaient de 29.6 g.j⁻¹ alors que les flux exportés par la Garonne à son exutoire en condition d'étiage ($Q < 200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) étaient respectivement de 8.2 g.j⁻¹, soit près de 3 fois plus importants (Deycard et al., 2017). **A l'issue du projet ETIAGE, il apparaissait nécessaire de travailler sur la réduction des micropolluants (dont font partie les ETM « classiques » suivis par la DCE et les métaux émergents tels que l'argent) directement au niveau des différentes sources émettrices.**

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet de recherche REGARD ([Site internet du projet](#), 2015 - 2019), pour *REduction et Gestion des micropolluants sur la métropole bordelaise*, cofinancé par l'Office Français de la Biodiversité (ex. ONEMA et AFB) et l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, et piloté par Bordeaux Métropole et le laboratoire de Recherche de Suez (LyRe – Fig. 2). Le projet REGARD avait pour objectifs généraux :

- D'identifier et quantifier les différents flux de micropolluants organiques et inorganiques associés à quatre sources d'émissions (pluviale, domestique, industrielle et hospitalière) ;
- De comprendre leurs impacts sur un milieu naturel, la **Jalle**. Parmi les trois rivières urbaines de Bordeaux Métropole, la Jalle est la plus importante (330 km²) et est donc l'affluent urbain principal de la Garonne aval. Le choix de la Jalle comme milieu d'étude est pertinent car elle est le réceptacle du rejet d'une des 6 STEU de la zone urbaine de

Bordeaux, mais aussi de l'un des principaux exutoires d'eaux pluviales de la rocade. De plus, la Jalle est accessible sur l'ensemble de son bassin versant facilitant l'échantillonnage (aucune section souterraine chenalisée) ;

- De sélectionner les micropolluants sur lesquelles une action de réduction des émissions devait être menée en priorité à l'échelle de la métropole ;
- D'identifier des solutions préventives, comme des changements de pratiques, ou des solutions curatives qui visent à traiter l'eau après qu'elle ait été polluée ;
- De mettre en pratique ces solutions ;
- D'évaluer autant l'efficacité chimique et biologique de ces solutions que leur coût et leur acceptabilité sociale.

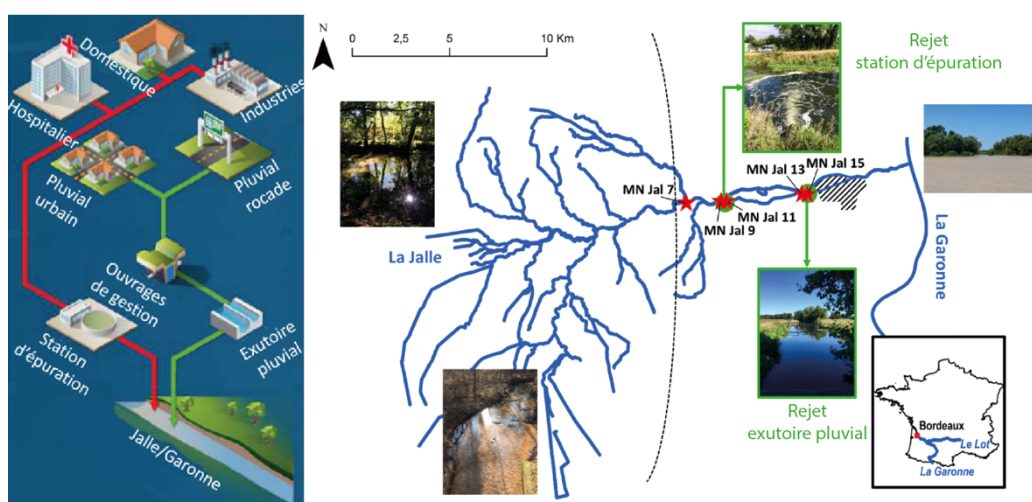


Fig. II : Schéma conceptuel montrant les infrastructures (et donc les différentes sources) de la zone urbaine de Bordeaux et la localisation des rejets de ces infrastructures sur la Jalle.

Le consortium du projet REGARD rassemblait neuf partenaires à savoir : i) Bordeaux Métropole (porteur du projet) ; ii) le LyRE (centre de recherche de SUEZ) ; iii) l'UMR CNRS 5805 EPOC de l'Université de Bordeaux ; iv) l'UMR 5319 PASSAGES de l'Université de Bordeaux Montaigne et de l'Université de Bordeaux ; v) le laboratoire de recherche en psychologie, santé et qualité de vie de l'Université de Bordeaux ; vi) l'IRSTEA ; vii) l'INERIS ; viii) le CIRSEE et xi) Cap Sciences.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce projet et visent à caractériser les micropolluants métalliques classiques. En parallèle de ces objectifs, nous avons souhaité élargir la liste des ETM suivis en réalisant, sur des échantillons spécifiques, des dosages en Terres Rares. Les objectifs scientifiques de cette thèse visaient à : **i) synthétiser les connaissances sur les différentes sources émettrices présentes au sein d'une zone urbaine ; ii) développer une méthodologie de dosage des Terres Rares ; iii) quantifier les concentrations et les flux des ETM classiques et des Terres Rares issus des sources urbaines sélectionnées ; iv) évaluer la contribution de la source domestique/hospitalière sur un**

environnement aquatique ; v) évaluer la contribution de la source autoroutière lors d'un évènement orageux sur un environnement aquatique ; et vi) comprendre la dynamique spatio-temporelle des ETM classiques et des Terres Rares sur le milieu naturel récepteur soumis à des sources anthropiques.

Pour répondre à ces objectifs, le manuscrit est organisé en cinq parties distinctes.

Le manuscrit débute par une partie intitulée « **Synthèse bibliographique** » qui vise à présenter les connaissances scientifiques sur les ETM et les sources urbaines contribuant aux contaminations métalliques. Pour cela, cette partie est subdivisée en deux chapitres distincts. Le premier chapitre, présente « *Les généralités sur les Éléments Traces Métalliques* », et plus spécifiquement les Terres Rares. Il aborde en particulier les teneurs en ETM dans la croûte continentale supérieure, les ressources géologiques mondiales connues, les propriétés physiques et chimiques, la spéciation, la mobilité et la toxicité des ETM. Le second chapitre, intitulé « *Les Éléments Traces Métalliques issus des sources urbaines* », vise à définir la notion de zone urbaine, mais aussi à présenter des résultats acquis sur les sources émettrices qui seront étudiées dans cette thèse : les centres hospitaliers, le trafic routier et les STEU.

La seconde partie présente le « **Matériels et Méthodes** ». Cette partie présente les différents sites d'études qui ont été échantillonnés au cours de ces travaux de thèse. De plus, les méthodologies de prélèvement, de conditionnement et de préparation des échantillons sont détaillées. Cette partie présente également les méthodes analytiques employées au cours de ces travaux pour déterminer les concentrations en ETM classiques et en Terres Rares, et ce, dans différentes matrices. Enfin, le traitement post-analyse spécifique aux Terres Rares et le contrôle qualité (justesse, précision) des dosages des ETM incluant les Terres Rares sont abordés.

La troisième partie vise à faire une « **Présentation générale de la base de données et des principaux résultats** ». La partie présente les concentrations en ETM obtenus pour les différents sites d'échantillonnages étudiés, à savoir, le milieu aquatique de la Jalle et les différents rejets urbains sélectionnés. Ces résultats ont fait l'objet de plusieurs livrables rendus aux financeurs/gestionnaires de ce projet et sont présentés ici de façon la plus synthétique possible. L'objectif principal de cette partie est donc d'identifier les ETM dissous et particulaires les plus caractéristiques des sources urbaines étudiés afin de voir leurs influences sur le milieu aquatique. Les résultats les plus marquants sont ensuite développés dans la partie suivante.

La quatrième partie, intitulée « **Discussion** », est subdivisée en trois chapitres qui correspondent à des articles en anglais publiés, soumis et en préparation dans des revues de rang A. En raison du format de cette thèse sur articles, l'École Doctorale Sciences et Environnement de l'Université de

Bordeaux recommande de faire suivre chaque article d'une synthèse récapitulative en français qui met en avant les principales avancées de ces travaux.

Le premier chapitre, intitulé « *Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a sources of increasing gadolinium anomalies* », est un article publié dans « Science of the Total Environment » en 2019 qui se focalisent sur les Terres Rares. L'étude vise à déterminer l'évolution temporelle des flux en Terres Rares dissoutes à l'exutoire de la Garonne, et de caractériser l'influence des rejets hospitaliers de Bordeaux Métropole sur la contamination en gadolinium dissous du système fluvio-estuarien de la Garonne. Les principaux objectifs de cette étude sont donc : i) de quantifier les teneurs en Terres Rares dissoutes dans les échantillons prélevés à l'exutoire de la Garonne et d'évaluer la variabilité temporelle des flux en Terres Rares dissoutes exportés par la Garonne sur la période 2003-2017 ; ii) de caractériser les teneurs et les flux en Terres Rares dissoutes des eaux usées domestiques et surtout des eaux usées hospitalières de l'agglomération bordelaise ; et iii) de quantifier les flux en Terres Rares dissoutes rejetés par la STEU de Louis Fargue afin d'extrapoler ces flux à l'ensemble des STEU de Bordeaux Métropole.

« *Impacts of highway runoff on metal contamination including Rare Earth Elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France)* » est le second chapitre de cette partie. Il s'agit d'une publication scientifique soumise dans « Archives of Environmental Contamination and Toxicology » pour une édition spéciale « Environmental Fate and Effects of Road Run-off ». Cette étude vise à évaluer l'impact des eaux de ruissellement provenant d'un collecteur autoroutier, durant un évènement orageux intense, sur la contamination métallique de la Jalle. Les principaux objectifs de ces travaux sont : i) d'analyser la variabilité temporelle des éléments traces métalliques dissous et particulaires pendant les différentes périodes de l'évènement orageux, en mettant l'accent sur les Terres Rares ; ii) d'évaluer les profils des ETM pour les poussières de routes et pour les autres sources urbaines par comparaison entre les deux sites ; iii) d'évaluer la contribution du collecteur des eaux pluviales autoroutières aux flux d'ETM par rapport à ceux de la Jalle pendant cet évènement pluvieux majeur, en mettant l'accent sur le rôle du « first flush » (<40 minutes) ; et iv) d'examiner le potentiel du traitement des eaux de ruissellement pour limiter la pollution des rivières.

Le troisième chapitre, « *Sources and dynamics of trace metals in an urban river under geogenic and anthropogenic influences: the Jalle River (Bordeaux Metropole, France)* » correspond à un article en préparation pour « Environment International ». Il se base sur l'ensemble des campagnes d'échantillonnages réalisées sur la Jalle, et ce, pour cinq sites d'échantillonnages afin de caractériser la dynamique des ETM et déconvoluer les sources ; il intègre les connaissances acquises dans les deux précédents chapitres. Les objectifs de cette étude sont de : i) caractériser la répartition spatio-

temporelle et la partition des teneurs en ETM le long du continuum de la Jalle et identifier les facteurs de contrôle (sources et/ou processus géochimiques) ; ii) identifier les anomalies géochimiques issues des rejets anthropiques (rejets d'eaux usées et pluviales) et évaluer leur contribution aux flux estimés à l'exutoire de la Jalle ; et enfin iii) extrapoler les flux spécifiques établis sur la Jalle à d'autres hydrosystèmes français en partant de l'hypothèse que ce système représente un bon modèle de terrain pour l'évaluation des apports anthropiques urbains (eaux usées domestiques et eaux pluviales). Les résultats acquis dans cette étude visent à une meilleure connaissance de la dynamique des ETM afin d'évaluer l'impact des hydrosystèmes urbains sur la qualité environnementale des milieux aquatiques, ce qui est un pré-requis nécessaire afin d'établir une meilleure gestion des eaux issues des rejets urbains.

Enfin, la « **Conclusion générale** » synthétisera les principaux résultats acquis dans cette thèse. A partir des connaissances acquises, des scénarios sur la dynamique des ETM dissous et particulaires sur la Jalle seront proposés, en fonction des conditions hydrologiques et météorologiques. Enfin, cette dernière partie vise également à exposer les perspectives des travaux de recherche qui pourraient être réalisés à l'issue de cette étude.

Première Partie :

Synthèse bibliographique de l'étude

Chapitre 1.

Les généralités sur les Éléments Traces Métalliques

Chapitre 2.

Les Éléments Traces Métalliques issus des sources urbaines

Résumé de la Première Partie

La première partie du manuscrit vise à présenter l'état des connaissances actuel de la communauté scientifique sur les Eléments Traces Métalliques (ETM), et le rôle des zones urbaines dans l'émission de ces ETM. Pour cela, cette partie est subdivisée en deux chapitres distincts :

- Un premier chapitre, intitulé « *Les généralités sur les Eléments Traces Métalliques* », présente les connaissances scientifiques sur les ETM, et plus spécifiquement les Terres Rares, telles que : les concentrations dans la croûte continentale supérieure, les ressources géologiques mondiales connues, les propriétés physiques et chimiques, la spéciation, la mobilité et la toxicité ;
- Le second chapitre, intitulé « *Les Eléments Traces Métalliques issus des sources urbaines* », vise à définir la notion de zone urbaine, mais aussi à présenter les sources émettrices en ETM présentes dans ces zones. Ainsi, ce chapitre se focalise sur trois sources distinctes : i) les centres hospitaliers, ii) les réseaux autoroutiers, et iii) les stations de traitement des eaux usées.

Chapitre 1. Les généralités sur les Éléments Traces Métalliques

1.1 Introduction

Dans les études environnementales, les métaux rassemblent sept familles d'éléments du tableau de Mendeleïev à savoir : les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition, les métaux pauvres, les métalloïdes, les lanthanides et les actinides (Fig. 1-1 - IUPAC, 1971).

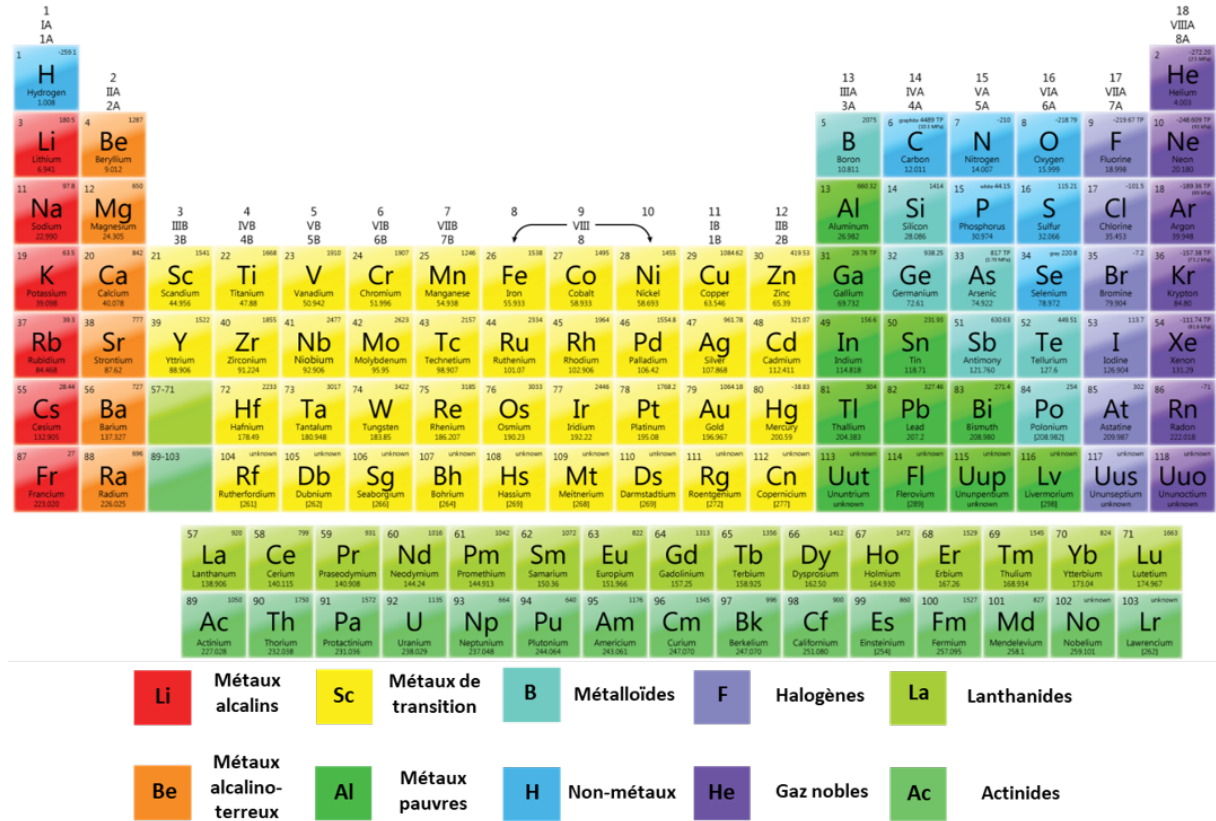


Fig. 1-1 :Tableau périodique des éléments (d'après IUPAC, 1971).

D'un point de vue géochimique, les métaux peuvent être classés en deux sous familles en fonction de leurs teneurs dans la croûte continentale supérieure. Ainsi, les majeurs (e.g. Al, Fe, Mn, ...) correspondent aux éléments dont les concentrations sont supérieures à 1 g.kg⁻¹ dans la croûte continentale supérieure. A l'inverse, les métaux dont les teneurs sont inférieures à 1 g.kg⁻¹ dans la croûte continentale supérieure sont dénommés Éléments Traces Métalliques (ETM).

Les concentrations en ETM dans la croûte continentale supérieure sont très disparates d'un élément à un autre (Fig. 1-2). Ainsi, fluor, soufre et baryum sont les trois plus abondants avec des concentrations de l'ordre de 600 mg.kg⁻¹ (Fig. 1-2 - Rudnick and Gao, 2003). A l'inverse les platinoïdes (iridium, osmium, rhénium, ruthénium, platine et palladium) et l'or sont les éléments dont les concentrations sont les plus faibles dans la croûte continentale supérieure (Fig. 1-2 - Rudnick and Gao, 2003).

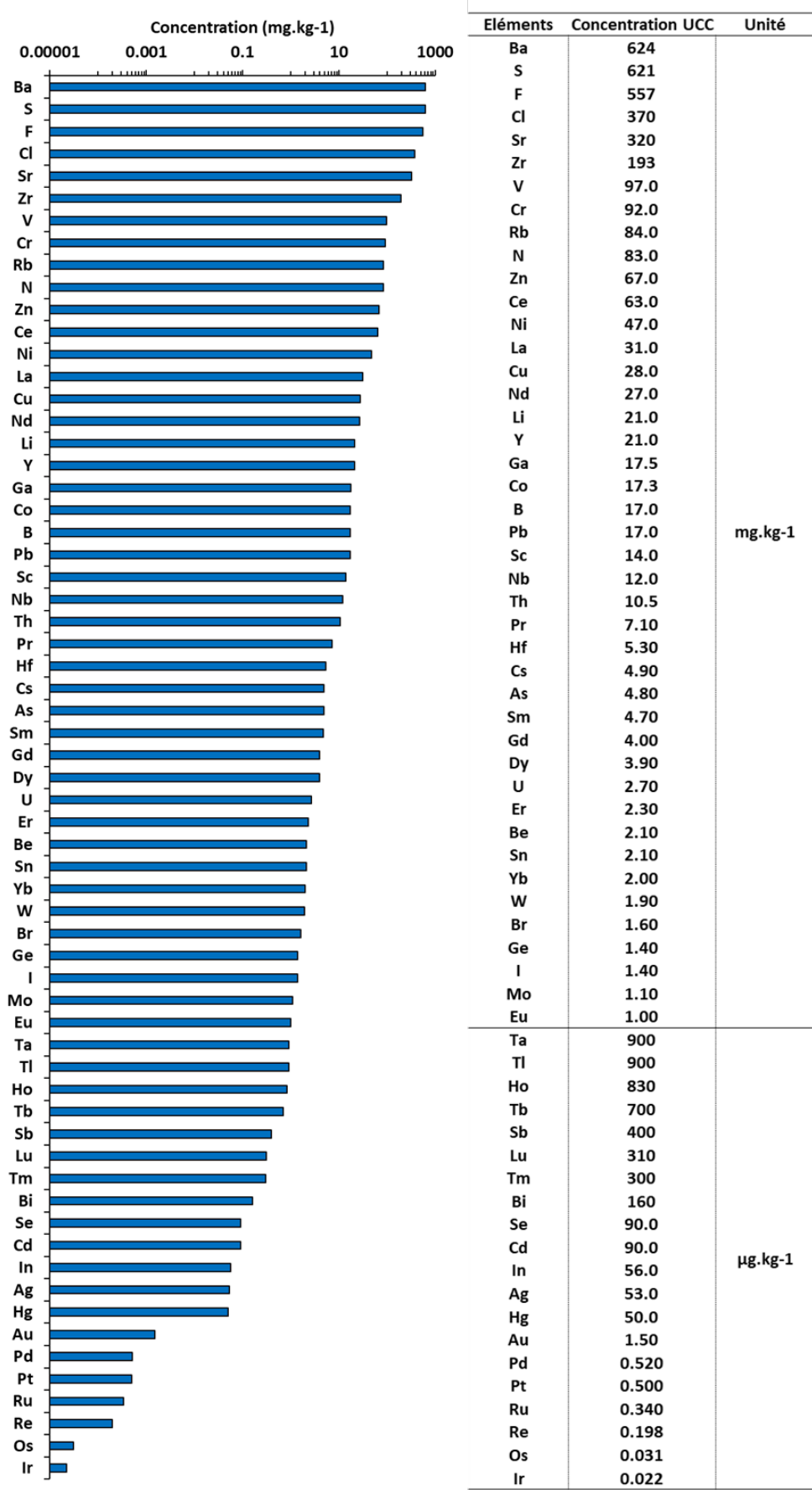


Fig. 1-2 : Concentrations en ETM dans la croûte continentale supérieure (d'après Rudnick and Gao, 2003).

Les réserves géologiques mondiales connues sont réparties de façon très hétérogènes sur Terre ; les teneurs des gisements varient d'un pays à l'autre (Fig. 1-3). Ainsi, l'Australie, la Chine, la Russie, le Canada, les Etats-Unis, le Pérou et le Chili possèdent à eux seuls la majorité des réserves géologiques mondiales connues pour de nombreux métaux (molybdène – 90%, lithium – 89%, tungstène – 75%, vanadium – 75%, cuivre – 62%, argent – 52%, les Terres Rares – 50%, cobalt – 23%, cadmium – 17% et tellure – 13%) essentiels pour notre économie moderne (Fig. 1-3).

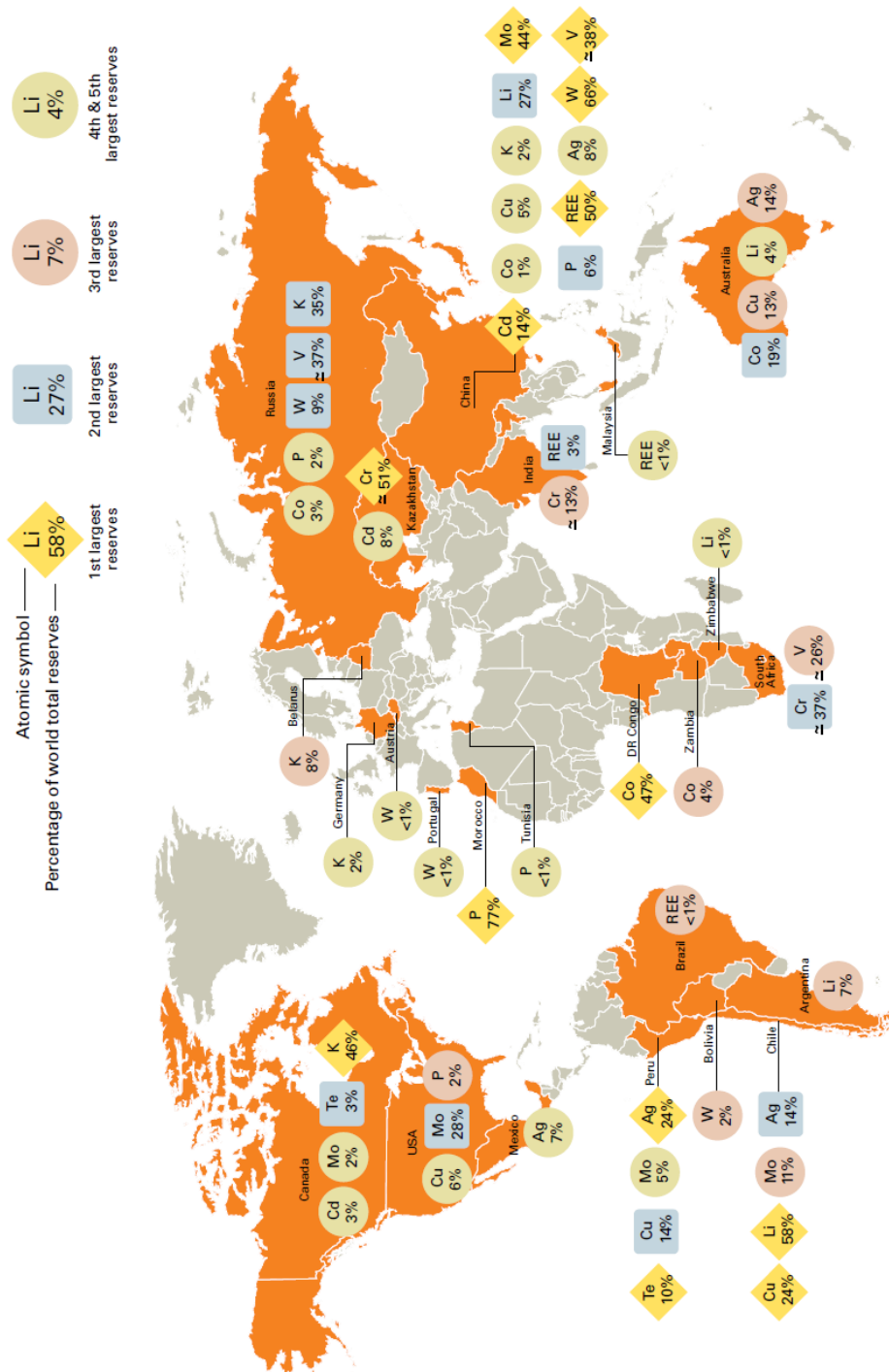


Fig. 1-3 : Carte des réserves géologiques connues pour quelques métaux économiquement importants (d'après Achzet et al., 2011).

1.2 Cycles géochimiques des métaux

Les métaux sont naturellement présents dans les différents réservoirs terrestres tout en circulant d'un réservoir à l'autre. Les trois réservoirs sont :

- Le réservoir terrestre qui regroupe les roches endogènes (roches magmatiques et roches métamorphiques) et les roches exogènes (roches sédimentaires et roches résiduelles) ;
- Le réservoir atmosphérique où les métaux sont présents sous forme particulaire, en aérosols et parfois sous forme gazeuse ;
- L'hydrosphère (océans, fleuves, lacs, eaux souterraines et glaces) où les métaux sont présents sous formes dissoute, particulaire et colloïdale.

A l'échelle des temps géologiques, l'hydrosphère et l'atmosphère sont considérées comme des réservoirs de transition du fait des faibles temps de résidence des métaux. L'eau est le principal vecteur de dispersion des métaux à l'échelle terrestre. La recherche d'une pollution métallique sur un bassin versant nécessite de déterminer au préalable les concentrations naturelles (ou bruit de fond géochimique) du bassin versant. Les bruits de fonds géochimiques en métaux dans les eaux dépendent de la nature géologique du bassin versant et des processus géologiques (altération chimique et érosion mécanique) qui affectent le bassin versant. Ainsi, les concentrations naturelles des ETM peuvent varier fortement d'un bassin versant à un autre et ce même à l'échelle régionale.

Des travaux recensent les valeurs mondiales pour les rivières des concentrations en ETM pour la fraction dissoute (Gaillardet et al., 1999; Gaillardet et al., 2003) et pour les matières en suspension (Viers et al., 2009) à partir des résultats obtenus sur plusieurs échantillons issus de différents sites de prélèvements dans le monde (Fig. 1-4).

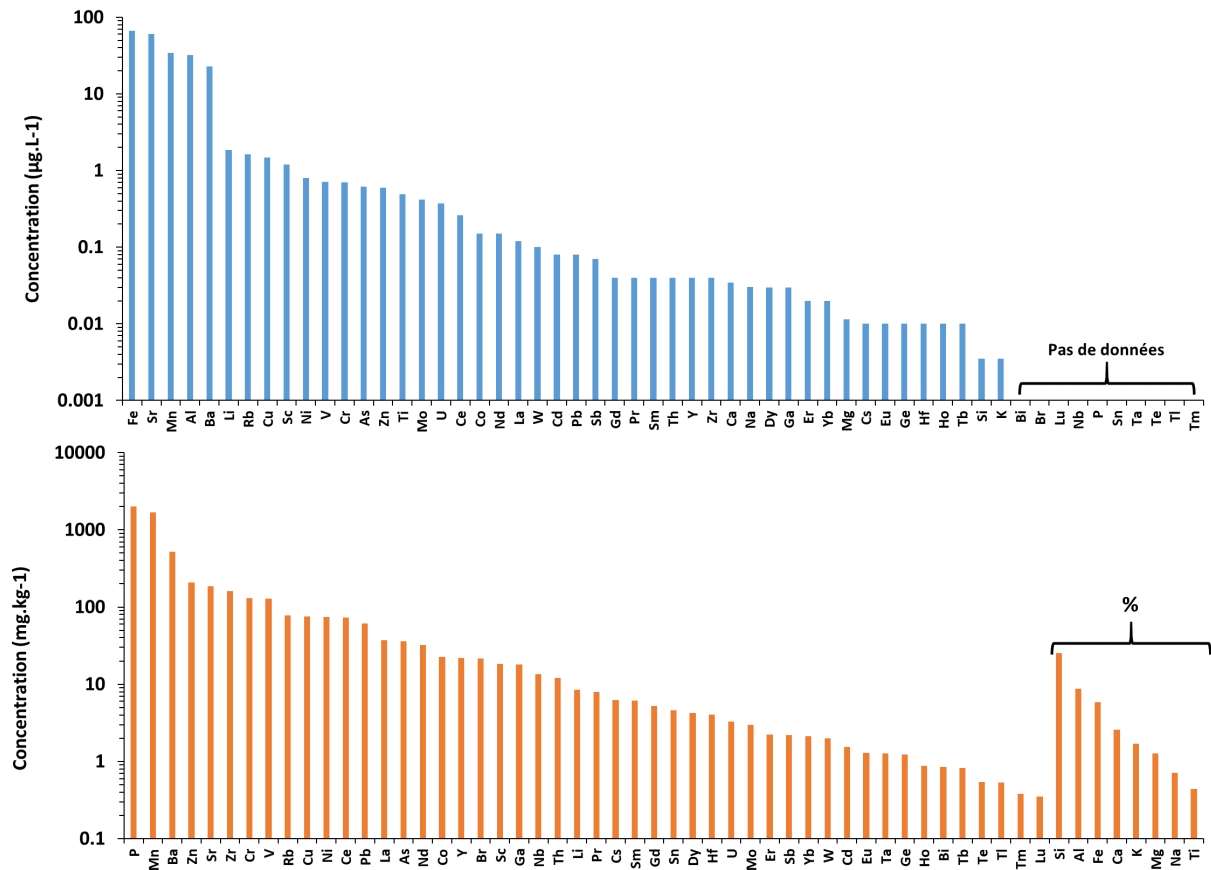


Fig. 1-4 : Moyennes mondiales des concentrations métalliques pour la fraction dissoute (histogramme bleu) et pour les matières en suspension (histogramme orange) dans les fleuves (d'après Gaillardet et al., 1999; Gaillardet et al., 2003; Viers et al., 2009).

1.2.1 La partition des métaux dans les milieux aquatiques

Les métaux sont présents sur deux fractions dans un environnement aquatique (Fig. 1-5 - Buffle and van Leeuwen, 1992) : la fraction dissoute (<0.2 µm) et la fraction particulaire. La fraction dissoute peut-être subdivisée en deux sous fractions distinctes (Fig. 1-5) :

- La fraction « vrai » dissous (<0.02 µm) qui comprend les formes ions libres, les différents complexes inorganiques et organiques, les acides aminés, les peptides, les protéines et les acides fulviques (Buffle and van Leeuwen, 1992) ;
- La fraction colloïdale (comprise entre 0.02 µm et 0.2 µm) qui comprend : les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, les différents complexes inorganiques et organiques, les virus, les polysaccharides, les acides humiques et les nanoparticules (Buffle and van Leeuwen, 1992).

La fraction particulaire correspond aux matières présentes dans la colonne d'eau et dont la taille est supérieure à 0.2µm (Fig. 1-5). L'origine de cette matière solide est explicable par l'altération chimique et l'érosion mécanique qui affectent les formations géologiques d'un bassin versant. Les métaux de la fraction particulaire ont donc deux origines principales : i) ceux qui sont

présents dans le réseau cristallin de la particule et de ce fait leurs origines sont dues aux processus géologiques de formation de la roche mère ; et ii) les métaux présents sur la particule par le biais d'un processus d'adsorption (passage de la fraction dissoute à la fraction particulaire) ou de précipitation et dont l'origine peut être naturelle mais aussi anthropique.

	Fraction « vrai » dissous 0.02 μm	Fraction colloïdale 0.2 μm	Fraction particulaire
Composants inorganiques	Ions libres Complexe inorganique	FeO(OH) MnO ₂ Phosphate	Argile Carbonate
Composants organiques	Acide aminé Peptide Protéine Acide fulvique	Complexe organique Polysaccharide Acide humique Nanoparticule	Virus Débris cellulaire Bactérie Algue

Fig. 1-5 : Distribution des différents composés inorganiques et organiques en fonction de leurs tailles dans un environnement aquatique (d'après Buffle and van Leeuwen, 1992).

La partition préférentielle, pour chaque métal, est déterminée par ses propriétés physiques et chimiques intrinsèques. Cependant, toute modification des propriétés physico-chimiques (e.g. pH, Eh, conductivité) du milieu peut entraîner une mobilité des métaux, c'est-à-dire un changement de phase porteuse.

1.2.2 La spéciation et la mobilité des métaux dans les environnements aquatiques

Goldschmidt (1937) a démontré que la solubilité des métaux peut être déterminée par le potentiel électrique correspondant au rapport de la charge ionique (Z) sur le rayon ionique (r). Trois familles se distinguent (Fig. 1-6) :

- Les cations mobiles (e.g. La, Sr, Na) qui possèdent une charge ionique relativement faible par rapport au rayon ionique ($Z/r < 3$) ;
- Les cations précipitants (e.g. Fe, Al) qui sont caractérisés par une charge ionique relativement équivalente au rayon ionique ($3 < Z/r < 10$) ;
- Les oxyanions solubles (e.g. V, Cr, Mn) qui possèdent une charge ionique relativement importante par rapport au rayon ionique ($Z/r > 10$).

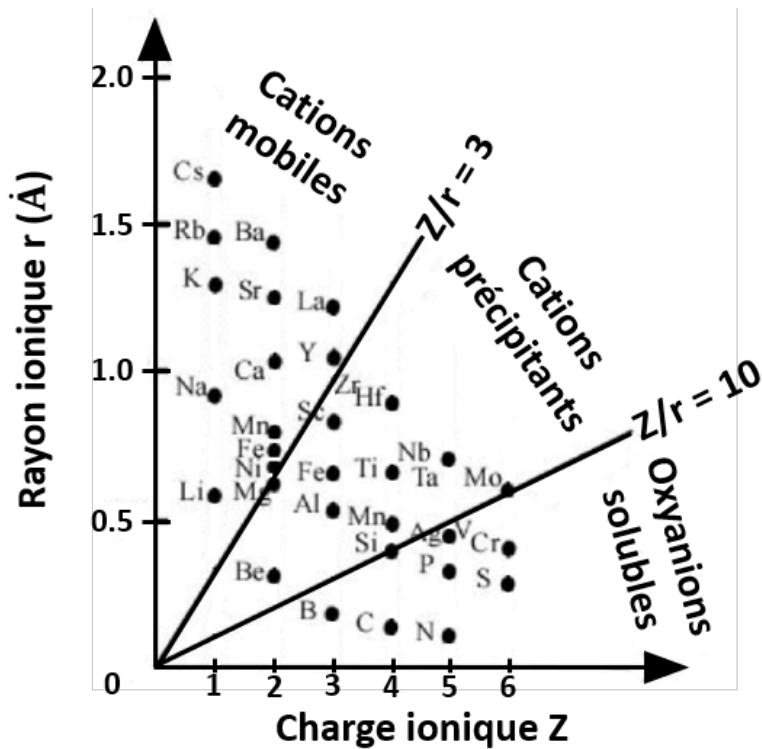


Fig. 1-6 : Solubilité des métaux en relation avec la charge ionique et le rayon ionique (d'après Goldschmidt, 1937).

La mobilité correspond à la capacité des métaux à changer de fraction. Le processus d'adsorption (fixation des métaux à la surface d'une particule), ou de désorption (relargage des métaux fixés à la surface d'une particule), est le principal mécanisme de transfert d'une phase à l'autre. Plus la surface spécifique est importante, plus l'adsorption potentielle sur la particule est grande (Loring and Rantala, 1992). La surface spécifique est plus importante pour les particules ayant une granulométrie plus fine que pour les particules possédant une granulométrie plus grossière (Loring and Rantala, 1992). Ainsi, les argiles ont un potentiel d'adsorption plus grand que les sables.

Gaillardet et al. (2003) ont fait le rapport des concentrations des métaux dans les eaux de rivières (cw) sur celles de la croûte continentale supérieure (cc). Le sodium servant de référence pour comparer la mobilité des autres éléments, le rapport de ce dernier a servi de normalisateur pour les autres éléments. Les auteurs ont identifié quatre groupes de mobilité (Fig. 1-7) :

1. Les éléments très mobiles (e.g. Sr et As) qui possèdent une mobilité équivalente ou supérieure à Na ;
2. Les éléments modérément mobiles (e.g. Cu et Mn) qui possèdent une mobilité 10 fois moindre que celle de Na ;
3. Les éléments faiblement mobiles (e.g. Lu et Th) qui possèdent une mobilité de 10 à 100 fois moindre que celle de Na ;

4. Les éléments immobiles (e.g. Al) qui possèdent une mobilité plus de 100 fois moindre que celle de Na.

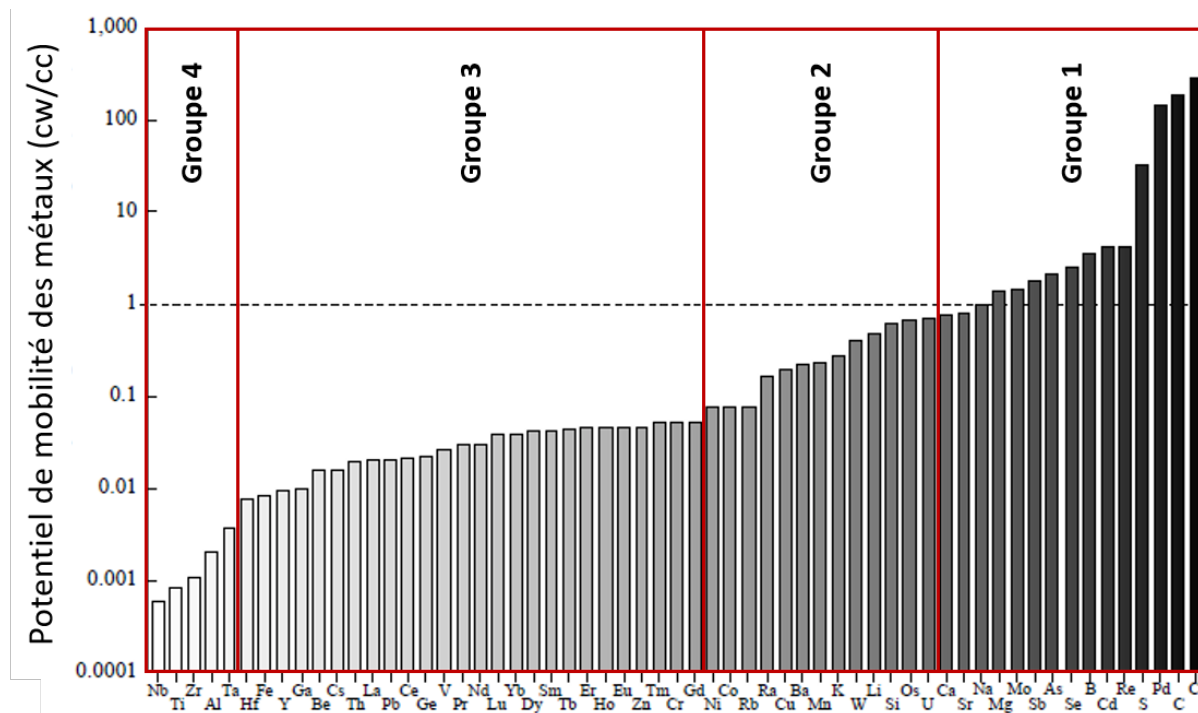


Fig. 1-7 : Histogramme des rapports des concentrations dissoutes des métaux des rivières sur celles de la croûte continentale supérieure (d'après Gaillardet et al., 2003).

Il est cependant nécessaire de préciser que cette hiérarchie ne reste qu'un modèle théorique. En effet, en fonction des conditions physico-chimiques, ce modèle peut changer d'un environnement aquatique à un autre.

1.2.3 Toxicité des ETM et normes environnementales

Les ETM sont considérés, pour certains d'entre eux (e.g. Cu et Zn) et pour une certaine gamme de concentrations, comme des éléments essentiels pour les organismes vivants (effet hormétique). Cependant, certains ETM sont aussi des éléments toxiques pour les organismes vivants (e.g. Cd, Hg, Pb et As). Des maladies tristement célèbres tels que la maladie de Itai-itai (intoxication au cadmium), la maladie de Minamata (intoxication au mercure) et le saturnisme (intoxication au plomb) sont des exemples de la toxicité des métaux pour l'Homme.

De ce fait, la surveillance des milieux aquatiques est une nécessité. La législation en vigueur au niveau européen sur la politique de qualité dans le domaine de l'eau est régie par la directive 2013/39/UE du 12 août 2013. La directive identifie quatre métaux (Cd, Hg, Ni et Pb) comme des substances prioritaires en termes de risque pour les environnements aquatiques. Elle permet de définir des normes de qualités environnementales (NQE) qui servent de valeurs seuils maximales. Au niveau

national, cette directive est renforcée par l'arrêté du 7 septembre 2015 qui établit le programme de surveillance de l'état des eaux. L'arrêté reprend les NQE des quatre métaux précédents et en fixe d'autres pour quatre métaux supplémentaires (As, Cr, Cu et Zn).

A partir de ces législations, un indice de toxicité pour ces métaux a pu être mis en place : l'indice METaux TOXiques totaux (METOX). L'indice METOX permet d'établir un seuil de toxicité lié à l'importance des concentrations de ces huit métaux dans les milieux aquatiques. Il est calculé en additionnant les flux journaliers de chaque métal ($Flux_i$) auquel un coefficient multiplicateur reflétant sa toxicité a été affecté (Y_i : 50 : Hg et Cd ; 10 : As et Pb ; 5 : Ni et Cu ; 1 : Cr et Zn) :

$$METOX = \sum Flux_i \times Y_i$$

En moyenne le flux METOX par habitant est de 0.23 gramme par jour. D'autres indicateurs existent comme l'Indicateur de Pollution Métallique (PIREN-Seine- Meybeck et al., 1997), l'Indice de Pollution Polymétallique (Agence de l'Eau Seine-Normandie- Ruiz-Fernández et al., 2003) et l'Indice de GEOaccumulation (Igeo- Muller, 1969). Cependant, ces indicateurs ne sont applicables que pour les métaux possédant des normes environnementales, et ils sont donc utilisés essentiellement par les gestionnaires comme les Agences de l'Eau.

Des normes de qualités environnementales existent donc pour certains ETM qui sont connus et identifiés comme dangereux pour les écosystèmes aquatiques. Cependant, la grande majorité des ETM et plus particulièrement les éléments émergents ne possèdent pas de telles normes. Un élément est considéré comme un polluant émergent s'il est apparu dans l'environnement suite à une nouvelle utilisation technologique, et/ou si les moyens analytiques précédemment utilisés par la communauté scientifique ne permettaient pas de le détecter (Cobelo-García et al., 2015). Les Terres Rares sont des éléments émergents et ne possèdent donc pas à l'heure actuelle de normes de qualité environnementale. Il est donc primordial de s'intéresser à ces éléments dans les environnements aquatiques. Une partie de cette étude vise à caractériser les eaux de surfaces pour ces éléments. Une présentation plus spécifique des Terres Rares a été menée et est présentée dans ce qui suit.

1.3 Présentation générale des Terres Rares

1.3.1 Les Terres Rares dans le tableau périodique des éléments

Les Terres Rares (REE pour Rare Earth Elements) représentent un groupe d'éléments constitué des 15 lanthanides (Ln), du scandium (Sc) et de l'yttrium (Y) (Fig. 1-8 – IUPAC, 1971). Le scandium et Y ne possèdent pas les mêmes structures atomiques que les lanthanides, mais ils sont tout de même considérés comme des Terres Rares du fait des propriétés chimiques identiques qu'ils partagent. Les

Terres Rares sont communément subdivisées en deux familles distinctes : i) les Terres Rares légères (LREE – du lanthane (La) à l’europium (Eu)) et ii) les Terres Rares lourdes (HREE – du gadolinium (Gd) au lutécium (Lu)).

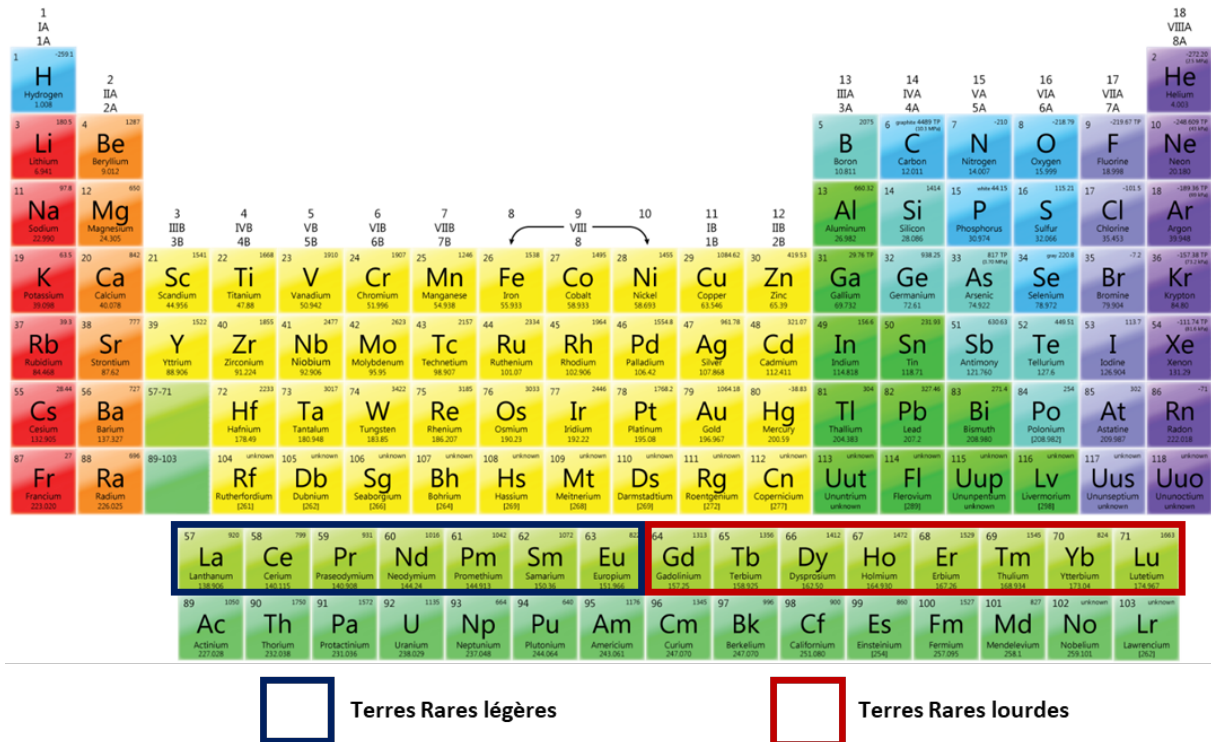


Fig. 1-8 : Zoom sur les Terres Rares dans le tableau périodique des éléments (d’après IUPAC, 1971).

1.3.2 Les minéraux et gisements de Terres Rares

Les Terres Rares sont naturellement présentes dans un grand nombre de minéraux. Cependant, les deux minéraux (Fig. 1-9) qui sont principalement exploités pour l’extraction des Terres Rares par l’industrie minière sont la monazite (orthophosphate de Terres Rares) et la bastnäsite (fluorocarbonate de Terres Rares) (BRGM, 2017).



Fig. 1-9 : Photographies des deux principaux minéraux exploités pour l’extraction des Terres Rares : la monazite (à gauche - Lavinsky, 2010b) et la bastnäsite (à droite - Lavinsky, 2010a).

Géologiquement, les Terres Rares ne sont pas si rares. En effet, l’abondance naturelle de ces dernières dans la croûte continentale supérieure est plus élevée que celle de l’or (Rudnick and Gao,

2003). Cependant, il existe une hétérogénéité dans leur l'abondance respective. Les Terres Rares légères sont plus abondantes (>90%) que les Terres Rares lourdes (2-3%) et les éléments avec un numéro atomique pair sont plus abondants que ceux avec un numéro atomique impair (effet Oddo-Harkins - Fig. 1-10). Enfin, parmi l'ensemble des Terres Rares, le cérium est celui qui est le plus abondant dans la croûte continentale supérieure (Fig. 1-10 - Rudnick and Gao, 2003).

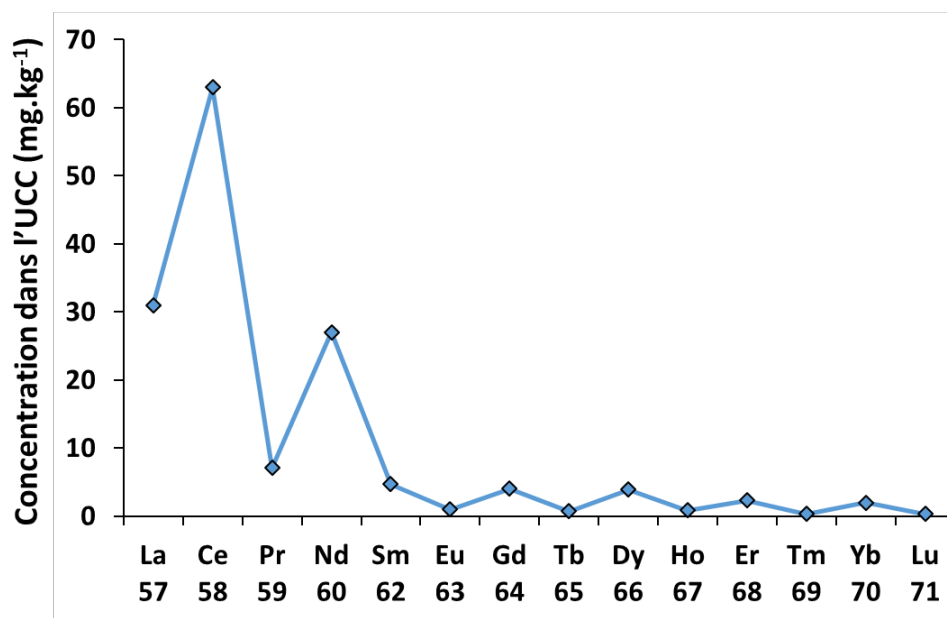


Fig. 1-10 : Concentration des Terres Rares dans la croûte continentale supérieure (d'après Rudnick and Gao, 2003).

Bien que présentes dans de nombreux minéraux et « assez » abondantes dans la croûte continentale supérieure, la répartition géographique des ressources en terre rares est hétérogène sur la surface terrestre. Ainsi, la Chine possède presque la moitié des gisements en Terres Rares connus à l'heure actuelle ; la réserve mondiale est estimée à 137 000 000 tonnes, et représente à elle seule 88% de la production minière annuelle (143 000 tonnes à l'échelle mondiale - Fig. 1-11). Les gisements, économiquement rentables, de Terres Rares sont issus en majorité de processus magmatiques (BRGM, 2017). La mine de Bayan Obo (Chine) est l'un des principaux sites d'extraction (BRGM, 2017). L'extraction des Terres Rares nécessite l'utilisation de techniques qui sont onéreuses mais aussi très polluantes pour l'environnement (BRGM, 2017).

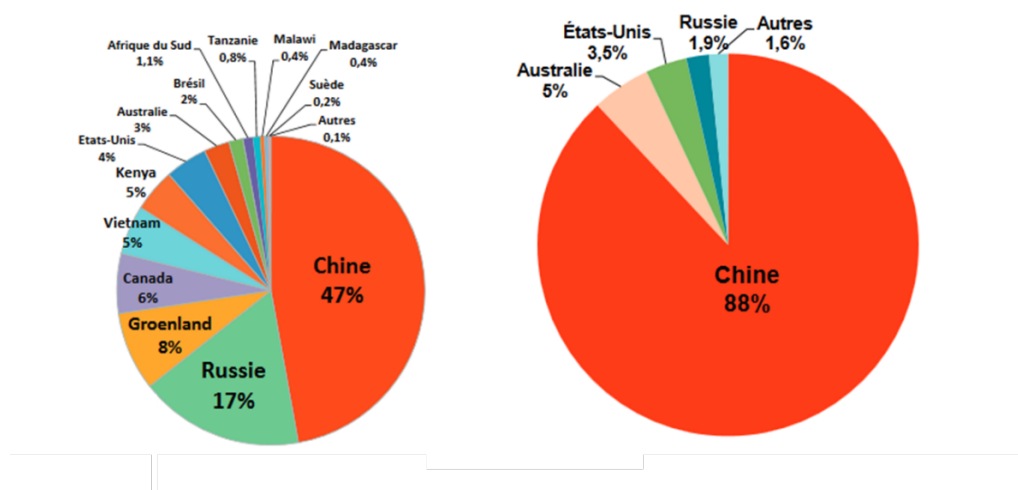


Fig. 1-11 : Répartition des ressources en Terres Rares dans le monde (à gauche – d’après (BRGM, 2017). Répartition de la production minière mondiale de Terres Rares en 2014 (à droite - d’après (BRGM, 2017).

1.3.3 L’économie des Terres Rares

Le monopole de la Chine sur la production mondiale des Terres Rares a engendré plusieurs variations importantes des prix des Terres Rares (Fig. 1-12). En effet, la Chine appliquait jusqu’en 2015 des quotas d’exportation sur les Terres Rares et utilisait ces quotas comme moyen de pression diplomatique sur la scène internationale. Par exemple, l’augmentation des prix de l’euporium, du terbium et du dysprosium (Fig. 1-12), en 2011, est la conséquence d’une baisse des quotas d’exportation du fait du conflit diplomatique qui oppose la Chine et le Japon sur la souveraineté des îles Senkaku en Mer de Chine. Depuis 2015, la Chine a mis fin à ses quotas d’exportation, ce qui explique la relative baisse et la stabilisation des cours boursiers (Fig. 1-12). Cependant, certains d’entre eux ont connu une forte augmentation de leur prix entre 2002 et 2016 ; par exemple la valeur du dysprosium a augmenté de 815% sur cette période de temps. Les pays occidentaux sont donc très dépendants de la Chine pour ces éléments. De ce fait, l’Union Européenne a classé les Terres Rares comme des éléments critiques pour les technologies (TCE – Cobelo-García et al., 2015). Les pays européens financent depuis quelques années des programmes de recherches pour évaluer le potentiel de futurs gisements primaires ou secondaires. En France, la majorité de ces programmes de recherches sont portés par le BRGM. Le projet ANR ASTER (2011 – 2015) visait à évaluer les flux et les stocks en Terres Rares en Europe. Cette étude a permis d’identifier l’importance relative de certaines Terres Rares en fonction de leur usage, et de distinguer les parts des importations et du recyclage dans l’approvisionnement. Ce projet a permis d’établir une carte du potentiel en Terres Rares de l’Europe et du Groenland. A l’issue de cette étude deux projets majeurs ont été portés par le BRGM :

- Le projet européen ENVIREE (2015 – 2018) qui avait pour objectif de démontrer la viabilité économique des nouvelles méthodes d'extraction et le traitement des Terres Rares provenant des déchets miniers ;
- Le projet ANR EXTRADE (2013 – 2017) qui a permis d'évaluer le potentiel économique du recyclage des Terres Rares contenus dans les petits appareils électroniques (e.g. disques durs, haut-parleurs, etc.) et les petits moteurs électriques.

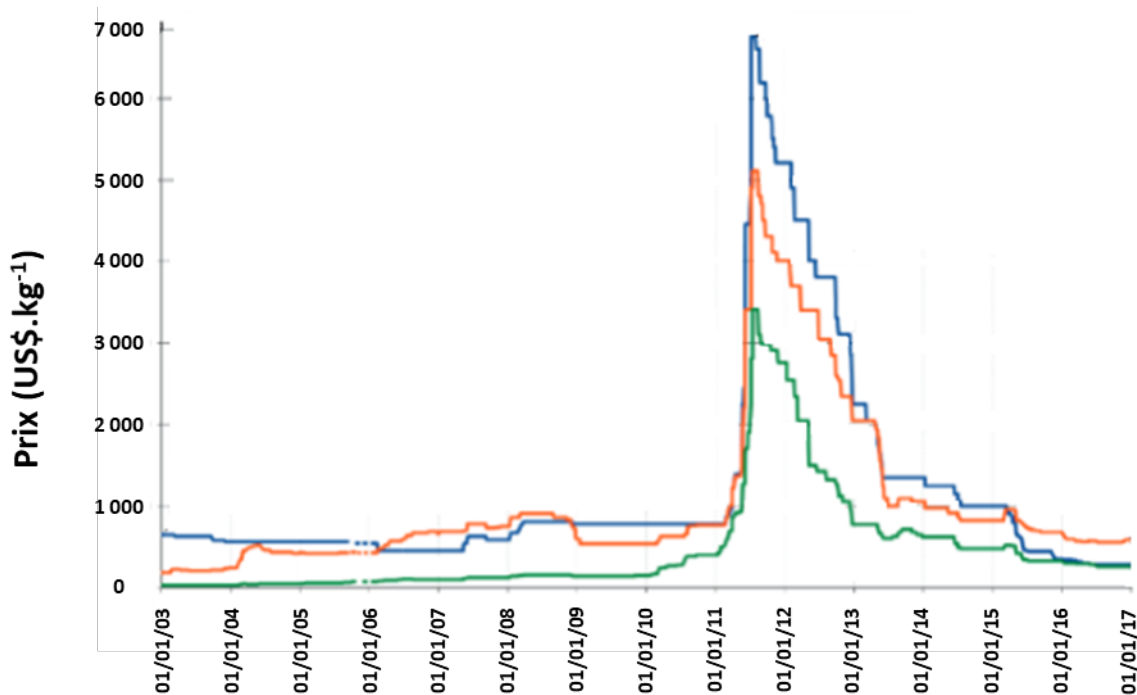


Fig. 1-12 : Evolution du prix de l'eupromium (en bleu), du terbium (en orange) et du dysprosium (en vert) (d'après BRGM, 2017).

1.3.4 Les usages des Terres Rares

Les Terres Rares sont de plus en plus utilisées dans nos industries modernes et notamment pour les technologies « vertes ». Les Terres Rares comme le cérium et le lanthane sont utilisées comme catalyseurs pour l'industrie pétrolière (13%) et pour l'industrie automobile (6%), soit 19% de la demande annuelle. Ils sont également des composants primordiaux pour la fabrication d'aimants permanents (20% de la demande annuelle) (Fig. 1-13 - BRGM, 2017).

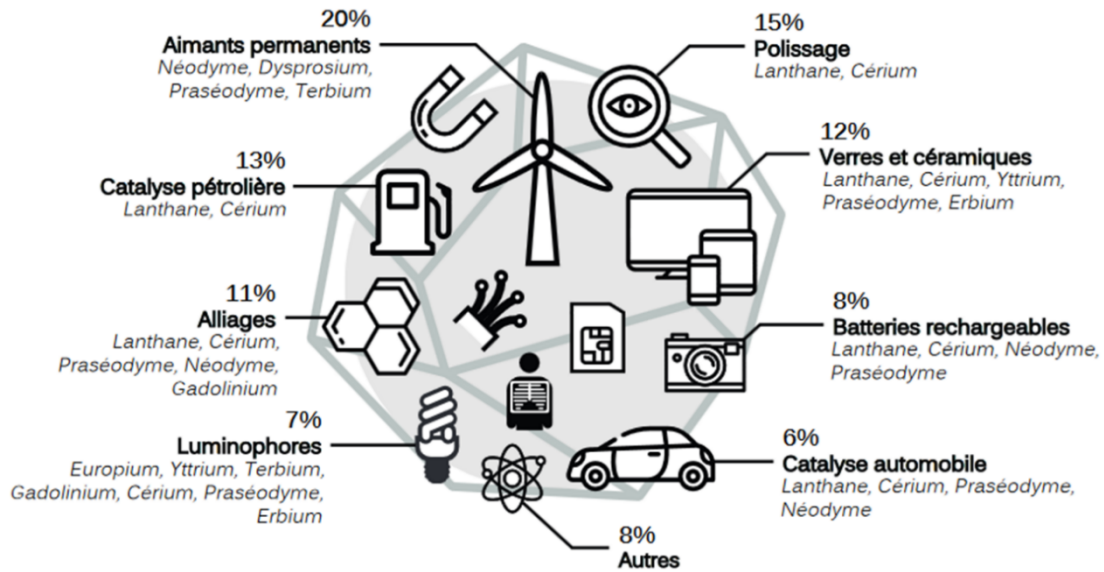


Fig. 1-13 : Présentation des différents usages nécessitant des terres rares (d'après BRGM, 2017).

1.4 Spéciation et mobilité des Terres Rares

1.4.1 La spéciation des Terres Rares dans les environnements aquatiques

La majorité des modèles de partition des Terres Rares dans les eaux naturelles s'appuie sur des études réalisées en milieu marin (Byrne and Kim, 1990; Cantrell and Byrne, 1987; De Baar et al., 1991; Elderfield, 1988; Erel and Morgan, 1991; Erel and Stolper, 1993; Koeppenkastrop and De Carlo, 1993; Lee and Byrne, 1992, 1993; Millero, 1992; Turner et al., 1981). Ainsi, ces modèles mettent en avant deux fractions distinctes, comme présentées précédemment : la fraction dissoute (regroupant la fraction « vrai » dissous et la fraction colloïdale) et la fraction particulaire. Les Terres Rares légères sont préférentiellement adsorbées à la surface des particules et à l'inverse les Terres Rares lourdes sont donc préférentiellement présentes sous la forme dissoute (Sholkovitz, 1995).

La fraction « vrai » dissous est la somme des concentrations en Terres Rares présentes sous la forme ion libre (majoritairement trivalent) et en partie pour celles présentes sous la forme des complexes organiques et inorganiques. Les ligands inorganiques, permettant la formation de complexes inorganiques, sont diversifiés et comprennent entre autres : OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- et NO_3^- (Gaillardet et al., 2003; Pearson, 1963). Cependant, la répartition entre les ions libres et les complexes n'est pas égale. En effet, les complexes sont les formes majoritairement présentes pour les eaux naturelles (Gaillardet et al., 2003; Johannesson et al., 1996). Les Terres Rares lourdes possèdent un potentiel de formation de complexes plus important que les Terres Rares légères du fait de leurs faibles rayons ioniques (Elderfield et al., 1990). Ainsi, Johannesson et al. (1996) ont déterminé que la séquence préférentielle des Terres Rares dans la fraction dissoute est : Complexe carbonatée > Ions

libres > Complexe sulfaté et/ou Complexe hydroxyle > Complexe fluorure > Complexe phosphaté. La forme carbonatée est donc la forme principale des Terres Rares pour la fraction dissoute avec une préférence des Terres Rares lourdes pour la forme dicarbonate (Johannesson et al., 1996).

Les Terres Rares sont également présentes sous la forme colloïdale (inorganiques ou organiques). De ce fait, la fraction dissoute (<0.2 μm) correspond à la somme des concentrations de Terres Rares sous la forme ions libres, sous la forme de complexes (organiques et inorganiques) mais aussi sous la forme colloïdale (organiques et inorganiques). Les Terres Rares présentes sous la forme colloïdale montrent un comportement géochimique identique à celles associées à la phase particulaire (Sholkovitz, 1995). Comme pour le fer, Sholkovitz (1992) a démontré qu'une large fraction des Terres Rares légères se trouve sur une forme colloïdale organique. De même, certaines Terres Rares peuvent être présentes dans la fraction colloïdale sous la forme de nanoparticules telles que La et Sm (Kulaksız and Bau, 2011b, 2013).

Les Terres Rares sont également présentes sur la fraction particulaire. Les Terres Rares sont adsorbées à la surface de la matrice solide et/ou présentes dans le réseau cristallin de la particule. Une forte affinité existe entre les Terres Rares, et particulièrement pour les Terres Rares légères, et les carbonates mais aussi les argiles (Benabdelkader et al., 2019; Elderfield and Boyle, 1986; Sholkovitz, 1989). Comme pour les autres ETM, les Terres Rares peuvent changer de phase porteuse en fonction de leurs spéciations chimiques et de leurs mobilités.

1.4.2 La spéciation et la mobilité des Terres Rares dans les environnements aquatiques

Le rayon ionique est l'une des propriétés physiques et chimiques des Terres Rares qui influence la spéciation de ces éléments dans des environnements naturels (e.g. rivières, fleuves, ...). Le rayon ionique des lanthanides diminue du La au Lu (Sholkovitz, 1992, 1995). Cette diminution du rayon ionique des Terres Rares légères aux Terres Rares lourdes a pour conséquence d'entraîner une augmentation de la constante de solubilité des Terres Rares légères aux Terres Rares lourdes (Sholkovitz, 1992).

Les Terres Rares font partie des éléments traces métalliques les moins mobilisables par altération chimique dans une colonne d'eau après Ta, Al, Zr, Ti et Nb (Fig. 1-7 - Elderfield et al., 1990; Gaillardet et al., 1997; Goldstein and Jacobsen, 1988; Martin et al., 1976; Sholkovitz, 1992, 1995). Cependant, des facteurs peuvent permettre la sorption ou la désorption des Terres Rares. Parmi eux, on retrouve le pH, les conditions d'oxydoréduction du milieu, la salinité, la concentration en carbone dissous (COD) et les agents chélatants (Migaszewski and Gałuszka, 2015). Le pH et la concentration en COD sont identifiés comme étant des agents importants dans les processus de mobilisation des Terres Rares.

Des études précédentes, comme celle menée par Xu and Han (2009), ont montré que lorsque le pH augmente, et donc le milieu devient plus alcalin, les concentrations dissoutes en Terres Rares diminuent favorisant les processus d'adsorption sur une matrice solide (Fig. 1-14). Les Terres Rares légères sont préférentiellement adsorbées par rapport aux Terres Rares lourdes (Sholkovitz, 1995). A l'inverse, lorsque le pH diminue, les Terres Rares sur les matrices solides subissent une désorption, augmentant les concentrations dissoutes en Terres Rares (Fig. 1-14 - Sholkovitz, 1995; Xu and Han, 2009). La séquence de désorption est la même que celle d'adsorption, à savoir les Terres Rares légères dans un premier temps et ensuite les Terres Rares lourdes dans un second temps (Sholkovitz, 1995).

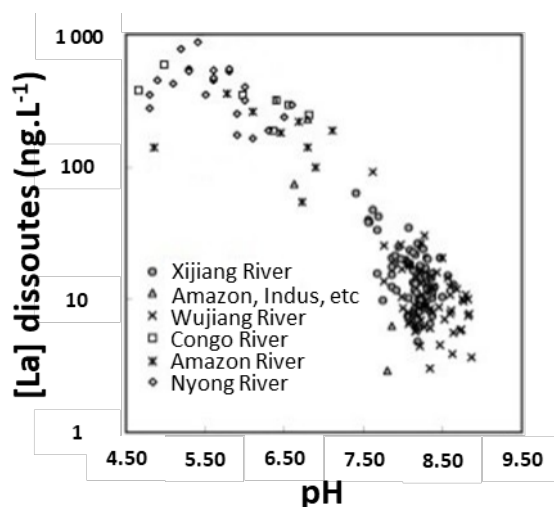


Fig. 1-14 : Relation négative entre les concentrations dissoutes en Terres Rares et le pH pour différents fleuves (d'après Xu and Han, 2009).

Une relation positive entre les concentrations dissoutes en Terres Rares et la concentration en carbone organique dissous (COD) a été mise en évidence, comme observé pour La sur la rivière Xijiang (Xu and Han, 2009). En effet, la présence de COD favorise la formation de complexes organiques qui sont plus stables (Migaszewski and Gałuszka, 2015). De ce fait, lorsque les teneurs en COD augmentent les teneurs dissoutes en Terres Rares augmentent également, et ce particulièrement pour les Terres Rares légères (Fig. 1-15 - Migaszewski and Gałuszka, 2015; Xu and Han, 2009).

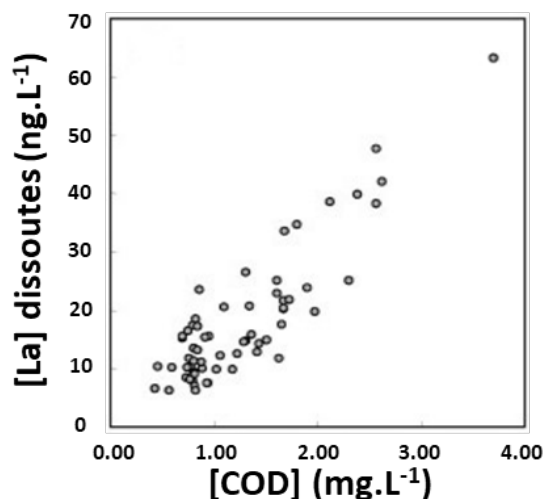


Fig. 1-15 : Relation positive entre les concentrations dissoutes en Terres Rares (e.g. La, ng.L⁻¹) et les concentrations en COD pour la rivière Xijiang en Chine (d'après Xu and Han, 2009).

1.5 Matériaux de référence utilisés pour l'étude des Terres Rares

Du fait de la différence d'abondance entre les Terres Rares et de l'effet de Oddo-Harkins, les concentrations en Terres Rares paires sont plus importantes que les concentrations en Terres Rares impaires. De ce fait, il est admis de normaliser les concentrations par celles d'un matériau de référence. Ainsi, les variations de concentration que l'on peut observer sont masquées. Plusieurs références ont été ou sont utilisées par la communauté des géochimistes. Elles sont regroupées sous trois types de matériaux géologiques :

- Les météorites chondritiques ;
- La croûte continentale supérieure ;
- Les « shales ».

Le choix du matériau géologique dépend de la nature géologique de l'échantillon étudié. Ainsi, les météorites chondritiques et la croûte continentale supérieure seront préférentiellement utilisées pour normaliser les roches ignées. A l'inverse, les « shales » et les sédiments non consolidés sont préférentiellement utilisés pour normaliser les différents échantillons naturels comme les sédiments et les eaux (Bau et al., 2018). Parmi les matériaux de référence employés pour la géochimie environnementale, trois sont majoritairement utilisés :

1. Le PAAS (« Post Archean Australian Shales ») correspond à la moyenne de 23 « shales » du continent australien (Nance and Taylor, 1976). Le PAAS est le « shale » le plus couramment utilisé pour la normalisation des Terres Rares. Il a été préparé et mesuré par Nance and Taylor (1976) et remesuré par McLennan (1989) dans le but d'affiner les valeurs obtenues;

2. La NASC (« North American Shale Composite ») est un composite de 40 « shales » du continent Nord-américain (Haskin et al., 1966). Les données de la NASC ont été reportées par Haskin et ses co-auteurs dans deux études (Haskin et al., 1966; Haskin and Haskin, 1966). Il a été remis à jour par Gromet et al. (1984) ;
3. Le MUQ (« Mud from Queensland ») est un composite de sédiments à grains fins non consolidés issu de l'état du Queensland en Australie (Kamber et al., 2005). Il ne s'agit donc pas d'un « shale ». Il peut exister des différences spécifiques entre un « shale » et un sédiment de surface comme discuté par Condie (1993).

Plus récemment, Bau et al. (2018) ont remis au jour un matériel européen (Haskin and Haskin, 1966; Minami, 1935) qui est l'EUS (« European Shale »). L'EUS est issu d'un « shale » Phanérozoïque qui a été préparé et mesuré pour la première fois par Minami (1935). D'après Bau et al. (2018), l'EUS peut être utilisé pour la normalisation des sédiments, des eaux naturelles, des eaux issues des stations d'épuration et des échantillons biologiques. Les concentrations entre les trois « shales » (PAAS, NASC et EUS) et le MUQ restent malgré tout très proches permettant, d'après Bau et al. (2018), de s'affranchir de la nécessité d'avoir un matériau de référence régional, sous réserve de l'absence d'anomalie(s) régionale(s) significative(s), pour l'étude des Terres Rares (Fig. 1-16 – Bau et al., 2018). Dans cette logique, Bau et al. (2018) ont introduit l'idée d'un « shale » mondial (« World Shale » - WSH). Les valeurs du WSH sont obtenues en faisant la moyenne des données des shales précédents, à savoir le PASS (Pourmand et al., 2012), la NASC (McLennan, 1989) et l'EUS (Bau et al., 2018).

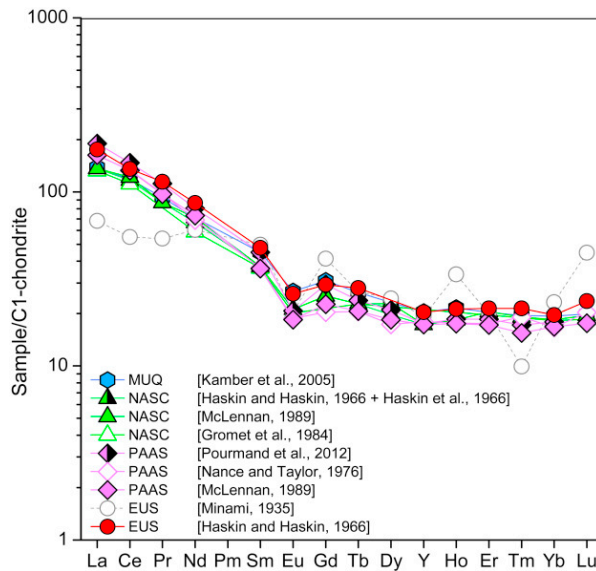


Fig. 1-16 : Spectres de Terres Rares des différents matériaux utilisés pour normaliser (d'après Bau et al., 2018).

Les teneurs de la PAAS, de la NASC, du MUQ et de l'EUS sont reportées dans le Tab. 1-1.

Tab. 1-1 : Concentrations des différents « shales » et d'un sédiment non consolidé, utilisées pour normaliser les Terres Rares (d'après Bau et al., 2018; Gromet et al., 1984; Haskin et al., 1966; Haskin and Haskin, 1966; Kamber et al., 2005; McLennan, 1989; Minami, 1935; Nance and Taylor, 1976; Pourmand et al., 2012).

mg/kg	(Nance and Taylor, 1976)		(McLennan, 1989)		(Pourmand et al., 2012)		(Haskin and Haskin, 1966 ; Haskin et al., 1966)		(Gromet et al., 1984)		(McLennan, 1989)	
	PAAS	PAAS	PAAS	PAAS	PAAS	PAAS	NASC	NASC	NASC	NASC	NASC	NASC
Y	28	27	27.31	27	27.31	27	27	27	27	27	27	27
La	38	38.2	44.56	38.2	44.56	32	32	32	31.1	32	32	32
Ce	80	79.6	88.25	79.6	88.25	70	70	70	66.7	73	73	73
Pr	8.9	8.83	10.15	8.83	10.15	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
Nd	32	33.9	37.32	33.9	37.32	31	31	31	27.4	33	33	33
Sm	5.6	5.55	6.884	5.55	6.884	5.7	5.7	5.7	5.59	5.7	5.7	5.7
Eu	1.1	1.08	1.215	1.08	1.215	1.24	1.24	1.24	1.18	1.24	1.24	1.24
Gd	4.2	4.66	6.043	4.66	6.043	5.21	5.21	5.21	0.85	5.2	5.2	5.2
Tb	0.77	0.774	0.8914	0.774	0.8914	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
Dy	4.4	4.68	5.325	4.68	5.325	5	5	5	5.8	5.8	5.8	5.8
Ho	1	0.991	1.053	0.991	1.053	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
Er	2.9	2.85	3.075	2.85	3.075	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
Tm	0.5	0.405	0.451	0.405	0.451	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Yb	2.8	2.82	3.012	2.82	3.012	3.1	3.1	3.1	3.06	3.1	3.1	3.1
Lu	0.5	0.433	0.4386	0.433	0.4386	0.48	0.48	0.48	0.456	0.48	0.48	0.48

mg/kg	(Kamber et al., 2005)		(Minami, 1935)		(Haskin and Haskin, 1966)		(Bau et al., 2018)		(Bau et al., 2018)	
	MUQ	EUS	EUS	EUS	EUS	EUS	WSH	WSH	WSH	WSH
Y	31.85	30	31.8	31.8	31.8	31.9	28.7	28.7	28.7	28.7
La	32.51	16	41.1	41.1	41.1	44.3	40.3	40.3	40.3	40.3
Ce	71.09	33	81.3	81.3	81.3	88.5	83.3	83.3	83.3	83.3
Pr	8.46	4.9	10.4	10.4	10.4	10.6	9.54	9.54	9.54	9.54
Nd	32.91	28	40.1	40.1	40.1	39.5	36.6	36.6	36.6	36.6
Sm	6.88	7.6	7.3	7.3	7.3	7.3	6.63	6.63	6.63	6.63
Eu	1.57	1.2	1.52	1.52	1.52	1.48	1.31	1.31	1.31	1.31
Gd	6.36	8.5	6.03	6.03	6.03	6.34	5.86	5.86	5.86	5.86
Tb	0.99	1	1.05	1.05	1.05	0.944	0.9	0.9	0.9	0.9
Dy	5.89	6.2	1.2	1.2	1.2	5.86	5.66	5.66	5.66	5.66
Ho	1.22	1.9	3.55	3.55	3.55	1.17	1.09	1.09	1.09	1.09
Er	3.37	3.3	0.56	0.56	0.56	3.43	3.3	3.3	3.3	3.3
Tm	0.51	0.26	3.29	3.29	3.29	0.492	0.48	0.48	0.48	0.48
Yb	3.25	3.9	0.58	0.58	0.58	3.26	3.12	3.12	3.12	3.12
Lu	0.49	1.1	0.485	0.485	0.485	0.485	0.47	0.47	0.47	0.47

1.6 Notion d'enrichissement, d'appauvrissement et d'anomalie des spectres en Terres Rares

A partir de la normalisation par un matériau de référence, il est possible d'obtenir des spectres des Terres Rares (Fig. 1-17). La représentation sous la forme de spectre est couramment utilisée car elle permet de visualiser facilement toute déviation à la référence. De ce fait, des échantillons ayant des teneurs du même ordre de grandeur que celles du matériau de référence sont caractérisés par un spectre plat (Fig. 1-17). A l'inverse, un spectre avec une pente non nulle traduit un enrichissement ou un appauvrissement en Terres Rares lourdes par rapport au matériau de référence (Fig. 1-17).

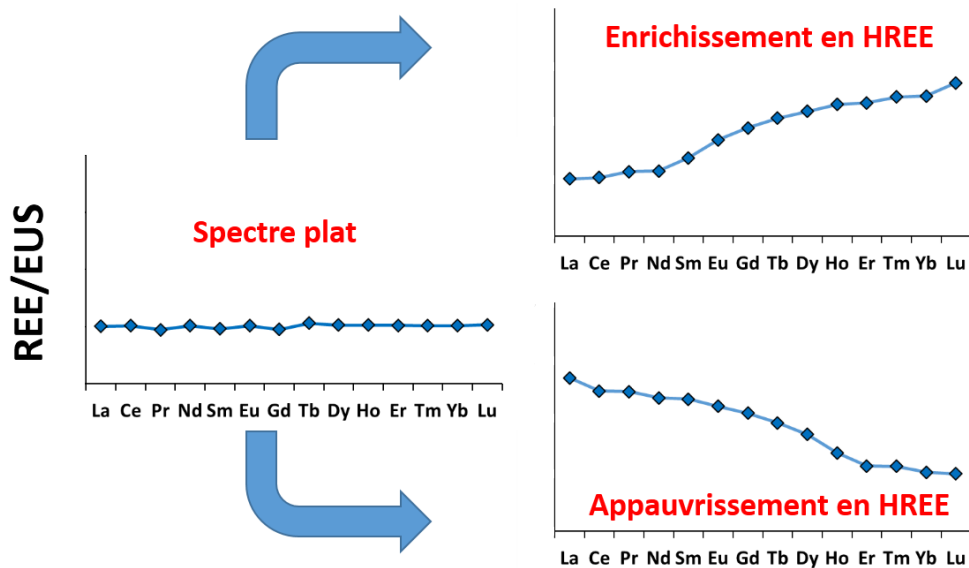


Fig. 1-17 : Graphiques théoriques : i) d'un spectre plat de Terres Rares (REE) normalisé par l'EUS; ii) d'un spectre présentant un enrichissement relatif en Terres Rares lourdes ; et iii) d'un spectre présentant un appauvrissement relatif en Terres Rares lourdes.

Si un élément montre une déviation par rapport aux éléments à sa proximité, on parle alors d'anomalie positive ou négative (Fig. 1-18). Il est possible de quantifier les anomalies en faisant le rapport entre la concentration normalisée de l'élément dans l'échantillon et la concentration normalisée que devrait avoir cet élément s'il n'y avait pas d'anomalie. Cette valeur sans anomalie est obtenue à partir des concentrations normalisées des éléments se trouvant à sa proximité. Par exemple, la Fig. 1-18 montre une anomalie positive en Gd et sa valeur théorique qui est obtenue à partir de Sm et Tb. Les précédentes études présentent des spectres de Terres Rares avec des tendances différentes. La forme du spectre dépend de plusieurs paramètres comme la matrice de l'échantillon, la nature géologique des particules issues du bassin versant, les paramètres physico-chimiques du milieu, etc. Deux tendances sont principalement observées par la communauté scientifique, le profil linéaire (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 2002; Song et al., 2017) et le profil logarithmique (e.g. Kulaksız and Bau, 2011b).

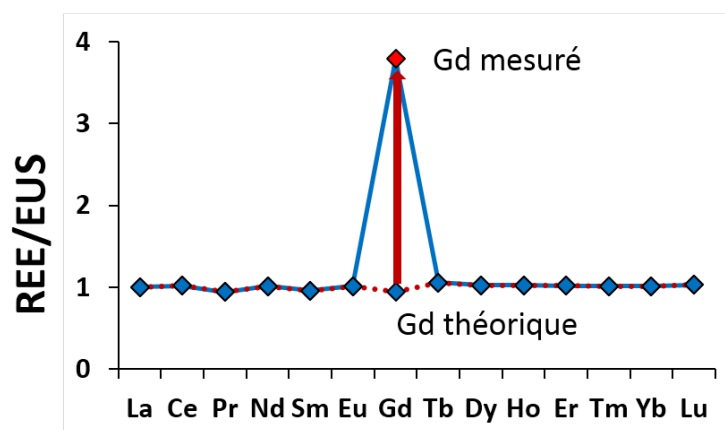


Fig. 1-18 : Spectre théorique de Terres Rares (REE) normalisé par l'EUS avec mise en évidence d'une anomalie positive en gadolinium (Gd).

1.6.1 Exemples d'anomalies : le cérium, l'euporium et le gadolinium

Les Terres Rares sous la forme ions libres sont majoritairement trivalents (REE^{3+}). Cependant, le cérium (Ce) et l'euporium (Eu) font exception. Ils possèdent des degrés d'oxydation et de solubilité contrastés. Ainsi, il est possible d'observer des anomalies naturelles pour ces deux éléments.

L'enrichissement ou l'appauvrissement de Ce peut s'expliquer par la formation préférentielle de la forme tétravalente (Ce^{4+}) par rapport à la forme trivalente dans des conditions oxydantes (Bau, 1999; Bau and Koschinsky, 2009; Pourret et al., 2008; Tanaka et al., 2010). De plus, la forme Ce^{4+} est stable dans des conditions normales de température, de pH et de Eh (Fig. 1-19 - Bau, 1999; Bau and Koschinsky, 2009; Kraemer et al., 2017; Pourret et al., 2008; Takeno, 2005; Tanaka et al., 2010).

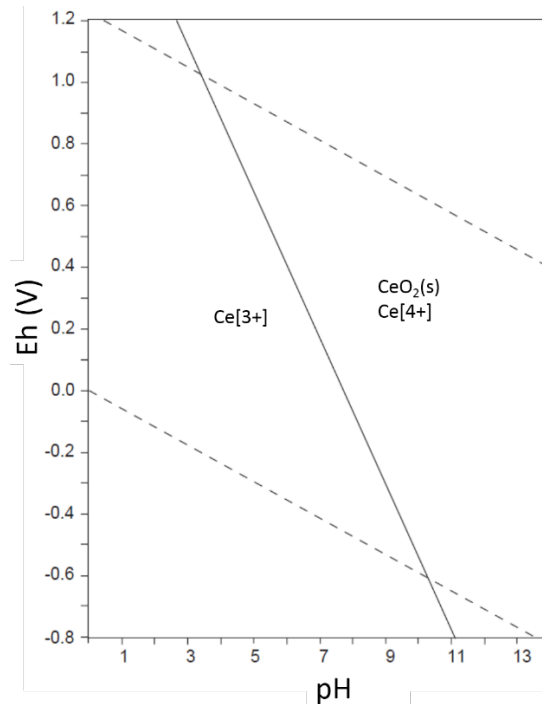


Fig. 1-19 : Diagramme de Pourbaix pour le système Ce-O-H (d'après Takeno, 2005).

Ainsi, le piégeage se produit selon trois étapes distinctes et indépendantes (Bau, 1999; Bau and Koschinsky, 2009) :

1. La sorption initiale de la forme Ce^{3+} dans la colonne d'eau ;
2. Une oxydation partielle du Ce^{3+} en Ce^{4+} à la surface des (hydro)oxydes de Mn et de Fe ;
3. La désorption limitée du Ce^{4+} par rapport aux autres Terres Rares présentes sous la forme trivalente.

De ce fait, au fur et à mesure du temps, le cérium de la fraction dissoute s'appauvrit au profit de la fraction solide, ceci entraînant une anomalie négative de la fraction dissoute (Kraemer et al., 2017).

L'enrichissement ou l'appauvrissement de l'euporium est généralement attribué à la tendance de ce dernier à être incorporé de préférence dans les feldspath plagioclases par rapport aux autres minéraux magmatiques (Bau, 1991). L'euporium est un élément incompatible sous la forme trivalente dans un magma oxydant, il est préférentiellement incorporé dans les plagioclases sous la forme divalente dans un magma réducteur, où il se substitue au calcium divalent. L'apparition de la forme divalente d'euporium n'est donc possible que dans des fluides de hautes températures (> 200°C) (Bau, 1991). L'un des exemples majeurs de cette anomalie en Eu est observé sur la Lune (Warren and Taylor, 2014). Les anorthosites (roche composée à hauteur de 90% à 100% de feldspath plagioclase) des anciens continents lunaires possèdent des anomalies très élevées en Eu (Fig. 1-20 – Warren and Taylor, 2014). A l'inverse, les roches des anciennes zones océaniques lunaires, essentiellement composées de

basalte, montrent des anomalies négatives en Eu (Fig. 1-20 – Warren and Taylor, 2014). Les basaltes de la Lune sont assez semblables à ceux présents sur Terre à l'exception qu'ils sont plus pauvres en feldspath plagioclase, ce qui explique les anomalies négatives observées. La formation géologique des roches mères d'un bassin versant explique donc grandement les anomalies en Eu observées dans les milieux aquatiques (par le biais des processus d'altération).

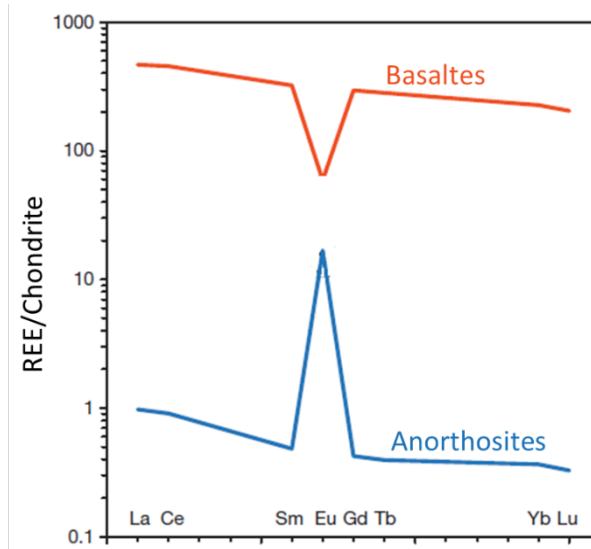


Fig. 1-20 : Spectres de Terres Rares (REE), normalisés par les valeurs des chondrites, pour les basaltes et les anorthosites de la Lune (Warren and Taylor, 2014).

Les Terres Rares peuvent également présenter des anomalies positives dans l'environnement du fait de certaines activités anthropiques. Les concentrations en Gd anthropique (Gd_{anthr}) sont calculées à partir de la différence entre la concentration en Gd mesurée $[Gd]$ et la concentration en Gd naturelle. Cette dernière correspond au rapport de la concentration en Gd mesurée $[Gd]$ sur la valeur de l'anomalie en Gd (Gd^*) ; la valeur de Gd^* correspond au rapport entre la concentration mesurée en Gd normalisée (GdN) et l'interpolation de la concentration naturelle de Gd normalisée. L'interpolation de la concentration naturelle de Gd est déterminée (la plupart du temps) à partir des concentrations de deux autres Terres Rares normalisés qui sont multipliées par des coefficients de pondération (obtenues par le biais de la méthode des barycentre), telles que Sm et Tb (Elbaz-Poulichet et al., 2002; Rabiet et al., 2005).

$$Gd_{anthr} = [Gd] - \frac{[Gd]}{Gd^*} = [Gd] - \frac{[Gd]}{\left(\frac{[GdN]}{([SmN] \times 0.33 + [TbN] \times 0.67)} \right)}$$

Des anomalies positives en Gd dissous dans des eaux marines ont été recensées dans la littérature tout en restant faibles (< 1.5) (Byrne and Li, 1995; De Baar et al., 1985; Kim et al., 1991; Lee

and Byrne, 1994). Ces anomalies sont naturelles et s'expliquent par le fait que Gd tend généralement à former des complexes plus stables avec des ligands inorganiques en solution (Lee and Byrne, 1993).

Lorsque les anomalies en Gd sont supérieures à 1.5, la plupart des études attribue l'origine de Gd_{anthr} à son utilisation comme agent de contraste pour les Imageries par Résonance Magnétique (IRM - e.g. Bau and Dulski, 1996; Hatje et al., 2016; Song et al., 2017). L'ion libre Gd(III) est toxique pour l'Homme, ce dernier est donc injecté au patient sous la forme d'un complexe chimique stable. Il existe plusieurs molécules actives d'agent de contraste contenant du gadolinium (e.g Gd-DTPA, Gd-DOTA, ...). Certaines de ces molécules sont plus fréquemment utilisées comme l'acide gadopentétique (Gd-DTPA) et l'acide gadotérique (Gd-DOTA). Du fait de leurs grandes stabilités, l'agent de contraste n'est pas censé être stocké dans l'organisme du patient et est donc excrété dans les premières heures suivant l'examen. Cependant, Kümmerer and Helmers (2000) ont montré que l'on pouvait détecter du Gd dans les urines d'un patient, jusqu'à 40 jours après l'examen, sous forme de traces (de 350 mg.L^{-1} le premier jour à $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ le quarantième jour). Du fait de la très grande stabilité de ces complexes, Gd anthropique ne serait ni absorbé, ni coprécipité et ne subirait pas d'échange ionique avec la matière particulaire organique ou inorganique – il serait donc inerte cinétiquement (Möller et al., 2002). De ce fait, les stations de traitement des eaux usées seraient, en l'état actuel, dans l'incapacité de le traiter et Gd serait donc rejeté dans les environnements aquatiques (Bau and Dulski, 1996).

Les premières anomalies de Gd dissous d'origine anthropique ont été mesurées à Berlin pour des effluents de stations de traitement des eaux usées et des eaux de surfaces (Fig. 1-21 - Bau and Dulski, 1996). Les eaux de surfaces alimentant les nappes superficielles, des anomalies ont même été détectées dans l'eau potable (Fig. 1-21 - Bau and Dulski, 1996). La teneur la plus élevée rapportée par cette étude est de $1\,100 \text{ ng.L}^{-1}$ ($7\,000 \text{ pmol.kg}^{-1}$) et a été trouvée pour un échantillon d'effluent de stations de traitement des eaux usées. Cette valeur est largement supérieure à la valeur naturelle estimée à 0.630 ng.L^{-1} (4 pmol.kg^{-1} - Bau and Dulski, 1996). Depuis, plusieurs études à travers le monde ont reporté des anomalies en Gd d'origine anthropique dans les environnements aquatiques (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 2002; Hatje et al., 2016; Klaver et al., 2014; Knappe et al., 2005; Kulaksiz and Bau, 2011a; Rabiet et al., 2005; Song et al., 2017). **Il reste nécessaire i) de mieux documenter la littérature scientifique sur la quantification de Gd_{anthr} ; ii) de mieux comprendre le comportement géochimique de Gd_{anthr} dans les environnements aquatiques ; iii) de voir l'évolution des concentrations et des flux exportés par les STEU aux milieux naturels ; et iv) de déterminer le potentiel impact écotoxicologique de cet élément.**

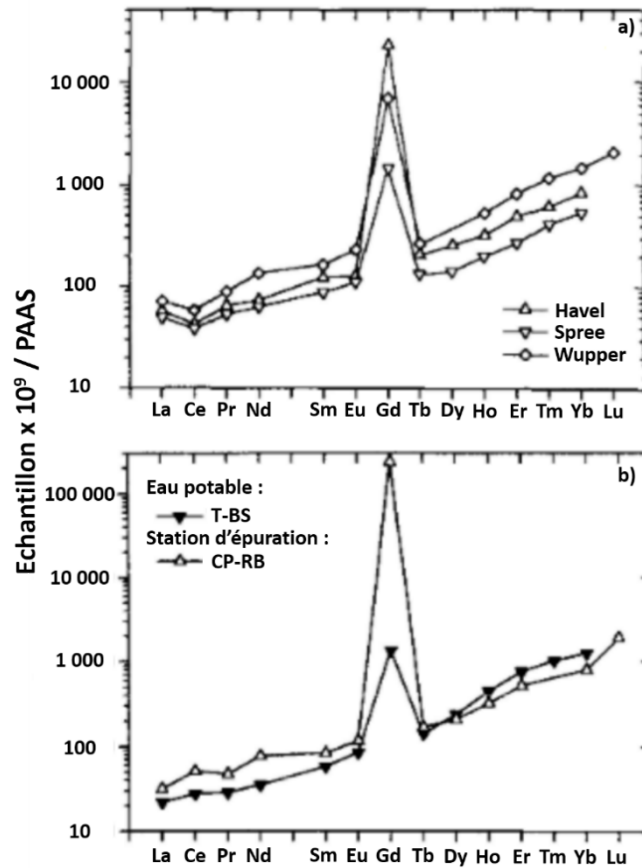


Fig. 1-21 : a) Spectres de Terres Rares, normalisés par le PAAS, pour des échantillons dissous (<0.2 μm) avec des anomalies en gadolinium (Gd) de trois rivières allemandes : la Havel, la Spree et la Wupper (d'après Bau and Dulski (1996). b) Spectres de Terres Rares, normalisés par le PAAS, pour des échantillons dissous (<0.2 μm) de l'eau du robinet de Berlin (T-BS) et de l'effluent d'une station de traitement des eaux usées de Berlin (CP-RB) avec des anomalies en gadolinium (Gd - Bau and Dulski (1996).

1.7 Toxicité des Terres Rares

La majorité des études sur la toxicité des Terres Rares sur la santé humaine se focalise sur le gadolinium, utilisé dans les agents de contraste pour les IRM (Broome, 2008; Marckmann et al., 2008; Prince et al., 2008; Ramalho et al., 2016). Le gadolinium, présent dans ces solutions, franchit la barrière biologique hémato-encéphalique et s'accumule autour du cerveau au cours du temps (Fig. 1-22 – e.g. Daneman and Prat, 2015; Kanda et al., 2017; Montagne et al., 2016; Ramalho et al., 2016; Ranga et al., 2017; Vergauwen et al., 2018). Cette accumulation peut entraîner des dommages neurologiques (e.g. Daneman and Prat, 2015; Kanda et al., 2017; Montagne et al., 2016; Ramalho et al., 2016; Ranga et al., 2017; Vergauwen et al., 2018).

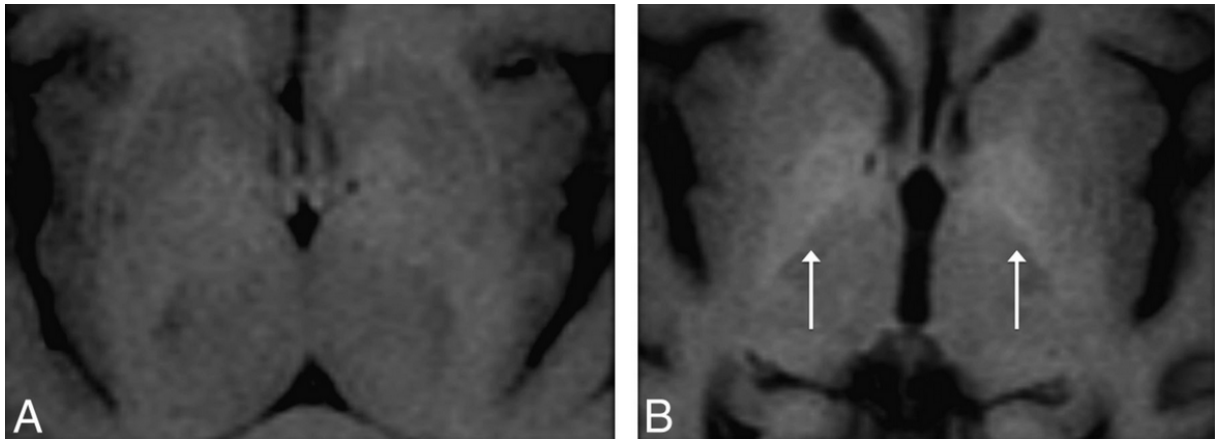


Fig. 1-22 : IRM d'une patiente après la première injection (A) et après la cinquième injection trois ans plus tard (B) d'une solution de gadolinium comme agent de contraste. Les flèches pointent des zones d'accumulation (en blanc) qui étaient indétectables lors du premier examen (d'après Ramalho et al., 2016).

Les Terres Rares ont été détectées dans plusieurs parties du corps humain tels que les ongles, les cheveux et les fluides corporels (lait maternel, sérum et sperme- Gomez-Aracena et al., 2006; Heller et al., 2012; Poniedzialek et al., 2017; Porru et al., 2001). Poniedzialek et al. (2017) ont montré que le lait maternel d'une mère fumeuse présente des teneurs en néodyme (Nd) plus élevées que celui d'une mère non fumeuse. Parmi les autres effets toxiques connus, on retrouve :

1. Une exposition au lanthane (La) chez l'enfant peut entraîner une diminution du quotient intellectuel (Zhu et al., 1996) ;
2. Une exposition au Ce peut engendrer une pneumoconiose (Porru et al., 2001) ;
3. Une exposition aux Terres Rares en général peut entraîner une altération osseuse (compétition des formes trivalentes des Terres Rares avec l'ion libre de calcium), la formation de fibrose, une stérilité masculine ; ce sont également de puissants génotoxiques (Chen et al., 2015b; Chen et al., 2015c; Chen and Zhu, 2008; Jenkins et al., 2011; Marzec-Wróblewska et al., 2015).

Cependant, les connaissances actuelles sur la toxicité de ces éléments restent insuffisantes et nécessitent plus d'investigations par la communauté scientifique dans les années à venir afin de fixer, à termes des valeurs de NQE.

A partir des travaux réalisés par Zhuang et al. (2017) sur les teneurs en Terres Rares dans les légumes et les céréales en Chine, une limite acceptable d'ingestion journalière de Terres Rares cumulées pour l'Homme a été proposée à $70 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids corporel.

Chapitre 2. Les Éléments Traces Métalliques issus des sources urbaines

2.1 Introduction

Les grandes métropoles s'agrandissent et concentrent de plus en plus la population mondiale. Depuis 2009, la part de la population mondiale vivant en ville est supérieure à la part de population vivant dans une zone rurale (Fig. 2-1 - United Nations, 2014). Selon l'Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE), une aire urbaine est un ensemble de communes, d'un seul tenant et sans enclave, constitué par un pôle urbain (unité urbaine) de plus de 10 000 emplois, et par des communes rurales ou unités urbaines (couronne périurbaine). Au moins 40% de la population résidente ayant un emploi dans le pôle ou dans des communes attirées par celui-ci. Les zones urbaines représentent donc des zones d'étude stratégiques. A l'échelle du territoire français, huit aires urbaines accueillent chacune une population de plus de 1 000 000 d'habitants, la principale étant l'aire urbaine de Paris (environ 12 570 000 habitants) et Bordeaux étant la cinquième avec 1 200 000 habitants.

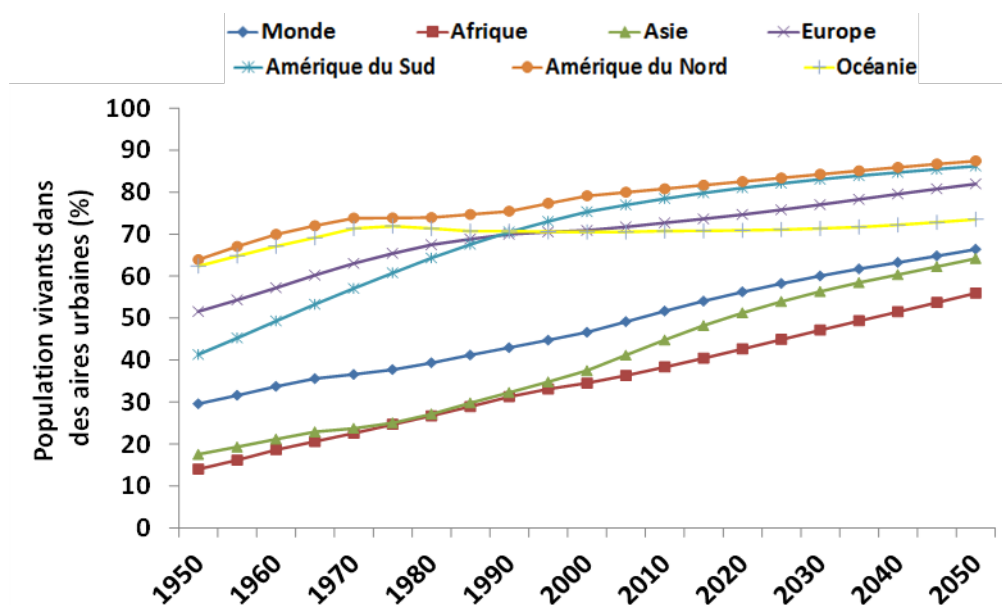


Fig. 2-1 : Evolution temporelle, et projection, de la part de population vivant dans des aires urbaines dans le monde et pour six zones géographiques distinctes (United Nations, 2014).

Du fait des activités économiques et sociales s'exerçant dans les zones urbaines, ces dernières sont des sources d'émissions en ETM pour le compartiment atmosphérique, les sols et les milieux aquatiques (e.g. Chen et al., 2015a; Horowitz, 2009; Hunter et al., 1997; Lamprea Maldonado, 2009). Des études précédentes ont mis en évidence que les aires urbaines pouvaient avoir des conséquences sur la qualité des eaux lacustres, fluviales et estuariennes (e.g. Horowitz, 2009; Lancelot et al., 2011; Pan and Wang, 2012). Les sources urbaines des émissions des ETM sont nombreuses : les incinérateurs de déchets (e.g. Calle et al., 2002; Hunter et al., 1997), le chauffage résidentiel (e.g. Lamprea Maldonado, 2009; Percot, 2012), la circulation automobile (e.g. Alam et al., 2015; Coyne et al., 2009; Ferreira et al., 2014; Shinya et al., 2006), les rejets des eaux usées domestiques par le biais des stations

de traitement des eaux usées (e.g. Deycard et al., 2014; Duan et al., 2015; Maranhão et al., 2014) et les zones industrielles (e.g. Buzier et al., 2011; Hochella Jr et al., 1999; Nriagu, 1989). Une grande partie de ces pollutions se retrouvent dans les réseaux d'assainissement.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les eaux usées hospitalières, les eaux entrantes et sortantes des stations de traitement des eaux usées et les eaux de ruissellement routières ont été étudiées. Ces trois sources d'émissions sont décrites de manière plus approfondie dans ce qui suit.

2.2 Apports en éléments traces métalliques via les eaux usées

2.2.1 Les éléments traces métalliques dans les eaux usées hospitalières

A l'échelle mondiale, les centres médicaux sont d'importants consommateurs en eau avec des usages divers (blanchisserie, nettoyage, consommation courante, etc.). En effet, la demande journalière en eau par lit est de l'ordre de 200 à 1 200 litres (Leprat, 1998; Verlicchi et al., 2010). Cette demande varie d'un pays à l'autre ; la valeur moyenne en France est de l'ordre de 750 litres (Leprat, 1998). A titre de comparaison, un habitant produit en moyenne 150 litres d'eaux usées par jour (hygiène, cuisine, lessive, etc.- SISPEA, 2018). Les centres médicaux sont des contributeurs significatifs d'eaux usées pour les systèmes d'assainissement des villes. La forte demande en eau par les centres médicaux s'accompagne de l'utilisation de substances employées pour les soins médicaux et/ou la recherche médicale telles que les solutions physiologiques, les sérums, l'eau stérilisée, etc. (Emmanuel et al., 2001). A l'échelle mondiale, chaque année, plusieurs tonnes de médicaments (substances organiques et inorganiques) sont utilisées pour la santé humaine et animale (e.g. Goullé et al., 2011; Jjemba, 2006; Kümmerer, 2001; Lienert et al., 2007). La grande majorité des substances chimiques utilisées par les centres médicaux se retrouvent dans leurs eaux usées (Kümmerer, 2001) et ces eaux usées peuvent être déchargées directement dans le réseau d'assainissement local sans prétraitement préalable (Emmanuel et al., 2005). De ce fait, les eaux usées des centres médicaux présentent un risque pour l'environnement cinq à quinze fois supérieur à celui des eaux usées domestiques (Panouillères et al., 2007).

Contrairement aux micropolluants organiques comme les médicaments, la littérature scientifique ne recense que peu d'études sur la détermination des concentrations en ETM dans les eaux usées des centres médicaux (e.g. Babaahmadi et al., 2017; El-Ogri et al., 2016; Emmanuel et al., 2005; Emmanuel et al., 2009; Pérez-Alvarez et al., 2018; Tsakona et al., 2007). Le Tab. 2-2 compile les concentrations dissoutes ou totales de 9 métaux (Cr, Ni, Pb, Hg, Zn, As, Cd, Cu et Fe), issues de six études précédentes. Ces études ont montré que les concentrations pour certains ETM dans les eaux usées hospitalières ne dépassent pas les normes en vigueur localement (e.g. Emmanuel et al., 2005; Emmanuel et al., 2009; Tsakona et al., 2007). En France les hôpitaux sont considérés comme des «

Installations Classées pour la Protection de l'Environnement » (ICPE). De ce fait, leurs eaux usées sont soumises à l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE soumises à autorisation. Ainsi, si l'hôpital est raccordé à une station de traitement des eaux usées urbaine, les valeurs limites d'émissions applicables, pour les micropolluants métalliques, sont les mêmes qu'un rejet direct dans le milieu naturel (Tab. 2-1).

Tab. 2-1 : Concentrations (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) limites d'émissions applicables pour les ETM.

ETM	N° CAS	Code SANDRE	Valeur limite de concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Cd	7440-43-9	1388	25
Hg	7439-97-6	1387	25
As	7440-38-2	1369	25
Pb	7439-92-1	1382	100
Cr	7440-47-3	1389	100
Cu	7440-50-8	1392	150
Ni	7440-02-0	1386	200
Zn	7440-66-6	1383	800
Sn	7440-31-5	1380	2 000
Al	7429-90-5	7714	5 000
Fe	7439-89-6	7714	5 000

Tab. 2-2 : Concentrations (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) de neuf ETM dans les eaux usées hospitalières.

Pays $\mu\text{g.L}^{-1}$	Grèce (Tsakona et al., 2007)		France (Emmanuel et al., 2005)		Haïti (Emmanuel et al., 2009)		Iran (Babaahmadi et al., 2017)		Mexique (Pérez-Alvarez et al., 2018)		Maroc (El-Ogri et al., 2016)	
		N.D.	Dissous		Dissous	Dissous	Dissous	Dissous	N.D.		Total	
Cr	N.D.	N.D.	<4.0	300	0.9 ± 0.2	51 ± 1	N.D.	N.D.			N.D.	
Ni	N.D.	N.D.	<0.7	100	0.86 ± 0.09	170 ± 2	N.D.	N.D.			N.D.	
Pb	N.D.	N.D.	<3.5	12.5	0.53 ± 0.08	123 ± 1	N.D.	10				
Hg	1.8	3.3	<0.5	N.D.	0.002	21 ± 1	N.D.	N.D.				
Zn	84	180	536	N.D.	N.D.	205 ± 1	3 310					
As	N.D.	N.D.	11	N.D.	N.D.	14 ± 1	N.D.	N.D.				
Cd	N.D.	N.D.	<7.0	N.D.	0.035 ± 0.008	39 ± 1	40					
Cu	N.D.	N.D.	112	N.D.	0.43 ± 0.10	202 ± 3	2 840					
Fe	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.31 ± 0.34	N.D.	3 380					

2.2.2 Cas d'étude du Centre Hospitalier Universitaire de Rouen

Goullé et al. (2011) ont réalisé une étude sur les eaux usées du Centre Hospitalier Universitaire de Rouen (CHU de Rouen). Contrairement aux études précédentes, celle-ci détermine les concentrations de trois ETM émergents : l'argent (Ag), le platine (Pt) et le gadolinium (Gd). Les auteurs ont porté leur attention sur ces trois ETM pour leur emploi médical large, et ce, pour des domaines variés.

Argent et Pt présentent des teneurs médianes dissoutes respectivement de $1.87 \mu\text{g.L}^{-1}$ et de $0.35 \pm 0.02 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Goullé et al., 2011). Les teneurs en Ag sont trois fois plus élevées que celle mesurée à l'entrée de la station de traitement des eaux usées (STEU) locale ($0.645 \mu\text{g.L}^{-1}$ – Fig. 2-2). Pour Pt, les teneurs sont vingt fois supérieures à celle mesurée à l'entrée de la STEU ($0.018 \mu\text{g.L}^{-1}$ – Fig. 2-2). L'étude conclut que le CHU de Rouen contribue pour 1.5% des apports journaliers en Ag dissous et pour 9% de ceux en Pt dissous à l'entrée de la STEU, pour une contribution journalière en eau de 0.3% (Goullé et al., 2011).

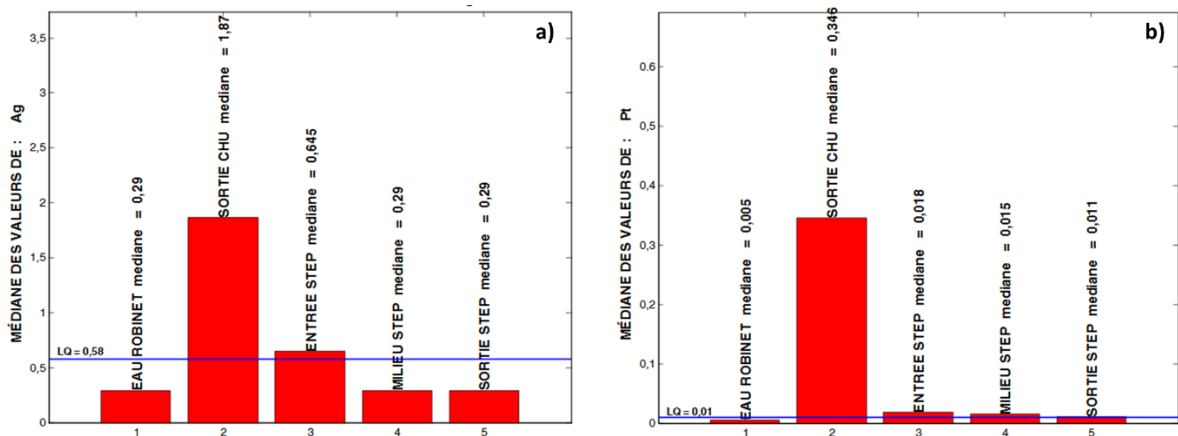


Fig. 2-2 : Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en Ag (a) et en Pt (b) dans l'eau du robinet et dans les différentes eaux usées durant la période d'étude (d'après Goullé et al., 2011).

Les auteurs ont également observé un cycle hebdomadaire (Fig. 2-3). Ainsi, les teneurs dissoutes en Ag dans les eaux usées du CHU de Rouen sont plus importantes les jours ouvrables (médiane de $2.65 \mu\text{g.L}^{-1}$) que les week-ends (inférieure à la limite de quantification de $0.58 \mu\text{g.L}^{-1}$). Des pics de l'ordre de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $6 \mu\text{g.L}^{-1}$ sont observés après deux week-ends de trois jours (week-ends du 1^{er} mai et du 8 mai – Goullé et al., 2011). L'usage médical de cet ETM a diminué au fur et à mesure du temps, ce dernier n'est pratiquement plus utilisé pour des usages thérapeutiques, seulement pour une application locale en dermatologie, et la majorité des imageries médicales utilisent aujourd'hui des filtres numériques (Goullé et al., 2011; Goullé et al., 2010). Cependant, Goullé et al. (2011) ont identifié que les imageries de type mammographie nécessitent toujours l'utilisation de sels d'argent, ce qui pourrait expliquer l'origine de ces anomalies.

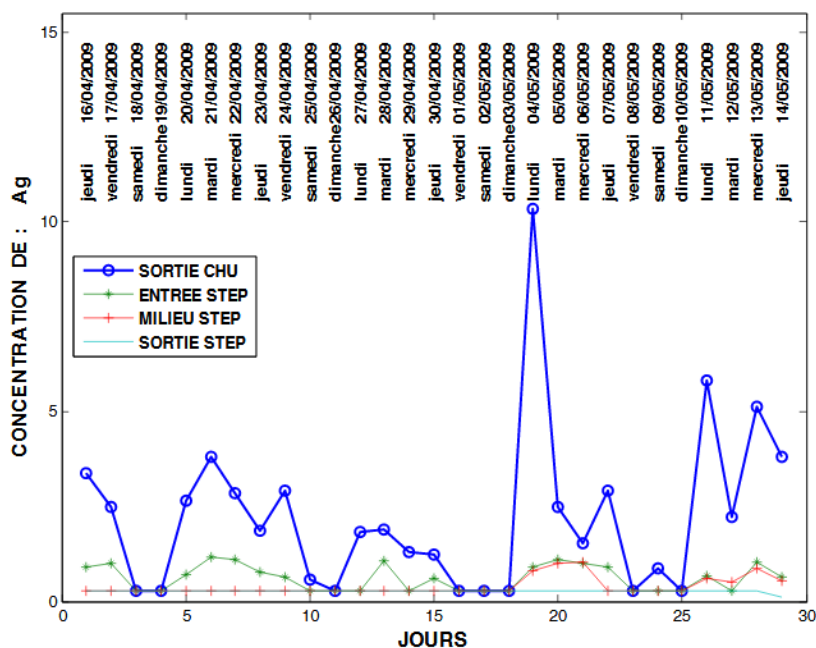


Fig. 2-3 : Evolution journalière des concentrations en Ag ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) dans les eaux usées durant un mois (d'après Goullé et al., 2011).

Comme pour Ag, un cycle hebdomadaire en Pt est observé. Ainsi, les week-ends et jours fériés, la teneur en Pt dissous dans les eaux usées du CHU de Rouen est de l'ordre de $0.08 \pm 0.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, soit quatre fois moins que la valeur médiane précédente (Goullé et al., 2011). Le platine est utilisé dans le cadre de la chimiothérapie pour le traitement contre le cancer. Il est injecté au patient sous trois formes principales : le cisplatine, la carboplatine et l'oxaliplatine. Ce métal est identifié depuis une vingtaine d'années dans les eaux usées des centres médicaux (Kümmerer and Helmers, 1997; Kümmerer et al., 1999; Lenz et al., 2005).

Le troisième ETM émergent, identifié par Goullé et al. (2011), est Gd. La concentration médiane de Gd dissous dans les eaux usées du CHU de Rouen est de l'ordre de $2.44 \pm 0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Goullé et al., 2011 – Fig. 2-4). Avec une teneur douze fois plus élevée que celle mesurée à l'entrée de la STEU, le CHU de Rouen contribue à lui seul à 5% des apports journaliers de Gd dissous (Goullé et al., 2011). Le gadolinium présente également un cycle hebdomadaire avec des concentrations maximales lors des jours ouvrables ($2.44 \pm 0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et des concentrations minimales les week-ends et jours fériés ($0.21 \pm 0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ – Goullé et al., 2011). Comme vu précédemment, le gadolinium est utilisé comme agent de contraste pour les imageries par résonance magnétique (IRM).

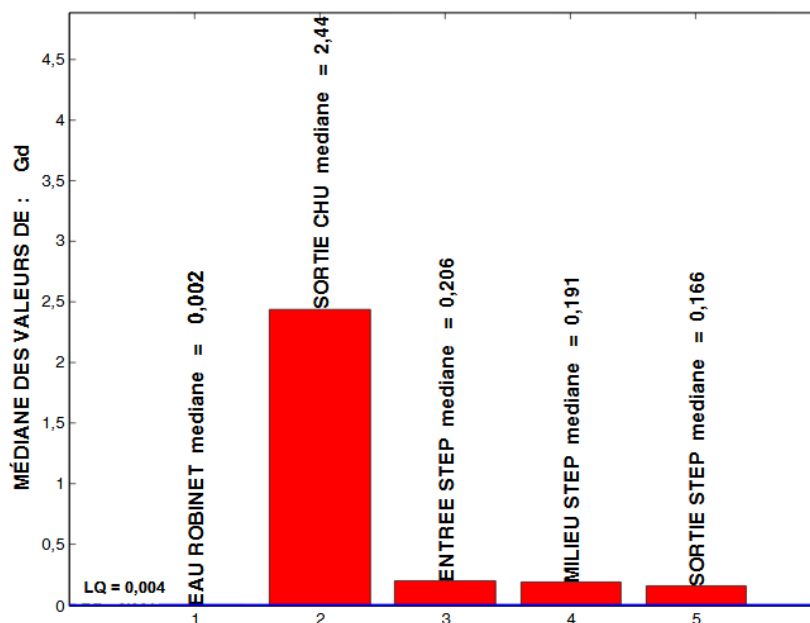


Fig. 2-4 : Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en Gd dans l'eau du robinet et dans les différentes eaux usées durant la période d'étude (d'après Goullé et al., 2011).

D'après Goullé et al. (2011) Ag, Pt et Gd sont des bons traceurs des eaux usées des centres médicaux du fait de leurs utilisations pour des activités médicales. Si les déchets solides des centres médicaux ont été largement étudiés, l'étude de leurs eaux usées reste très insuffisante et nécessite une attention de la communauté scientifique dans les années à venir (Tsakona et al., 2007).

2.2.3 Les stations de traitement des eaux usées – réceptacles des eaux usées

Les eaux usées arrivent aux stations de traitement des eaux usées (STEU) via les réseaux d'assainissement. Au sein des aires urbaines, les réseaux d'assainissement se présentent sous deux formes : i) le réseau unitaire qui collecte les eaux usées et les eaux pluviales dans la même canalisation ; et/ou ii) le réseau séparatif où les eaux usées et les eaux pluviales possèdent chacune leur propre réseau d'évacuation. L'ancienneté des villes joue sur le type de réseau d'assainissement présent. Par exemple, la plupart des grandes villes françaises possèdent un réseau unitaire dans leurs centre-villes (parties historiques) alors que leurs couronnes périurbaines, plus récentes, possèdent un réseau séparatif.

Les pollutions métalliques des milieux naturels aquatiques par les eaux usées sont un problème majeur à l'échelle mondiale (Fu and Wang, 2011). Le rôle des STEU est de réduire ces polluants afin que les eaux traitées rejetées dans les milieux naturels aquatiques soient inférieures aux normes en vigueur (Note technique du 12/08/16 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux usées traitées de STEU et à leur réduction - BO du MEEM n°2016/15 du 25 aout 2016). Cependant, la grande majorité des STEU ont été conçues à l'origine pour réduire des polluants

organiques et des nutriments (e.g. azote, phosphate, etc - (Ekster and Jenkins, 1996; Nielsen and Hrudehy, 1983). De ce fait, bien que la qualité des traitements pour réduire les polluants métalliques se soit améliorée ces dernières années, les stations de traitement des eaux usées ne peuvent piéger la totalité des ETM présents dans les eaux usées.

Les eaux usées qui entrent dans les STEU sont un mélange de plusieurs eaux usées issues de différents usages (domestique, industriel, hospitalier, etc.) mais aussi, parfois, des eaux de ruissellement des surfaces routières lorsque le système d'assainissement est unitaire (Comber and Gunn, 1996; Makepeace et al., 1995; Sörme and Lagerkvist, 2002). Le type, la concentration et la spéciation d'un métal arrivant à l'entrée d'une STEU est fortement liée aux sources urbaines émettrices raccordées au réseau d'assainissement (Buzier et al., 2011). Par exemple, l'activité industrielle d'une entreprise de traitement et de fabrication de batterie peut entraîner l'émission de certains métaux en particulier (e.g. Li, Cr, Cd). De même, la spéciation du Gd dans les réseaux d'assainissement est expliquée par son usage comme vu précédemment.

Le traitement des eaux usées au sein d'une STEU se fait selon plusieurs étapes bien distinctes. Dans la grande majorité, ces étapes peuvent être résumées par le biais de deux traitements (Fig. 2-5):

- Un traitement primaire qui a pour objectif de récupérer le gros des matières solides (déchets volumineux, particules grossières) mais aussi les différents corps gras. Cette étape est donc principalement réalisée à l'aide de bassins de décantation ;
- Un traitement secondaire qui vise à réduire les différents polluants restants via un traitement biologique et/ou physico-chimique.

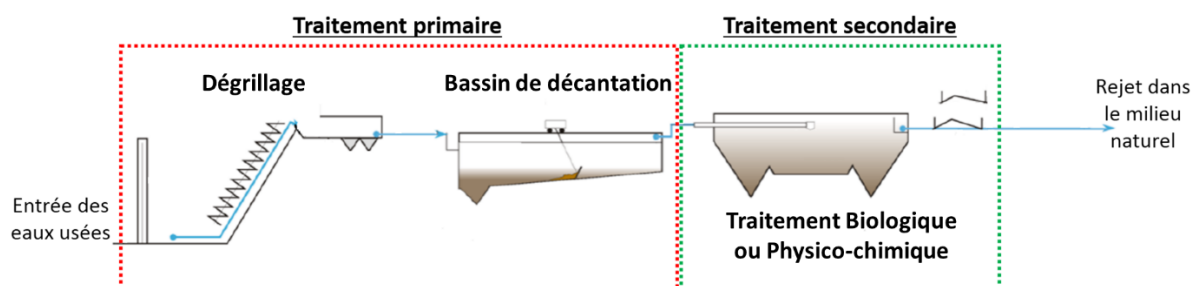


Fig. 2-5 : Schéma conceptuel du fonctionnement d'une station de traitement des eaux usées (d'après Deycard, 2015).

Le type de traitement employé et le nombre d'étapes jouent grandement sur la qualité des eaux rejetées dans les environnements aquatiques. En effet, les étapes de traitement sont associées à différentes méthodes de traitement. Une méthode, et donc une étape, vise à éliminer un ou plusieurs contaminants en particulier. De ce fait, la multiplication des étapes de traitements permet d'améliorer la qualité des eaux rejetées dans les milieux naturels.

2.2.4 *Les eaux usées et les eaux traitées des stations de traitement des eaux usées (STEU), cas d'étude des STEU françaises*

Le Tab. 2-3 compile les concentrations dissoutes et totales de neuf métaux (Cu, Pb, Ni, Cr, Al, Fe, As, Zn et Co), issues de deux études précédentes, pour les eaux usées entrantes et sortantes de onze stations de traitement des eaux usées françaises (Buzier et al., 2011; Deycard, 2015).

Tab. 2-3 : Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dissoutes et totales en ETM pour les eaux usées entrantes et sortantes de onze stations de traitement des eaux usées françaises.

Station d'épuration	Type d'eaux usées	Fraction	Al		Cd		Cr		Cu		Fe		Ni		Pb		Ag		As		Zn		Référence	
			Entrant	Sortant	Entrant	Sortant	Entrant	Sortant	Entrant	Sortant	Entrant	Sortant	Entrant	Sortant	Entrant	Sortant	Entrant	Sortant	Entrant	Sortant	Entrant	Sortant		
Seine-Aval (Aire urbaine de Paris)	Eaux domestiques et eaux industrielles	Total	1120.2	33.5	0.7	<0.5	9.2	2.3	62.9	7.6	660.2	1242.8	10.9	10.2	17.9	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Dissous	198.5	20.3	<0.5	<0.5	3.5	1.6	5.3	2.8	64	108.3	8.5	8.3	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Saint Thibault des Vignes (Aire urbaine de Paris)	Eaux domestiques et eaux industrielles	Total	>1000.0	22.9	0.7	<0.5	10	1.2	116.6	3.3	>1000	150.2	22.4	18.6	19.8	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Dissous	12.9	6.3	<0.5	<0.5	2.1	1.2	4.3	3.3	161	86.9	14	18.6	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Meaux (Aire urbaine de Paris)	Eaux domestiques et eaux industrielles	Total	>1000.0	190.1	<0.5	<0.5	7.9	<1.2	80	6.7	>1000	709.3	8	5.2	13.3	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Dissous	101	16	<0.5	<0.5	1.8	<1.2	11.9	<1.5	132.6	55.8	5.6	5.2	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Coulommiers (Aire urbaine de Paris)	Eaux domestiques et eaux industrielles	Total	>1000.0	69.9	<0.5	<0.5	5.3	2.1	35.2	<1.5	689.1	96.9	7.2	4.6	9.3	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Dissous	14.6	32.6	<0.5	<0.5	2.3	1.8	2.7	<1.5	36.8	37.9	4.7	4.6	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Montreuil-Confluent (Aire urbaine de Paris)	Eaux industrielles	Total	841.6	93.1	1.0	<0.5	137.6	131	155.9	8.7	>1000	119.3	29.5	13.9	29.1	7.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(Buzier et al., 2011)
		Dissous	24.8	20.8	<0.5	<0.5	4.9	124.5	1.7	3.3	134.7	46.5	6.8	13.4	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Le Châtelet en Brie (Aire urbaine de Paris)	Eaux domestiques et eaux industrielles	Total	>1000.0	233.3	<0.5	<0.5	3.5	1.9	92.4	15.5	439.7	140.8	4.6	<2.5	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Dissous	19.2	18.8	<0.5	<0.5	1.7	1.4	18.3	7.1	70.5	42.4	3.3	<2.5	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bray (Aire urbaine de Paris)	Eaux domestiques	Total	991	150.9	<0.5	<0.5	<1.2	<1.2	36.5	5.8	352.2	119.5	3.5	<2.5	6.3	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Dissous	43.5	36.4	<0.5	<0.5	<1.2	<1.2	10.8	3.6	71.3	22.7	3.4	<2.5	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Gouaix (Aire urbaine de Paris)	Eaux domestiques	Total	>1000.0	70.2	<0.5	<0.5	<1.2	<1.2	76.1	2.5	1061.4	52.6	10	3.3	11.5	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Dissous	99.1	43.5	<0.5	<0.5	<1.2	<1.2	7	2.5	43.6	21.7	5.9	3.1	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Saint Germain Laxis (Aire urbaine de Paris)	Eaux domestiques	Total	231	64	<0.5	<0.5	<1.2	<1.2	5.5	2.5	107.8	38.6	<2.5	<2.5	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		Dissous	18.3	15.6	<0.5	<0.5	<1.2	<1.2	1.9	<1.5	16.6	14	<2.5	<2.5	<6.0	<6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Louis Fargue (Aire urbaine de Bordeaux Méropole)	Eaux domestiques et eaux industrielles	Total	N.D.	N.D.	0.2	0.0	10.9	0.5	80.7	11.2	N.D.	N.D.	7.6	3.2	13.7	0.9	0.8	0.1	4.8	2.3	155.3	23.4	(Deycard, 2015)	
		Dissous	N.D.	N.D.	0.0	0.0	0.4	0.3	13.0	7.2	N.D.	N.D.	2.2	2.0	1.0	0.6	0.1	0.1	1.9	29.3	26.1	153.5	27.7	
Clos de Hilde (Aire urbaine de Bordeaux Méropole)	Eaux domestiques et eaux industrielles	Total	N.D.	N.D.	0.2	0.0	5.8	0.6	61.9	7.2	N.D.	N.D.	8.4	5.5	11.9	0.4	1.1	0.1	3.8	1.4	153.5	27.7	(Deycard, 2015)	
		Dissous	N.D.	N.D.	0.0	0.0	0.6	0.4	14.4	5.5	N.D.	N.D.	2.2	5.4	1.0	0.4	0.1	2.2	1.4	31.7	28.2	153.5	27.7	

Les concentrations totales en Cu, Pb, Ni, Cr et en Cd pour les eaux usées entrantes des stations de traitement des eaux usées des métropoles parisiennes et bordelaises sont du même ordre de grandeur pour des types d'eaux usées équivalentes (Tab. 2-3). Le type d'eaux usées est un critère important à prendre en compte, et ce, particulièrement lorsque la STEU ne traite qu'un seul type. Par exemple, la STEU Montereau-Confluent de l'aire urbaine de Paris ne traite que des eaux usées industrielles. Les eaux usées entrantes présentent des concentrations totales en Cu, Ni, Pb et particulièrement en Cr plus importantes que les autres STEU de l'aire urbaine de Paris (Tab. 2-3). De plus, Buzier et al. (2006) ont démontré que la grande majorité des ETM transportés par les eaux usées entrantes sont présents sur la phase particulaire ; seuls Cd et Ni sont préférentiellement présents sur la fraction dissoute. En général, plus de 80% des ETM présents sur la phase particulaire sont retenus par les stations de traitement des eaux usées, comme illustré pour les deux STEU de Bordeaux Métropole (Fig. 2-6 – Deycard et al., 2014). Cet abattement significatif est essentiellement expliqué par l'étape primaire de décantation qui permet de piéger les polluants métalliques particuliers dans les boues des stations de traitement des eaux usées (Deycard et al., 2014).

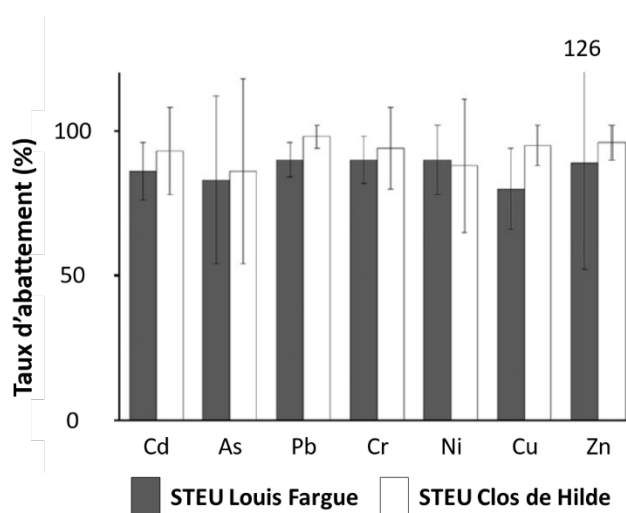


Fig. 2-6 : Taux d'abattelements de Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu et Zn particulaire pour les deux principales STEU de Bordeaux Métropole (d'après Deycard et al., 2014).

Toutefois, les STEU ne possèdent qu'une très faible capacité de rétention des polluants métalliques présents dans la fraction dissoute (Fig. 2-7 – Deycard et al., 2014). De même, les eaux sortantes d'une STEU peuvent voir les concentrations dissoutes (e.g. Ni et Fe) augmenter par rapport aux eaux usées entrantes (Fig. 2-7). L'augmentation peut s'expliquer par l'utilisation d'agents de floculation et/ou de coagulation qui peuvent contenir des ETM mais aussi par des processus qui peuvent changer la spéciation des ETM entraînant un passage de la fraction particulaire vers la fraction dissoute (Buzier et al., 2006; Deycard et al., 2014).

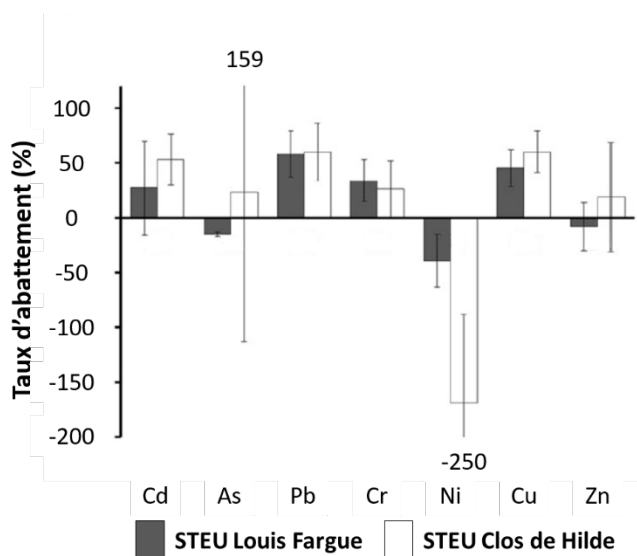


Fig. 2-7 : Taux d'abattements de Cd, As, Pb, Cr, Ni, Cu et Zn dissous pour les deux principales STEU de Bordeaux Métropole (d'après Deycard et al., 2014).

Afin de répondre aux réglementations sur la qualité des eaux rejetées par les STEU qui sont de plus en plus strictes, des nouvelles méthodologies de traitement des ETM dissous sont employées (Fu and Wang, 2011). Les techniques d'échanges ioniques, d'adsorption (par le biais d'agents de coagulation et de floculation) et de filtration sur membrane sont majoritairement utilisées (Fu and Wang, 2011). La méthode d'adsorption est principalement utilisée du fait de son faible coût économique mais cette dernière n'est pas très efficace et peut même rajouter des contaminants métalliques. D'après Fu and Wang (2011), la technologie de filtration sur membrane aurait une plus grande efficacité pour éliminer les métaux dissous.

2.2.5 Bilan de masse des ETM rejetés par les stations de traitement des eaux usées sur les environnements aquatiques

Bien que les concentrations en ETM dans les eaux traitées par la STEU soient inférieures aux normes en vigueur, la STEU constitue une source additionnelle significative en flux de ETM pour les environnements aquatiques. Les conditions hydrologiques du milieu naturel sont un paramètre important à prendre en compte. Ainsi, Deycard (2015) a montré que les flux journaliers des ETM (dissous et totales) rejetés par les six principales STEU de Bordeaux Métropole par rapport à ceux arrivant par la Garonne, pour des débits inférieurs à $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, pouvaient être relativement importants, notamment pour Ag et Zn. Thévenot et al. (2002) ont montré que durant les périodes de forts débits, la STEU Seine-Aval ne contribue que très faiblement aux flux de Cd, Cu et Pb particulaire (<5%) arrivant à l'embouchure de la Seine. Gobeil et al. (2005) ont observé un résultat similaire pour le fleuve Saint- Laurent.

Ces précédentes études démontrent bien que les STEU peuvent être des sources additionnelles significatives en ETM comme Ag pour les environnements aquatiques. **Il est donc nécessaire de mieux caractériser/identifier les sources émettrices des ETM qui arrivent à l'entrée des STEU afin de limiter les flux. De plus, les connaissances pour les ETM émergents et particulièrement les Terres Rares restent insuffisantes et nécessitent d'être plus documentées.**

2.3 Apports en éléments traces métalliques via les eaux de ruissellement

2.3.1 Généralités sur les émissions dues au trafic routier

L'augmentation de la population vivant dans des zones urbaines est associée à une croissance du tissu urbain. Les tissus urbains se sont étendus vers l'extérieur, de plus en plus loin des centres-villes (périurbanisation). Dans le même temps, le développement des transports publics n'est pas assez rapide pour suivre ce phénomène de périurbanisation. De ce fait, les véhicules privés restent le mode de transport le plus utilisé (Marks, 2016) engendrant une émission de polluants métalliques. L'identification des sources dominantes de ces polluants est extrêmement complexe du fait de la diversité des sources potentielles (Göbel et al., 2007).

L'ensemble des émissions de l'activité automobile est concentré dans un dépôt que l'on nomme les poussières de routes (Shi et al., 2010). Sans une mobilisation de ces dépôts, ils peuvent s'accumuler au fur et à mesure du temps.

L'émission des polluants métalliques issus de l'activité automobile dépend de plusieurs facteurs. Par exemple, la typologie de la route est à prendre en compte ; Des précédentes études ont déterminé qu'un parking présente un pouvoir de pollution plus important qu'une voie rapide et qu'une route urbaine (Martínez and Poletto, 2014; Trujillo-González et al., 2016 - Fig. 2-8). Ceci est attribué aux paramètres spécifiques de ces sites. Une zone de parking nécessitera plus d'accélération et de freinage qu'une voie rapide et/ou une autoroute où la conduite est censée être plus régulière (Martínez and Poletto, 2014). De ce fait, l'émission de poussières de routes est plus importante pour cette typologie de route.

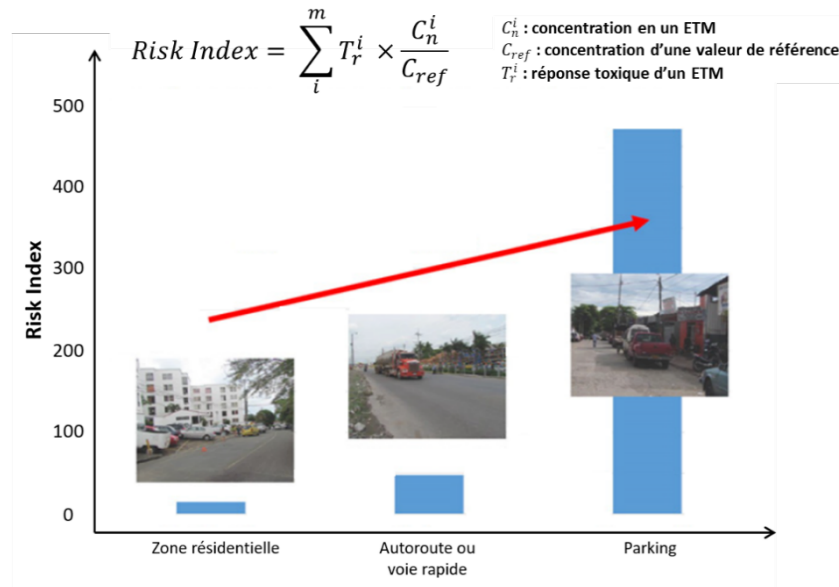


Fig. 2-8 : Schéma du potentiel risque de contamination (Risk index) pour différentes typologies de routes (d'après Trujillo-González et al., 2016).

Les voies rapides et/ou autoroutes ne représentent qu'un faible pourcentage de l'utilisation des sols en zone urbaine, ces dernières ont été moins étudiées que les autres types de routes (Shelley et al., 1987). Cependant, l'augmentation de la population dans les aires urbaines entraîne une saturation de plus en plus fréquente de ce type de route. De ce fait, les zones de freinage, d'accélération et de travaux, qui sont des sources d'émissions (Mangani et al., 2005), sont de plus en plus fréquentes. De même, cette typologie de route possède des paramètres spécifiques propres à elle, comme les murs antibruit, les barrières de sécurité et les accotements, qui peuvent augmenter l'émission des métaux (Huber et al., 2016). L'augmentation de l'émission des ETM est liée à la composition chimique de ces dispositifs, ou bien à leurs capacités à accumuler les poussières de routes qui peuvent être lessivées lors d'un évènement orageux (Huber et al., 2016).

2.3.2 Les éléments traces métalliques dans les eaux de ruissellement

Les événements de précipitations peuvent entraîner une mobilisation des poussières de routes qui arrivent jusqu'aux différents systèmes de collectes par ruissellement. Ainsi, la durée des périodes sèches (entre deux évènements orageux) sont considérées comme un facteur statistiquement significatif des concentrations en ETM dans les eaux de ruissellement (e.g. Drapper et al., 2000; Mangani et al., 2005; Moores et al., 2009; Pitt et al., 1995; Wilson, 2006). De même, des études ont mis en lumière une potentielle corrélation positive entre l'intensité de l'évènement orageux et les concentrations en ETM dans les eaux de ruissellement (Crabtree et al., 2006; Pitt et al., 1995). Il est cependant important de noter que le premier évènement orageux suivant une période d'accumulation peut ne pas lessiver complètement la surface routière pouvant donc entraîner un allongement de la

période d'accumulation en cours (Cristina and Sansalone, 2003). **Lors d'un événement météorologique important, la caractérisation des eaux de ruissellement après une longue période de temps sec est donc primordiale afin : i) de quantifier les teneurs en ETM dans ces eaux de ruissellement ; et ii) d'évaluer le potentiel impact de ces eaux de ruissellement sur les milieux aquatiques.**

Huber et al. (2016) ont réalisé une synthèse bibliographique sur les eaux de ruissellement de 294 systèmes dans le monde. La base de données collectée regroupe les concentrations pour plusieurs ETM, et ce, pour différents types d'infrastructures routières (parkings, ponts, routes urbaines, autoroutes, etc.). Plusieurs tendances sur l'évolution des concentrations en ETM, notamment pour Pb et Zn, au cours du temps ressortent à l'issue des travaux de Huber et al. (2016). Historiquement, Pb et Zn sont deux éléments fortement associés à l'activité automobile. Ils sont donc des marqueurs historiques de l'activité automobile mais aussi de son évolution. Les premières études pour ces deux éléments remontent aux années 1970 :

- **Les concentrations en Pb** dans les eaux de ruissellement n'ont pas cessé de décroître au cours des dernières décennies jusqu'à nos jours (Fig. 2-9). Cette diminution des concentrations en Pb est grandement due à la diminution/suppression du Pb dans l'essence (utilisé comme agent antidétonant). La diminution à l'échelle mondiale n'a pas été synchrone ; elle a commencé aux États-Unis vers le milieu des années 1980 et s'est achevée en 1996. En Europe, l'Allemagne a été l'un des premiers pays (1976) à interdire l'essence au Pb (Golwer and Schneider, 1983). L'élimination dans les autres pays d'Europe occidentale a commencé à partir de 1986 (Berbee et al., 1999) et s'est achevée avec l'élimination de l'essence au Pb en Italie en janvier 2002 (Mangani et al., 2005). Bien que moins « importante » que la suppression de l'essence au Pb, d'autres substitutions du Pb pour d'autres sources telles que les pneus, les garnitures de freins, les huiles de moteur, les lubrifiants, les poids d'équilibrages et les peintures des surfaces routières peuvent également contribuer à cette diminution (Ball et al., 1998; Davis et al., 2001; Legret and Pagotto, 1999; Masanao et al., 2006; Mosley and Peake, 2001). Aujourd'hui Pb n'est presque plus utilisé par le secteur automobile hormis pour la fabrication des pneumatiques et des batteries (McKenzie et al., 2009; Shinya et al., 2006). Horner (1996) a déterminé que les concentrations en Pb dans les pneumatiques variés entre 8.1 mg.kg^{-1} et 22.3 mg.kg^{-1} . Cependant, de fortes pollutions ponctuelles peuvent avoir lieu à cause d'événements accidentels, tel que l'incendie de la cathédrale Notre-Dame de Paris (15 avril 2019) qui a entraîné une pollution des sols, et donc des

poussières de routes, à sa proximité (la toiture de la cathédrale contenait 460 tonnes de Pb).

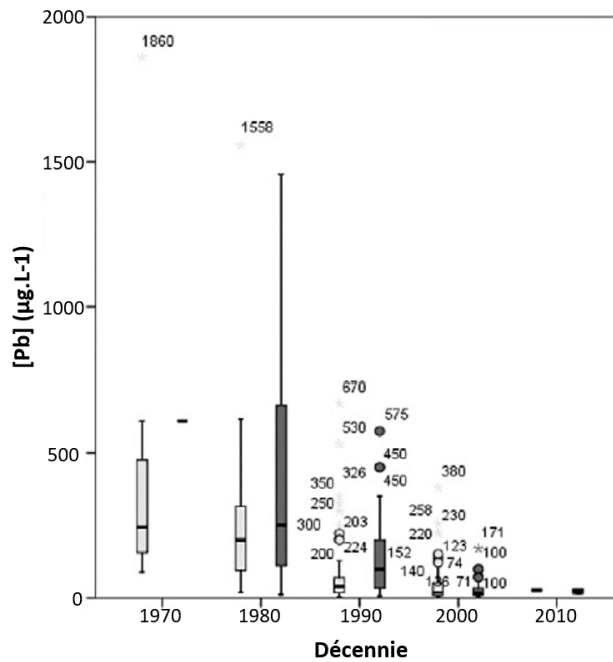


Fig. 2-9 : Evolution des concentrations moyennes (gris clair) et médianes (gris foncé) en Pb dans les eaux de ruissellement depuis les années 1970 (d'après Huber et al., 2016).

- A l'inverse, **les concentrations en Zn** ne présentent qu'une faible diminution au cours des dernières décennies (Fig. 2-10). Huber et al. (2016) ont déterminé que la valeur médiane de Zn dans les eaux de ruissellement, à l'échelle mondiale, était de $264 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les années 1980 et de $162 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les années 2000. Kayhanian et al. (2007) ont également noté une diminution des concentrations en Zn dans des échantillons d'eaux de ruissellement d'un système routier en Californie. Cette plus faible diminution peut s'expliquer par une utilisation plus diversifiée de Zn qui est couramment utilisé dans des éléments structurels tels que les batteries, les pneumatiques, les garnitures de freins, les huiles de moteurs, les graisses de moteurs et dans la fabrication de l'asphalte (Ball et al., 1998; Davis et al., 2001; Legret and Pagotto, 1999; Martínez and Poletto, 2014; McKenzie et al., 2009). De plus, Zn est de plus en plus utilisé pour les barrières de sécurité et pour la galvanisation des pièces automobiles (Dierkes and Geiger, 1998). L'ensemble de ces usages entraîne donc une émission de Zn sous forme de poussières de routes plus importante, et ces usages peuvent expliquer la faible évolution des concentrations en Zn dans les eaux de ruissellement au cours du temps par rapport au plomb (Fig. 2-10). De ce fait, Zn reste donc un métal préoccupant et particulièrement

avec la saturation des systèmes routiers et autoroutiers (Kluge et al., 2014; Lau et al., 2009; Moores et al., 2009).

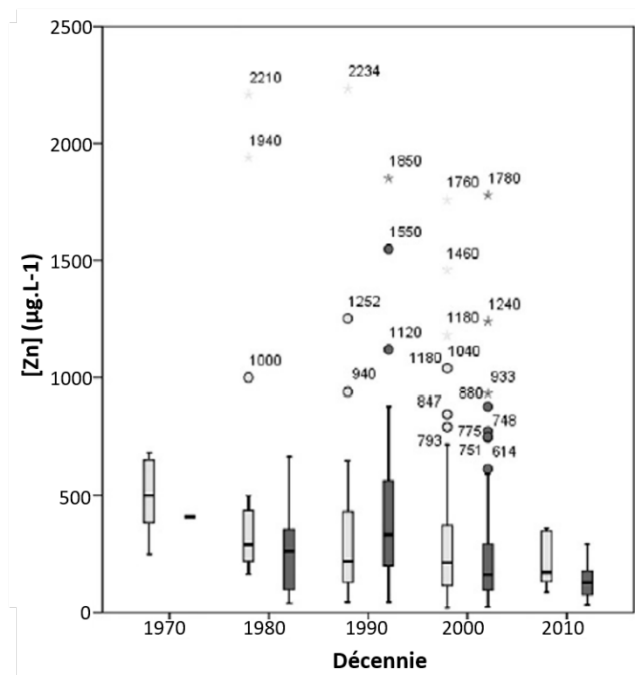


Fig. 2-10 : Evolution des concentrations moyennes (gris clair) et médianes (gris foncé) en Zn dans les eaux de ruissellement depuis les années 1970 (d'après Huber et al., 2016).

L'utilisation d'isotopes stables du Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) permet d'identifier plus précisément la contribution des principales sources (e.g. Ayrault et al., 2014; Ayrault et al., 2012). Ayrault et al. (2012) ont identifié trois sources principales sur le bassin versant de la Seine :

- Une source naturelle qui correspond à la valeur du bruit de fond local ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.2007 \pm 0.0011$) ;
- Une source historique (marqueur essentiellement de l'industrie) qui s'est accumulé dans le bassin de la Seine depuis le 19^{ème} siècle. La signature isotopique de cette source montre essentiellement une provenance de la mine de Rio Tinto en Espagne ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.1634 \pm 0.0001$ - Marcoux, 1997) ;
- Une source essence avec Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,08\pm 0,02$) qui contient de fortes proportions de Pb australien provenant de la mine de Broken Hill ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,040 \pm 0,001$).

À la fin du XX^e siècle, la composition isotopique d'une carotte sédimentaire en aval de la Seine a montré que le Pb provenant de l'essence pouvait représenter jusqu'à 20 % du Pb contenu dans les sédiments de la Seine, avec un pic vers 1986 (Ayrault et al., 2012). Depuis 1986, grâce à la mise en œuvre de réglementations jusqu'à son interdiction totale en 2000, une diminution significative de la contribution de l'essence avec plomb à la contamination des sédiments de la Seine a été observée

(Ayrault et al., 2012). Cependant, même après l'interdiction complète de l'essence avec plomb en France, cette source contribue toujours à la contamination de la Seine. En effet, Le Pape et al. (2013) ont montré que le rapport 206Pb/207Pb dans des poussières de routes est de $1,144 \pm 0,003$ montrant la persistance du Pb issue de l'essence dans ce type d'échantillons. Les poussières de routes se sont accumulées pendant des décennies et sont depuis progressivement lessivées par le ruissellement, contribuant toujours à la contamination de l'Orge affluent de la Seine (Le Pape et al., 2013).

D'autres ETM sont fréquemment utilisés par le secteur automobile et peuvent présenter donc un risque environnemental tels que Cu, Sb, Co et Cd. Le Tab. 2-4 regroupe une liste non exhaustive des sources émettrices répertoriées dans la bibliographie pour ces ETM.

Tab. 2-4 : Usages en Cu, Sb, Co et Cd pour l'industrie automobile.

ETM	Usage	Bibliographie
Cu	Plaquettes de frein Pneumatiques Batteries Huiles de moteurs Graisses de moteurs	(Ball et al., 1998; Davis et al., 2001; Martínez and Poletto, 2014; McKenzie et al., 2009; Sternbeck et al., 2002; von Uexküll et al., 2005)
Sb	Garnitures de frein Lubrifiants Pneumatiques Alliages de moteurs	(Fujiwara et al., 2011; von Uexküll et al., 2005)
Co	Acier Peinture Additif pour le diesel	(Bäckström et al., 2003; Makepeace et al., 1995; Roeva, 1996)
Cd	Plaquettes de frein	(McKenzie et al., 2009)

Les ETM transportés par les eaux de ruissellement sont, soit sous la forme particulaire, soit sous la forme dissoute (Ball, 2002). La spéciation entre ces deux phases porteuses est dépendante des paramètres physico-chimiques (pH, redox, etc.) des eaux de pluie, des surfaces drainées, etc. La majorité des travaux réalisés par la communauté scientifique s'appuie sur un échantillonnage de la fraction totale (pas de distinction entre la fraction dissoute et la fraction particulaire) ne permettant donc pas d'avoir une caractérisation claire de la spéciation des métaux dans les eaux de ruissellement (e.g. Driscoll and Schecher, 1990; Krauth and Stotz, 1993; McQueen et al., 2010; Muschack, 1990; Yu and Zhao, 2012). Malgré tout, quelques tendances ressortent :

- Ni et Cd resteraient essentiellement sous la forme dissoute (Shinya et al., 2006; Wilson, 2006);
- Cu et Zn seraient autant répartis entre la fraction dissoute que la fraction particulaire (Dean et al., 2005; Harrison and Wilson, 1985; Kayhanian et al., 2007). Cependant, quelques études montrent une dominance de la forme dissoute pour ces deux éléments (Hilliges et al., 2013; Wilson, 2006) ;

• Pb et Cr sont préférentiellement présents sur la fraction particulaire (Harrison and Wilson, 1985; Hilliges et al., 2013; Kayhanian, 2012; Kayhanian et al., 2007; Shinya et al., 2006).

Il est donc essentiel de mieux comprendre la spéciation des ETM dans les eaux de ruissellement car elles sont fréquemment rejetées directement dans les milieux aquatiques sans traitement préalable. Elles représentent un risque pour les écosystèmes aquatiques, la fraction dissoute étant la fraction la plus biodisponible (e.g. Crabtree et al., 2008; Paulson and Amy, 1993).

Une première étude a été réalisée par Villanueva et al. (2016) à la sortie du collecteur de la rocade Nord bordelaise (celui étudié dans le cadre de ces travaux de thèse). Le suivi a été effectué à l'aide de DGT (1, 7 et 14 jours) placés à la confluence du collecteur et de la Jalle, et ce, pour deux conditions météorologique différentes (temps sec et temps humide). Villanueva et al. (2016) ont montré que pendant la période de temps sec, le collecteur influence la Jalle en Co, Cu, Ni, Zn, Cd, Cr et Pb, et que cette influence augmente en temps humide à l'exception du Cr. Les trois ETM provenant du collecteur qui semble influencer principalement, toutes conditions confondues, la Jalle sont Cd, Cu et Zn (Villanueva et al., 2016). La technique d'échantillonnage passif par le biais des DGT permet de voir l'influence d'un événement pluvieux au cours de l'événement (1 jour) mais aussi sur une période plus longue (7 et 14 jours) ; mais cette méthodologie ne permet pas de caractériser l'impact des premières eaux de ruissellement qui peuvent être plus concentrées en ETM.

Les ETM émergents tels que les platinoïdes sont aussi associés à l'activité automobile. En effet, le rhodium, le palladium et le platine sont utilisés pour leurs propriétés chimiques comme catalyseurs dans les pots catalytiques (Wei and Morrison, 1994). En moyenne les pots catalytiques contiennent de 2 à 3 grammes de rhodium, palladium et platine. Des études ont montré des concentrations élevées, pour ces éléments, dans les sols à proximité des systèmes routiers par rapport aux valeurs locales de bruits de fonds géochimiques (Cubelic et al., 1997; Fritsche and Meisel, 2004; Schäfer and Puchelt, 1998; Wiseman et al., 2016). Ainsi, Cubelic et al. (1997) ont observé que la concentration en Pt dans les sols à proximités immédiates d'une route, en Allemagne, pouvait atteindre environ $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, mais aussi que la concentration diminuée fortement et rapidement avec la distance (Fig. 2-11).

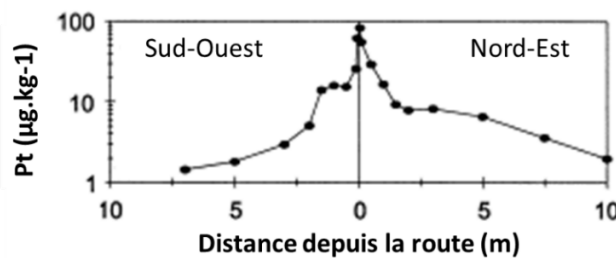


Fig. 2-11 : Concentrations en Pt particulaire dans les deux premiers centimètres des sols à différentes distances de la route (d'après Cubelic et al., 1997).

Comme pour les autres ETM, Laschka et al. (1996) ont montré que les concentrations en platine dans les eaux de ruissellement autoroutières dépendent grandement de la durée du temps sec, de l'intensité mais aussi de la durée de l'événement orageux. D'autres ETM émergents comme certaines Terres Rares sont de plus en plus utilisés par le secteur automobile. Le lanthane et le cérium sont utilisés en tant qu'additifs dans l'industrie pétrolière (craquage catalytique en phase fluide - Innocenzi et al., 2015; Krishnamurthy and Gupta, 2015). Comme les trois platinoïdes précédents, le cérium est aussi utilisé pour ses propriétés chimiques comme catalyseur dans les pots catalytiques (Montini et al., 2016; Wiseman et al., 2016). Cependant, la littérature scientifique ne recense que très peu d'études sur ces éléments dans les eaux de ruissellement et nécessite donc une attention particulière (e.g. Laschka et al., 1996; Rauch and Hemond, 2003; Whiteley and Murray, 2005).

2.3.3 *Influence de Bordeaux Métropole sur la contamination métallique du système fluvio-estuarien de la Garonne-Gironde*

De nombreuses études ont mis en évidence que l'estuaire de la Gironde est pollué par des apports polymétalliques (e.g. Cd, Zn, Cu) provenant d'une ancienne exploitation minières située sur le bassin versant de Decazeville (e.g. Audry et al., 2004a; Audry et al., 2004b; Audry et al., 2004c; Blanc et al., 1999). Le cadmium est le plus préoccupant d'entre eux, il a entraîné le déclassement des eaux estuarienne en 1996 avec pour conséquence l'interdiction des activités de conchyliculture. Schäfer et al. (2002) ont déterminé que la Garonne est responsable de 90% des apports de Cd à l'estuaire de la Gironde. **Du fait de sa situation géographique, il apparaît nécessaire de quantifier l'influence potentielle des rejets en ETM de Bordeaux Métropole à l'estuaire de la Gironde, et ce, en particulier pour les ETM émergents tels que les Terres Rares.**

L'un des objectifs principaux du projet ETIAGE (*ETude Intégrée de l'effet des Apports amonts et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne, 2010 - 2014*) visait à dresser un bilan des apports en ETM provenant des différents rejets de l'aire urbaine de Bordeaux, et de les comparer à ceux venant de l'amont de la Garonne. ETIAGE a permis de caractériser les deux principales STEU de Bordeaux Métropole. Ce projet a mis en évidence le fort taux d'abattement des STEU pour les ETM particuliers mais aussi leurs moindres efficacités pour les ETM dissous. Ainsi, les flux journaliers des ETM rejetés par les STEU de Bordeaux Métropole par rapport à ceux arrivant par la Garonne, pour des conditions d'étiages, pouvaient être relativement importants pour Zn (83%), Cu (48%), Pb (46%) et Ni (28%) et particulièrement pour Ag (300%) (Fig. 2-12 - Deycard, 2015).

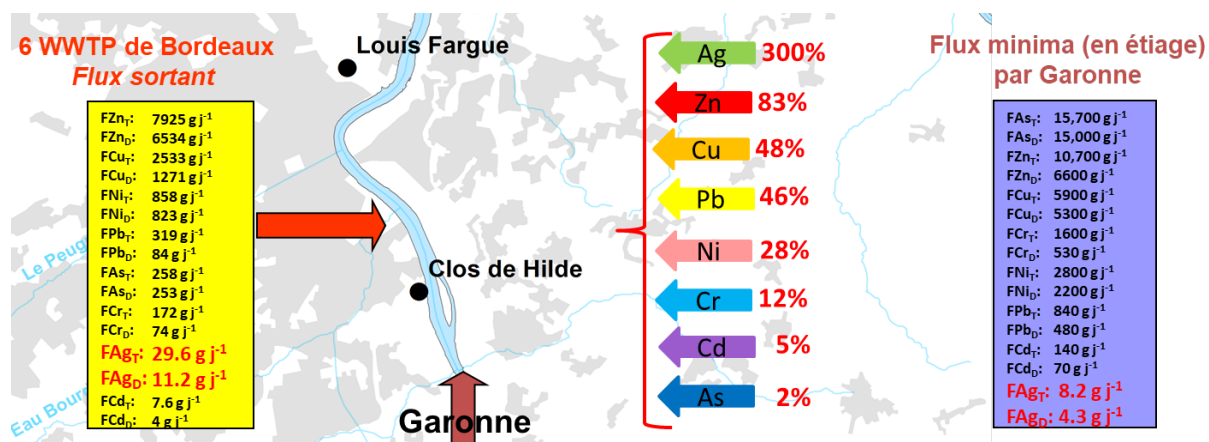


Fig. 2-12 : Contribution journalière des 6 STEU de Bordeaux Métropole par rapport à la Garonne amont en condition d'étiage (d'après Deycard, 2015).

A l'issue du projet ETIAGE il apparaît nécessaire de mieux identifier les sources urbaines en ETM se situant en amont des STEU.

Le plan micropolluant (2013 – 2018) et le projet REGARD (*REduction et Gestion des micropolluAnts sur la métRopole borDelaise*, 2015 – 2019) s'inscrivent dans la continuité du projet ETIAGE, et avaient pour objectif d'identifier et quantifier les différents flux de micropolluants organiques et inorganiques associés à quatre sources d'émissions (pluviale, domestique, industrielle et hospitalière) de Bordeaux Métropole et de détecter leurs présences dans les eaux de surfaces. Le projet REGARD avait également pour objectif de mettre en place une action de réduction des émissions de micropolluants à l'échelle de la métropole.

Synthèse partielle de la Première Partie

Les connaissances scientifiques sur les ETM sont nombreuses mais restent insuffisantes pour ceux qui sont de plus en plus utilisés pour les activités humaines (les éléments émergents) comme les Terres Rares. L'impact des Terres Rares sur les milieux aquatiques est l'un des axes de recherche primordiale pour les prochaines années afin de fixer à termes, des valeurs de NQE.

Les activités économiques et sociales exercées dans les zones urbaines sont des sources d'émissions en ETM pour le compartiment atmosphérique, les sols et les milieux aquatiques. Des études précédentes ont mis en évidence que les aires urbaines pouvaient avoir des conséquences sur la qualité des eaux de surfaces (lacustres, fluviales et estuariennes). L'étude approfondie des différentes sources d'émissions urbaines en ETM apparaît comme une nécessité sociétale et scientifique de premier ordre. L'approfondissement des connaissances scientifiques sur ces sources d'émissions est particulièrement opportune pour :

1. Les eaux usées issues des centres hospitaliers. Contrairement aux micropolluants organiques comme les médicaments, la littérature scientifique ne recense que peu d'études sur la détermination des concentrations en ETM dans les eaux usées des centres hospitaliers ;
2. Les eaux usées entrantes et sortantes des STEU, et ce, en particulier pour les métaux émergents tels que les Terres Rares dont l'état des connaissances reste insuffisant et ne sont donc pas gérés par les STEU ;
3. Les eaux de ruissellements autoroutières qui ne sont que très peu étudiées et nécessitent une attention particulière. De plus, le développement technologique des véhicules motorisés, ces dernières années, a entraîné une utilisation croissante des ETM émergents tels que les Terres Rares.

Seconde Partie : Matériels et Méthodes

Chapitre 3.

Matériels et Méthodes

Résumé de la Seconde Partie

L'étude de la dynamique des ETM à l'interface ville-estuaire nécessite la réalisation de plusieurs campagnes de terrain et d'analyses en laboratoire.

Les travaux de thèse s'appuient sur plusieurs campagnes de terrain : i) des campagnes ponctuelles sur Bordeaux Métropole afin d'échantillonner les différentes sources émettrices (stations de traitement des eaux usées, centres hospitaliers, autoroute urbaine) réalisées dans le cadre du projet de recherche pluridisciplinaire REGARD ; ii) un suivi hydrogéochimique temporel (fréquence mensuelle entre 2016 et 2017 – 35 campagnes) à l'exutoire de la Jalle ; iii) un suivi hydrogéochimique spatial (5 sites d'amont en aval – 16 campagnes) réalisé sur la Jalle ; et iv) un programme de surveillance (Suivi AEAG Rivière) à long terme (2003-2017) de la Garonne à La Réole. Les campagnes d'échantillonnage ont permis de prélever des échantillons d'eau et de matières en suspension, et de collecter des données physico-chimiques (température, conductivité, pH et concentration en oxygène dissous).

Cette partie décrit les différentes méthodes réalisées, de la collecte de l'échantillon au traitement des données, afin d'obtenir des données exploitables. De ce fait, le chapitre commence par une présentation des différentes zones d'études, suivi de la stratégie d'échantillonnage appliquée sur les différents sites et de la préparation des échantillons avant analyse. La présentation des méthodologies analytiques employées suit, avant de terminer par le contrôle qualité, le contrôle des performances analytiques et le traitement post-analytique appliqué aux Terres Rares.

Chapitre 3. Matériels et Méthodes

3.1 Présentation des sites d'études et stratégies d'échantillonnage

3.1.1 Présentation de Bordeaux Métropole

Bordeaux Métropole se situe dans le Sud-Ouest de la France. Cette métropole regroupe 28 communes et s'étend sur une surface d'environ 580 km² (Fig. 3-1) La zone urbaine de Bordeaux Métropole accueille environ 1 200 000 habitants, ce qui la classe au cinquième rang des aires urbaines françaises. De plus, Bordeaux Métropole fait partie des métropoles françaises qui connaissent une forte croissance démographique avec une augmentation de 5.3% entre 2011 et 2016 (INSEE, 2017). La majorité du territoire de Bordeaux Métropole est recouvert d'un tissu urbain continu ou discontinu (Fig. 3-1). Le reste du territoire est recouvert de zones forestières, comme à l'Est de la métropole, mais aussi de terres agricoles, comme au Nord de la métropole (Fig. 3-1). Le climat de Bordeaux Métropole est de type tempéré océanique et est donc caractérisé par des hivers doux mais humides (avec les maximums de précipitations) et des étés chauds à temps variable. La valeur annuelle des précipitations (1981 – 2019) est de 944 mm (Météo France, 2019).

Bordeaux Métropole accueille de nombreux centres hospitaliers et possède l'une des autoroutes urbaines parmi les plus importants de France (Fig. 3-1). Le réseau d'assainissement des eaux s'appuie sur un système unitaire dans la partie historique de la métropole (hyper-centre) et sur un système séparatif dans les communes entourant le centre historique. Un total de 6 stations de traitement des eaux usées assure le traitement des eaux usées et d'une partie des eaux pluviales de Bordeaux Métropole (Fig. 3-1). Bordeaux Métropole est drainée par la Garonne et par trois principales rivières périurbaines (qui sont des affluents de la Garonne) : i) la Jalle ; ii) le Peugue (qui est intégré dans le réseau d'assainissement) et iii) l'Eau Bourde (Fig. 3-1).

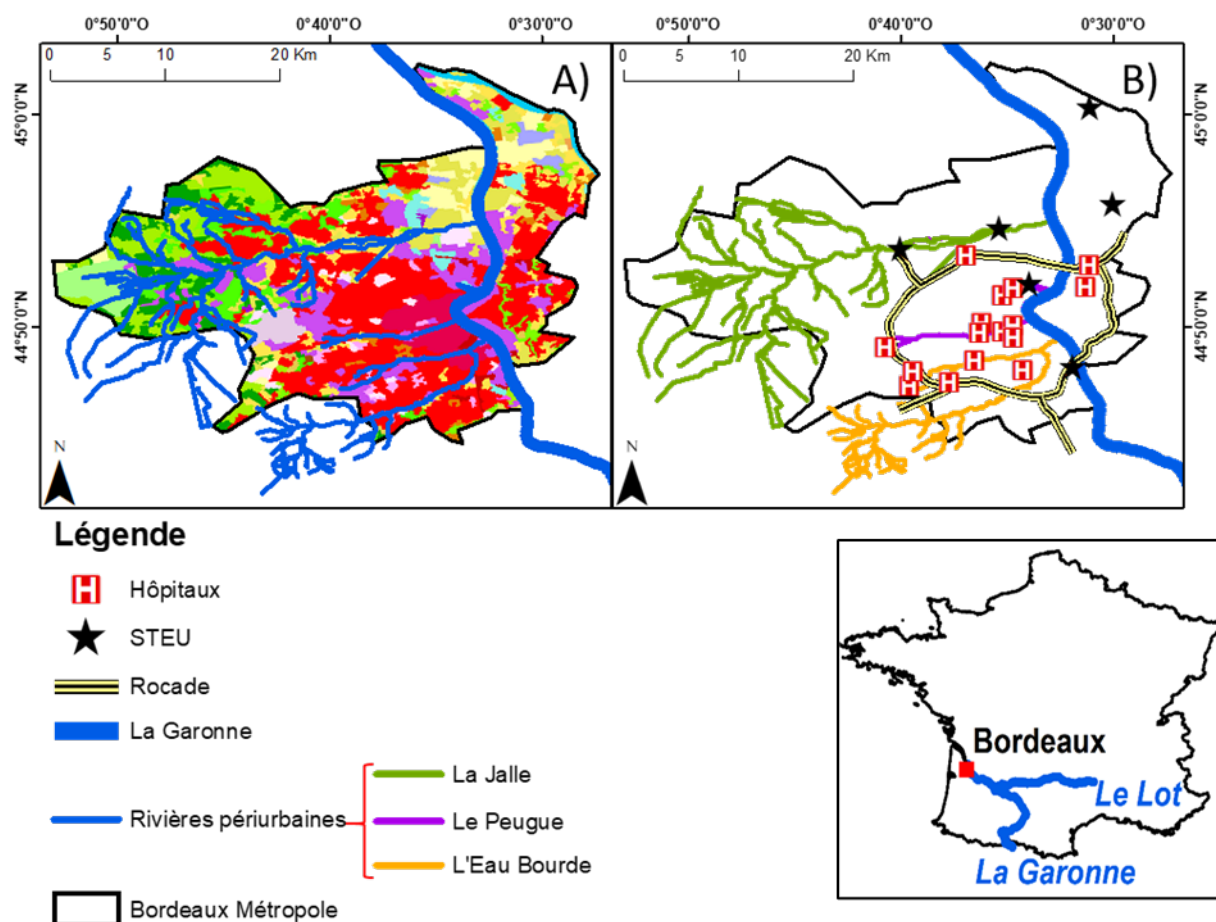


Fig. 3-1 : A) Carte de l'occupation des sols de Bordeaux Métropole (CLC, 2018). Les teintes de rouge à violet représentent le tissu urbain, les teintes de jaune à orange schématisent les terres agricoles et les teintes de vert représentent les forêts. B) Carte des principales sources potentielles en ETM sur Bordeaux Métropole (Rocade, Hôpitaux et STEU) et des rivières qui traversent l'agglomération (la Garonne, la Jalle, le Peugue et l'Eau Bourde).

3.1.2 Présentation du Centre Hospitalier Universitaire Pellegrin et de son réseau d'assainissement

Le Centre Hospitalier Universitaire (CHU) de Bordeaux est le troisième plus important de France. Le CHU de Bordeaux est composé de trois groupes (CHU-Pellegrin, CHU-Saint-André et CHU-Sud). Le groupe CHU-Pellegrin est le plus important des trois, il accueille environ 6 000 patients par jour et héberge 1 500 patients la nuit. Le groupe CHU-Pellegrin (Fig. 3-2) pratique la médecine d'urgence mais comprend également un très grand nombre de services médicaux spécialisés comme illustré dans le Tab. 3-1.

Les eaux usées du CHU-Pellegrin sont rejetées dans le Peugue (Fig. 3-2). Le Peugue s'étend sur une longueur de 15 kilomètres. Le réseau hydrographique du Peugue est à l'air libre en amont et enterré en centre-ville. Il fait partie intégrante du réseau d'assainissement de Bordeaux Métropole (Fig. 3-2). En effet, il reçoit les eaux pluviales et usées d'une partie de Bordeaux et les draine jusqu'à la station de traitement des eaux usées (STEU) de Louis Fargue par le biais d'un réseau majoritairement unitaire (60% - (Lyonnaise des Eaux, 2008)). La STEU de Louis Fargue a été mise en service en 1974

(modernisée et redimensionnée en 2012), elle est la plus importante de Bordeaux (470 000 équivalent habitants) : elle traite environ 115 000 m³ d'eaux usées par jour au moyen de deux étapes successives : la filtration et la décantation (étape primaire), et le traitement biologique par biofiltration (étape secondaire - (Lyonnaise des Eaux, 2010).

Une campagne d'échantillonnage spatiale a été réalisée en juin 2015 par le LyRE (opérée par le bureau d'étude IRH) le long du continuum du Peugue en amont du rejet du CHU-Pellegrin (sites A à C), en aval de celui-ci (sites D et E) et au niveau de la STEU de Louis Fargue (Fig. 3-2). Au cours de cette même campagne, des prélèvements ont été réalisés à la sortie des canalisations des différents services du CHU-Pellegrin (Fig. 3-2 et Tab. 3-1). La campagne a été réalisée par temps sec afin de ne collecter que des eaux usées et non un mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales comme lors des événements de précipitations. Cette campagne a permis de collecter des échantillons cumulés sur la journée avec des prélèvements asservis aux débits. Une seconde campagne à haute fréquence (1 échantillon par heure) a été réalisée pendant 24 heures en septembre 2016 à la sortie du principal bâtiment du groupe CHU-Pellegrin (CHU 7). Des échantillons des effluents de la STEU de Louis Fargue, pour différentes conditions météorologiques, collectés en 2013 dans le cadre de la thèse de Deycard (2015) ont été également utilisés pour cette étude. Tous les échantillons ont été prélevés à l'aide de préleveurs automatiques ISCO® 3700. Les débits ont été obtenus avec des débitmètres Van Esen® TD-Diver.

Une campagne d'échantillonnage (n = 18) a été réalisée en juin 2016 sur l'eau potable de Bordeaux Métropole. Les échantillons ont été prélevés chez des particuliers dont les habitations étaient réparties sur l'ensemble du territoire de la métropole. Avant l'échantillonnage, un temps d'attente de 2 – 3 minutes a été respecté afin de s'affranchir des eaux stagnantes présentes dans les réseaux des habitations.

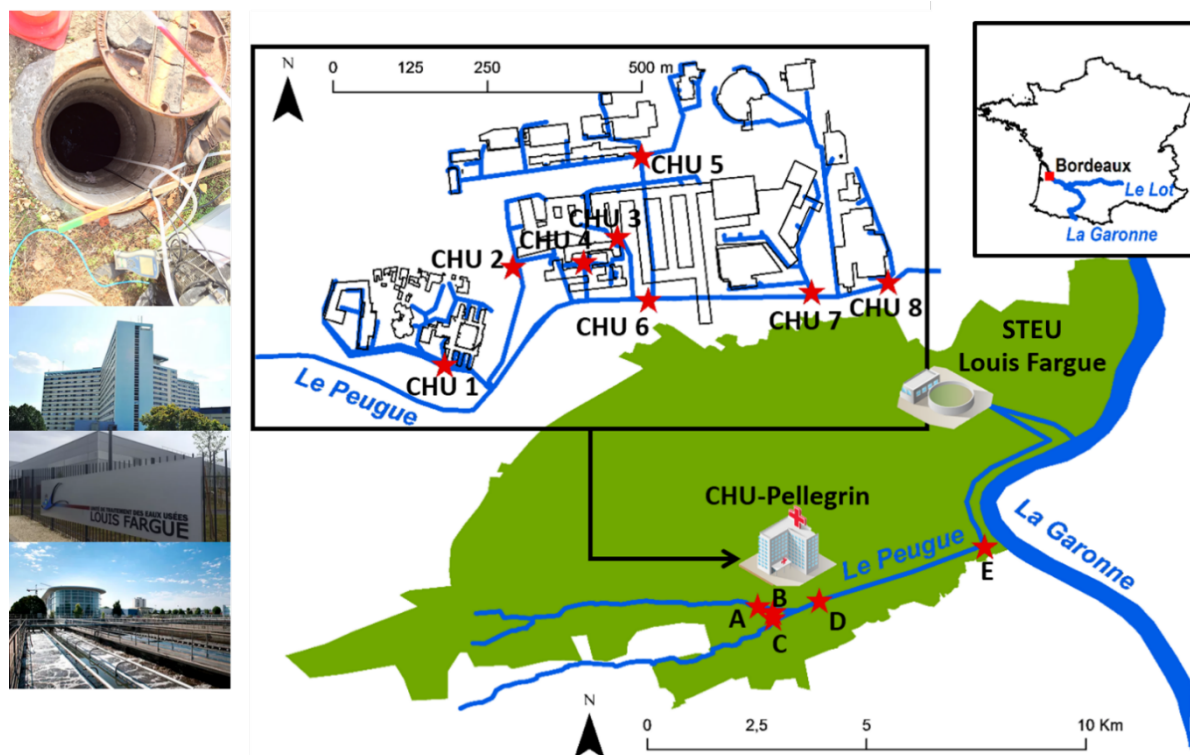


Fig. 3-2 : Localisation des différents sites d'échantillonnage sur le Peugue (étoiles rouges), au CHU-Pellegrin (étoiles rouges) et à la STEU Louis Fargue.

Tab. 3-1 : Spécialités médicales exercées dans les différents bâtiments du CHU-Pellegrin.

Site de prélèvement	Spécialité médicale
CHU 1	Administration ; Services d'oncologie pédiatrique ; Infections nosocomiales ; VIH
CHU 2	Chirurgie plastique et maxillo-faciale ; Services des grands brûlés ; Services ORL
CHU 3	Administration ; Services d'ophtalmologie
CHU 4	Services de neurochirurgie
CHU 5	Services généraux
CHU 6	Université de Bordeaux
CHU 7	Urgences ; Services d'imageries ; Médical divers ; Laboratoire d'analyse ; Stérilisation ; Cuisines
CHU 8	Maternité

3.1.3 Présentation du collecteur des eaux de ruissellement de la partie Nord de la rocade bordelaise – site de Bois Gramond

La rocade de Bordeaux Métropole est la plus longue de France (~ 45 km). Elle possède un trafic journalier annuel moyen de l'ordre de 250 000 véhicules, ce qui en fait la seconde rocade la plus congestionnée après celle de Paris. La densité du trafic aux heures de pointes est accentuée en périodes de vacances estivales par un nombre de véhicules plus important qui s'ajoutent au trafic quotidien. Le recouvrement de la voirie de la rocade de Bordeaux Métropole est une surface asphaltée. La limite de vitesse est de 90 km.h⁻¹ dans des conditions normales et de 70 km.h⁻¹ dans les zones de

travaux. La topographie de la rocade bordelaise présente une forme en bol creusée afin de créer un système de mur antibruit « naturel ». Les sols à sa proximité sont principalement occupés par un tissu urbain composé de zones industrielles et/ou de zones commerciales. Les eaux de ruissellement de la rocade de Bordeaux Métropole sont canalisées vers des collecteurs d'eaux pluviales avant d'être rejetées dans l'environnement. Le collecteur de Bois Gramond (NBH) est l'un des collecteurs les plus importants du système de drainage du réseau autoroutier de Bordeaux Métropole car il collecte toutes les eaux de ruissellement issues de la partie Nord (~ 18.2 km² - Fig. 3-3). La zone drainée par le NBH possède un trafic journalier annuel moyen de l'ordre de 80 000 à 93 000 véhicules par jour avec une part de camions légèrement supérieure par rapport aux autres sections de la rocade bordelaise (environ 6.5%). Au cours de la campagne d'échantillonnage, une partie de la zone drainée était en travaux (extension du nombre de voies de circulation), créant des zones de ralentissement. L'eau qui passe à travers le NBH se jette dans la Jalle (Fig. 3-3). Le NBH contribue à la Jalle, et ce, même lors des jours sans précipitation. Ceci est explicable par le fait que le NBH accueille également les eaux d'une petite rivière urbaine de Bordeaux Métropole, le Limancet (Fig. 3-3).

Dans la nuit du 13 au 14 septembre 2016, un événement pluvieux majeur (41 mm en ~ 4 heures - soit 63% des précipitations totales du mois de septembre) s'est produit sur la métropole bordelaise après deux mois de temps sec. Une campagne d'échantillonnage à haute fréquence (15 échantillons en 4 heures) a été mise en place le 13 septembre 2016 entre 19h30 et 23h30 pour caractériser les eaux de ruissellement provenant du NBH. L'intervalle d'échantillonnage était variable entre 5 minutes au début de l'événement (premier rinçage de la surface de la rocade) et 1 heure à la fin de l'événement. Les échantillons ont été prélevés à l'aide d'une pompe de préleveur automatique activée manuellement.

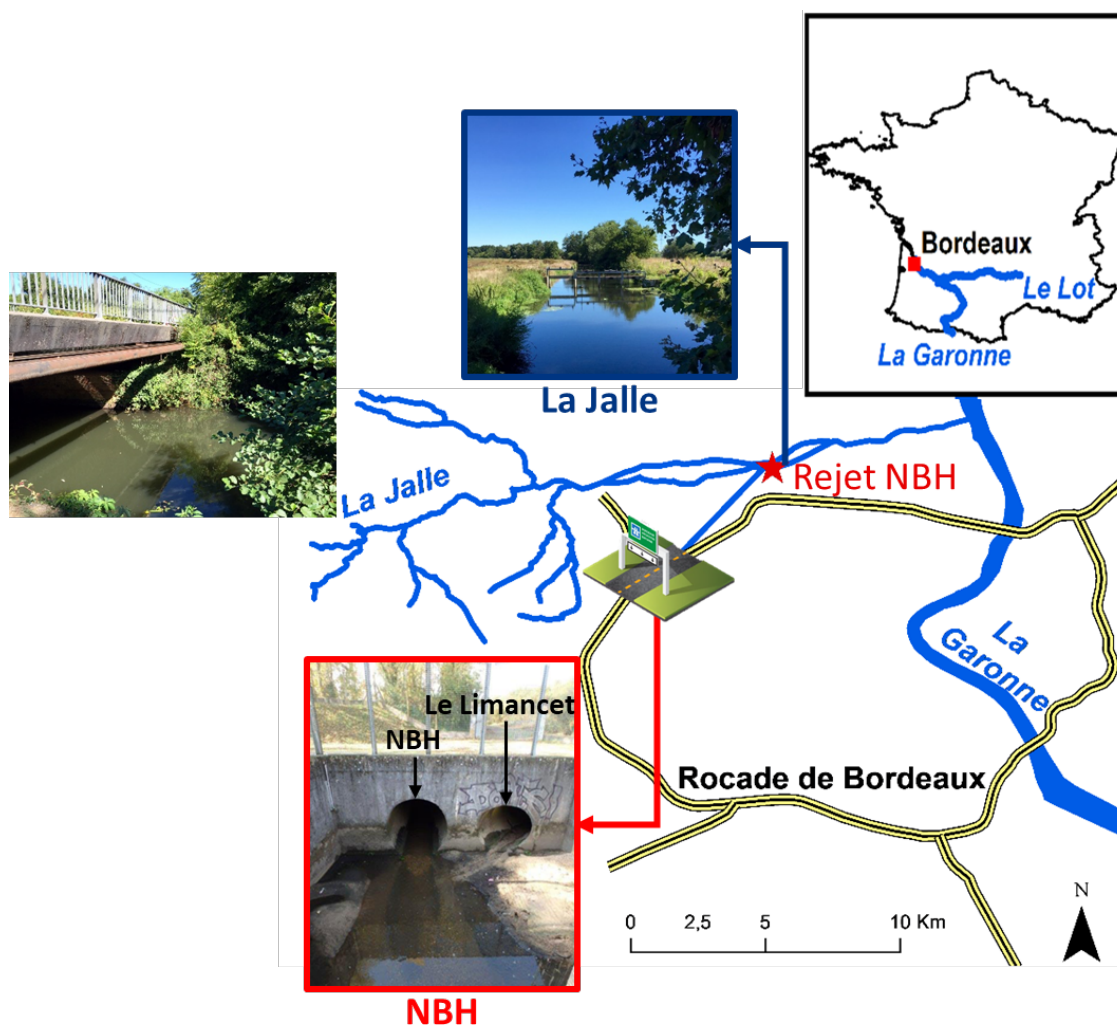


Fig. 3-3 : Localisation du NBH et de son rejet sur la Jalle (étoile rouge - ~5 km).

3.1.4 Présentation de la Jalle

La Jalle est l'une des trois rivières périurbaines de Bordeaux Métropole (Fig. 3-4). Le bassin versant de la Jalle recouvre une superficie de 330 km², soit environ 57% de la superficie de Bordeaux Métropole. La Jalle est donc l'affluent le plus important de la Garonne sur l'agglomération bordelaise. Le débit moyen annuel de la Jalle, à la station hydrométrique la plus aval, est de 1.80 m³.s⁻¹. Les débits journaliers sur la période 2016-2017 montrent une forte variabilité temporelle (0.40 - 44 m³.s⁻¹ – LyRE Suez). L'amont du bassin versant de la Jalle possède une pédologie de type podzosols composée de sable, alors que dans la partie aval des alluvions fluviales reposent sur des formations calcaires (Fig. 3-4 - (Arrouays et al., 2015)). La Jalle, par la taille de son bassin versant, possède une occupation des sols très hétérogène. En effet, l'amont du bassin versant se compose d'une zone faiblement anthropisée avec des zones forestières. A l'inverse, la zone aval du bassin versant de la Jalle est fortement anthropisée avec la présence de zones industrielles, commerciales, agricoles et

résidentielles. De ce fait, le secteur aval du bassin versant de la Jalle accueille plusieurs rejets anthropiques (e.g. STEU et NBH - Fig. 3-4).

Le suivi hydrogéochimique de la Jalle a été réalisé selon deux approches :

- Un suivi temporel à l'exutoire de la Jalle (MN Jal 15 - Tab. 3-2) qui se situe en amont de la limite de la zone d'influence maximale de la marée dynamique (6 kilomètres en amont de la confluence avec la Garonne). Ce site d'échantillonnage permet d'intégrer tous les apports anthropiques du bassin versant de la Jalle (Fig. 3-4). Au total 19 campagnes de prélèvements manuels ont été réalisées entre janvier 2016 et décembre 2017 (Fig. 3-5). En parallèle de la campagne d'échantillonnage au NBH (cf. section 3.1.3), un suivi hydrogéochimique a été réalisé sur la Jalle entre le 13 et le 14 septembre 2016, avec un échantillonnage horaire moyen (3 échantillons toutes les 20 min) pendant 24 heures. Les échantillons ont été prélevés à l'aide d'un préleveur automatique (SIGMA 900P) sur la rive droite de la rivière ;
- Un suivi spatial vient compléter celui réalisé à l'exutoire de la Jalle. Ce suivi a été effectué par le LyRE sur 5 stations d'échantillonnages (Fig. 3-4 - Tab. 3-2) afin de déterminer la signature géochimique amont de la Jalle (MN Jal 7), et d'encadrer les effluents anthropiques rejetés dans celle-ci (STEU : MN Jal 9 – MN Jal 11 ; NBH : MN Jal 13 – MN Jal 15). Le suivi a été réalisé par le biais de 16 campagnes de prélèvements sur la période de temps 2016 - 2017, et ce, pour différentes conditions hydrologiques (Fig. 3-5). Les prélèvements ont été réalisés manuellement aux différents sites étudiés (Fig. 3-4).

Au total, 35 campagnes d'échantillonnages ont été effectuées à l'exutoire de la Jalle (MN Jal 15) entre janvier 2016 et décembre 2017 (Fig. 3-5).

Tab. 3-2 : Localisation des 5 sites étudiés dans le cadre du suivi hydrogéochimique spatial de la Jalle.

Code	Site	Ville	Latitude (N)	Longitude (O)
MN Jal 7	Thil	Saint-Médard-en-Jalles	44°53'38.4"	0°41'32.0"
MN Jal 9	Amont STEU	Le Haillan	44°53'43.5"	0°40'10.8"
MN Jal 11	Aval STEU	Eysines	44°53'43.7"	0°39'57.6"
MN Jal 13	Amont NBH	Blanquefort	44°54'02.4"	0°37'01.6"
MN Jal 15	Aval NBH	Blanquefort	44°54'02.3"	0°36'48.6"

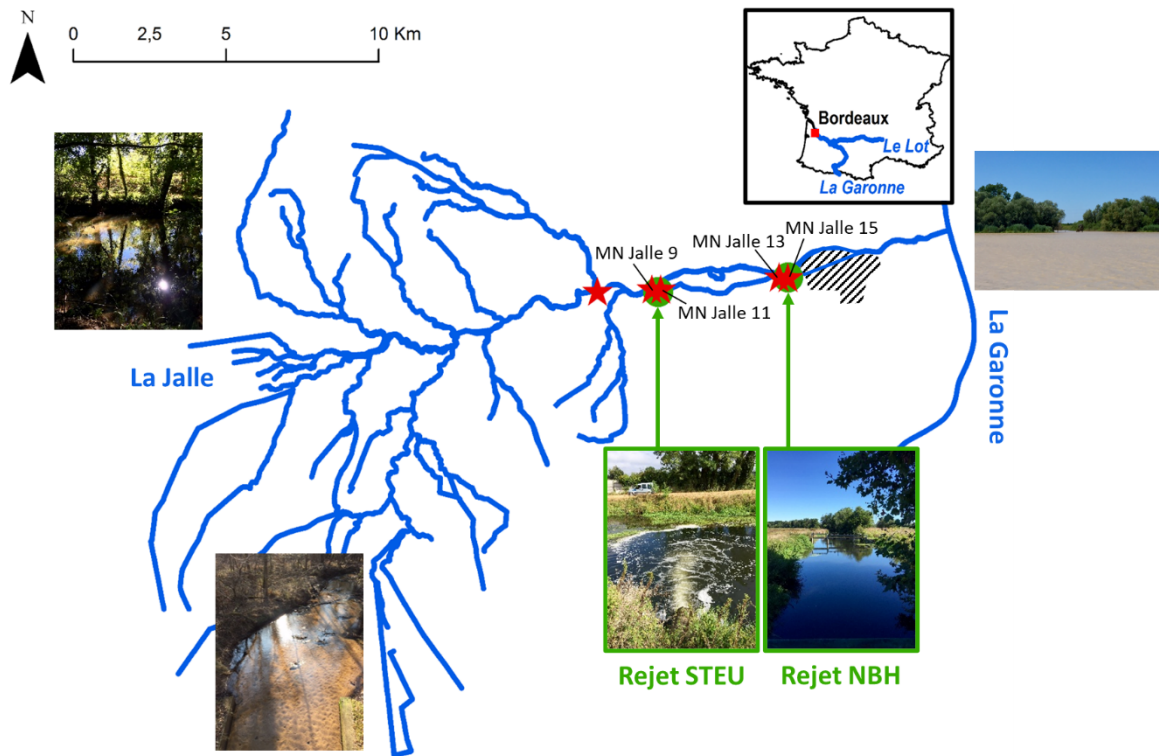


Fig. 3-4 : Présentation du réseau hydrographique de la Jalle. Les étoiles rouges correspondent aux sites d'échantillonnage. Les points verts correspondent aux rejets anthropiques dans la Jalle. La zone hachurée situe la réserve naturelle des Marais de Bruges. Le site d'échantillonnage MN Jal 15 correspond à l'emplacement choisi pour le suivi hydrogéochimique temporel.

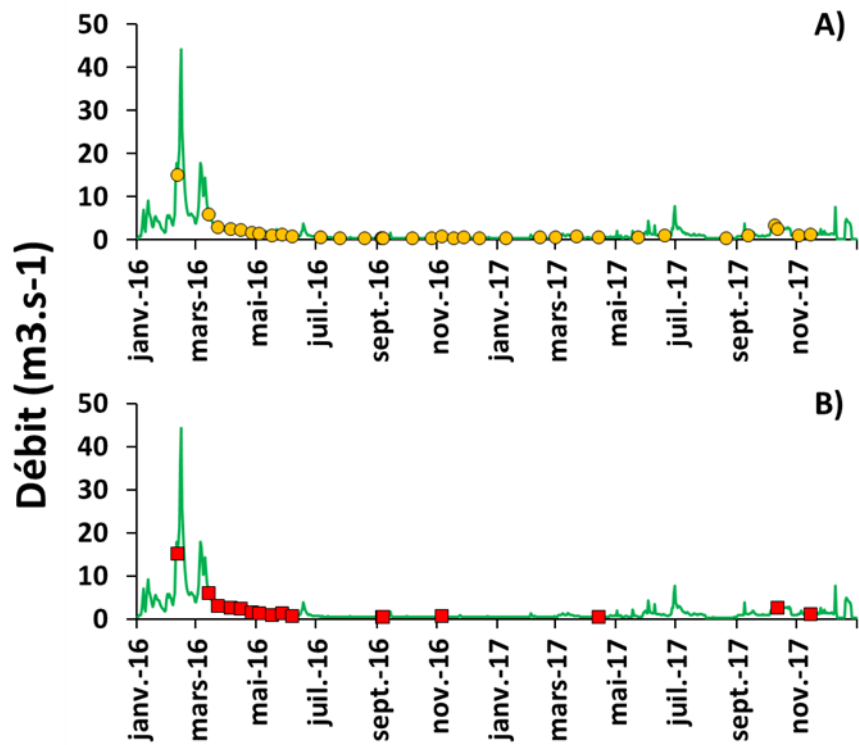


Fig. 3-5 : A) Positionnement dans le temps des campagnes d'échantillonnages du suivi hydrogéochimique temporel sur la Jalle au site MN Jal 15. B) Positionnement dans le temps des campagnes d'échantillonnages du suivi hydrogéochimique spatial sur la Jalle aux 5 sites étudiés.

3.1.5 Présentation de la Garonne

La Garonne est le principal affluent de l'estuaire de la Gironde et draine un bassin versant de 57 000 km² (Fig. 3-6). Le débit moyen annuel de la Garonne à la station hydrométrique la plus aval est de 597 m³.s⁻¹ (Station de Tonneins – code : O9000010 ; 1913-2018 ; Banque Hydro du Ministère français de l'écologie, du développement durable et de l'énergie). Les débits journaliers sur la période 1913-2018 montrent une forte variabilité temporelle (20 - 5 000 m³.s⁻¹). Le bassin versant accueille 5 200 000 habitants. Plusieurs aires urbaines sont présentes sur le bassin versant de la Garonne dont Toulouse (environ 1 330 000 habitants) en amont et Bordeaux (environ 1 200 000 habitants) en aval qui sont des métropoles qui connaissent une croissance démographique importante (Fig. 3-6). Le bassin versant de la Garonne est principalement recouvert de zones forestières et de terres agricoles (Fig. 3-6). Les terres agricoles sont essentiellement présentes le long de la vallée de la Garonne entre Toulouse et Bordeaux (Fig. 3-6).

Dans le cadre d'un suivi sur la pollution en Cd et Zn financé par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, la station de La Réole fait l'objet, depuis 1990, d'un suivi mensuel. Ce réseau d'observation a d'ores et déjà permis d'analyser l'évolution à long terme de métaux réglementaires (e.g. Cd, Zn, Pb et Cu - Audry et al., 2004a; Dabrin et al., 2009; Masson et al., 2006; Schäfer et al., 2002) ou émergents (Ag et Sb - Gil-Díaz et al., 2018; Lanceleur et al., 2011). La station de La Réole est située à 60 kilomètres en amont de Bordeaux, à la limite de la zone d'influence maximale de la marée dynamique (Fig. 3-6). Bordeaux étant localisée en aval de La Réole, les échantillons du site d'étude permettent d'intégrer l'ensemble des apports provenant de l'amont du bassin versant de la Garonne, y compris les rejets de Toulouse. Pour cette étude, les échantillons collectés en 2003, 2005 et entre 2010 et 2017, et conservés au laboratoire, ont été analysés en Terres Rares afin d'avoir une chronique temporelle à plus long terme.

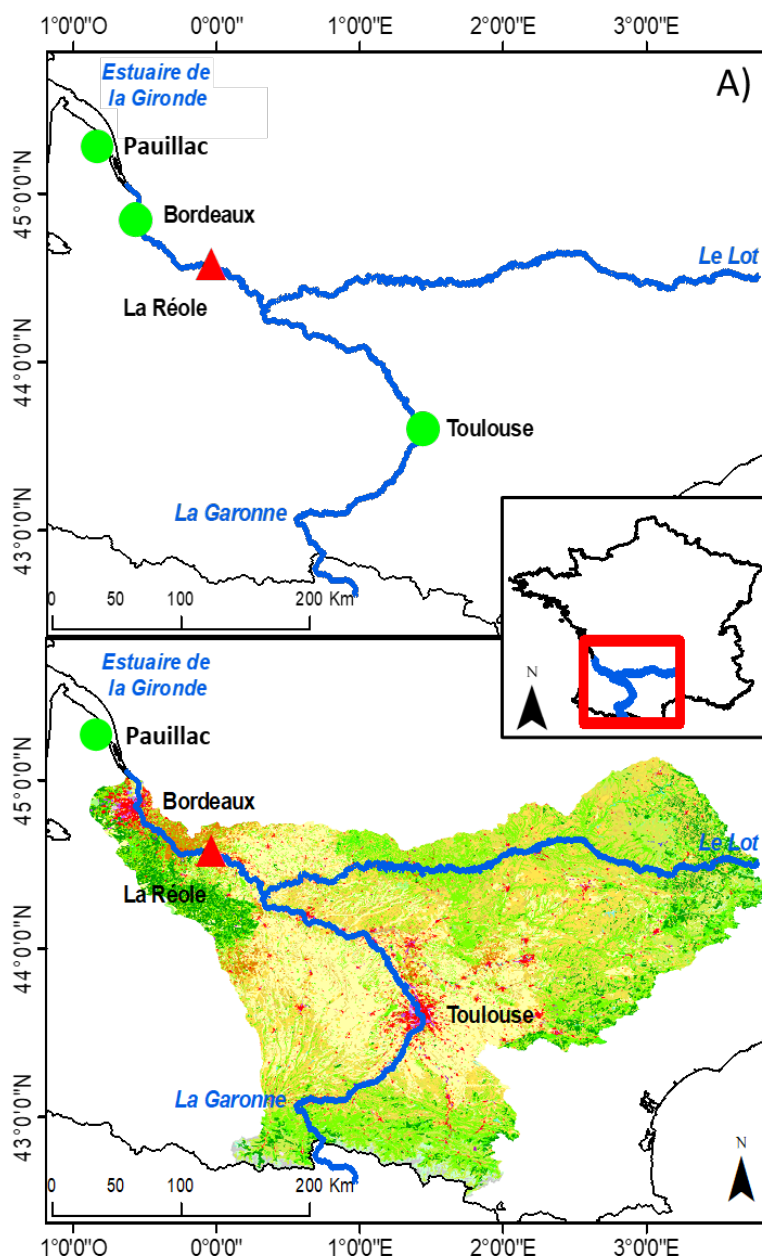


Fig. 3-6 : A) Localisation des principales aires urbaines sur les bassins versants de la Garonne et du Lot (cercles verts). Le site d'échantillonnage de La Réole est matérialisé par le triangle rouge. B) Carte de l'occupation des sols des bassins versants de la Garonne et du Lot (CLC, 2018). Les teintes de rouge à violet représentent le tissu urbain, les teintes de jaune à orange schématisent les terres agricoles et les teintes de vert représentent les forêts.

3.2 Débits, paramètres physico-chimiques et préparation des échantillons

Les débits au NBH et au site le plus en aval sur la Jalle (MN Jal 15) ont été obtenus via le centre de recherche et développement de Suez, le LyRE. Les valeurs de débits ont été enregistrées à l'aide de débitmètres couplés à des piézomètres (Hydreka® Doppler « Mainstream »). Les valeurs des débits ont été mesurées entre janvier 2016 et décembre 2017.

Les paramètres physico-chimiques des échantillons tels que la température, la conductivité, le pH et la concentration en oxygène dissous de l'eau ont été mesurés *in situ* avec un capteur

multiparamètres WTW® équipé d'une sonde TetraCon 96® (conductivité), d'une sonde FDO® 925 (concentration en oxygène dissous), et d'une sonde Sentix® 41 (pH et température). Le suivi physico-chimique de la Jalle a été réalisé par l'un des prestataires du LyRE dans le cadre du réseau de surveillance SIRENE. Les sondes du réseau SIRENE enregistrent toutes les 15 minutes les données de températures, de conductivités, de pH et de concentrations en oxygène dissous de l'eau. Trois stations ont bénéficié de cette surveillance : MN Jal 7, MN Jal 11 et MN Jal 15.

Sur le terrain, les échantillons ont été collectés dans des bouteilles en polypropylène, préalablement décontaminées à l'acide HNO₃, avant traitement au laboratoire. Les matières en suspension (MES) et les eaux de ruissellement ont été collectées dans des bidons 40 litres pour être traitées au laboratoire.

Les échantillons, pour la fraction dissoute, ont été filtrés à l'aide de filtres seringues hydrophiles d'acétate de cellulose de porosité <0.2µm (Sartorius-Minisart®), et stockés dans des bouteilles en polypropylène (préalablement décontaminées à l'acide HNO₃). Les échantillons ont été acidifiés à l'HNO₃ (Ultrex - Ultra pur, J.T. Baker®, 14M) et stockés dans une chambre froide (4°C) à l'abri de la lumière jusqu'à analyse (Fig. 3-7). Après acidification, le pH de l'échantillon est inférieur à 2 ce qui permet de le stabiliser et ainsi d'éviter une adsorption sur les parois de la bouteille en polypropylène.

Pour la fraction totale, les échantillons ont été stockés directement dans des bouteilles en polypropylène (préalablement décontaminées à l'acide HNO₃) sans filtration préalable. Les échantillons ont été acidifiés à l'aide de HNO₃ (Ultrex - Ultra pur, J.T. Baker®, 14M) et de HCl (Ultrex - Ultra pur, J.T. Baker®, 10.6M). De plus, du H₂O₂ a été ajouté afin de dégrader la matière organique. Les échantillons ont été stockés dans une chambre froide (4°C) à l'abri de la lumière jusqu'à analyse (Fig. 3-7). Comme pour la fraction dissoute, le pH de l'échantillon est inférieur à 2 permettant d'éviter une adsorption sur les parois de la bouteille en polypropylène.

Les concentrations en MES ont été déterminées en filtrant un volume d'eau connu à travers un filtre pré-pesé de porosité 0.7µm (microfibre de verre, Xilab®) posé sur une unité de filtration, le vide est réalisé au moyen d'une pompe à main ou pompe électrique. Les filtres ont ensuite été séchés à l'étuve à 50 °C et pesés à nouveau. La différence entre le poids final et le poids initial du filtre ramené sur le volume d'eau filtré permet d'obtenir la concentration en MES.

Les échantillons particuliers (MES et eaux de ruissellement) ont été centrifugés à l'aide de centrifugeuses GEA Westfalia Separator® (12 000g - Fig. 3-7). L'emploi de cette méthodologie permet la récupération de plus de 96% des particules présentes dans l'eau (Schäfer and Blanc, 2002). Les échantillons ont été, par la suite, mis à sécher à 50°C à l'étuve (Fig. 3-7). Les échantillons particuliers ont été stockés dans des tubes en polypropylène à l'abri de la lumière.

Préalablement à l'analyse, les échantillons particuliers ont été broyés dans un mortier en agate et homogénéisés (Fig. 3-7). Un aliquote de 30 milligrammes, représentatif de l'échantillon broyé et homogénéisé, est disposé dans des tubes en polypropylène (préalablement décontaminés à l'acide HNO_3 - DigiTUBES[®], SCP SCIENCE), la mise en solution des métaux est alors réalisée à partir de deux protocoles :

1. Une attaque à l'Eau Régale : une solution composée de 2 mL de HCl (Supra Pur, Merck[®], 10M) et 1 mL de HNO_3 (Supra pur, Merck[®], 14M) est ajoutée à l'échantillon. Les particules sont alors digérées (tube fermé) pendant 3 heures à 110°C (DigiPREP[®], SCP SCIENCE). Une fois refroidie, la solution est diluée par 10 mL d'eau Milli-Q (18.2M Ω , Millipore[®]) et centrifugée (4 000 tours par minute pendant 10 minutes). Les solutions ont été conservées dans des tubes en polypropylène (préalablement décontaminés à l'acide HNO_3) jusqu'à leur dosage (Abdou et al., 2018).
2. Une attaque triacide : une solution composée de 1.5 mL de HCl (Supra Pur, Merck[®], 10M), de 0.75 mL de HNO_3 (Supra pur, Merck[®], 14M) et de 2.5 mL de HF (Supra pur, Fisher[®], 29M) est ajoutée à l'échantillon. Les particules sont alors digérées dans des tubes fermés par le biais de verre de montre (préalablement décontaminés à l'acide HNO_3) pendant 2 heures à 110°C (DigiPREP[®], SCP SCIENCE). La solution résultante est évaporée. Le résidu est dissous dans 250 μL de HNO_3 (Supra pur, Merck[®], 14M) et 5ml d'eau Milli-Q puis chauffé à 60°C pendant 15 minutes. Une fois refroidi, l'échantillon est centrifugé (4 000 tours par minute pendant 10 minutes) et 3.5 mL de la solution surnageant est prélevée et diluée par de l'eau Milli-Q jusqu'à un volume final de 10 mL. Les solutions ont été conservées dans des tubes polypropylène (préalablement décontaminés à l'acide HNO_3) jusqu'à leur dosage (Audry et al., 2004c; Gil-Díaz et al., 2018; Schäfer et al., 2002).

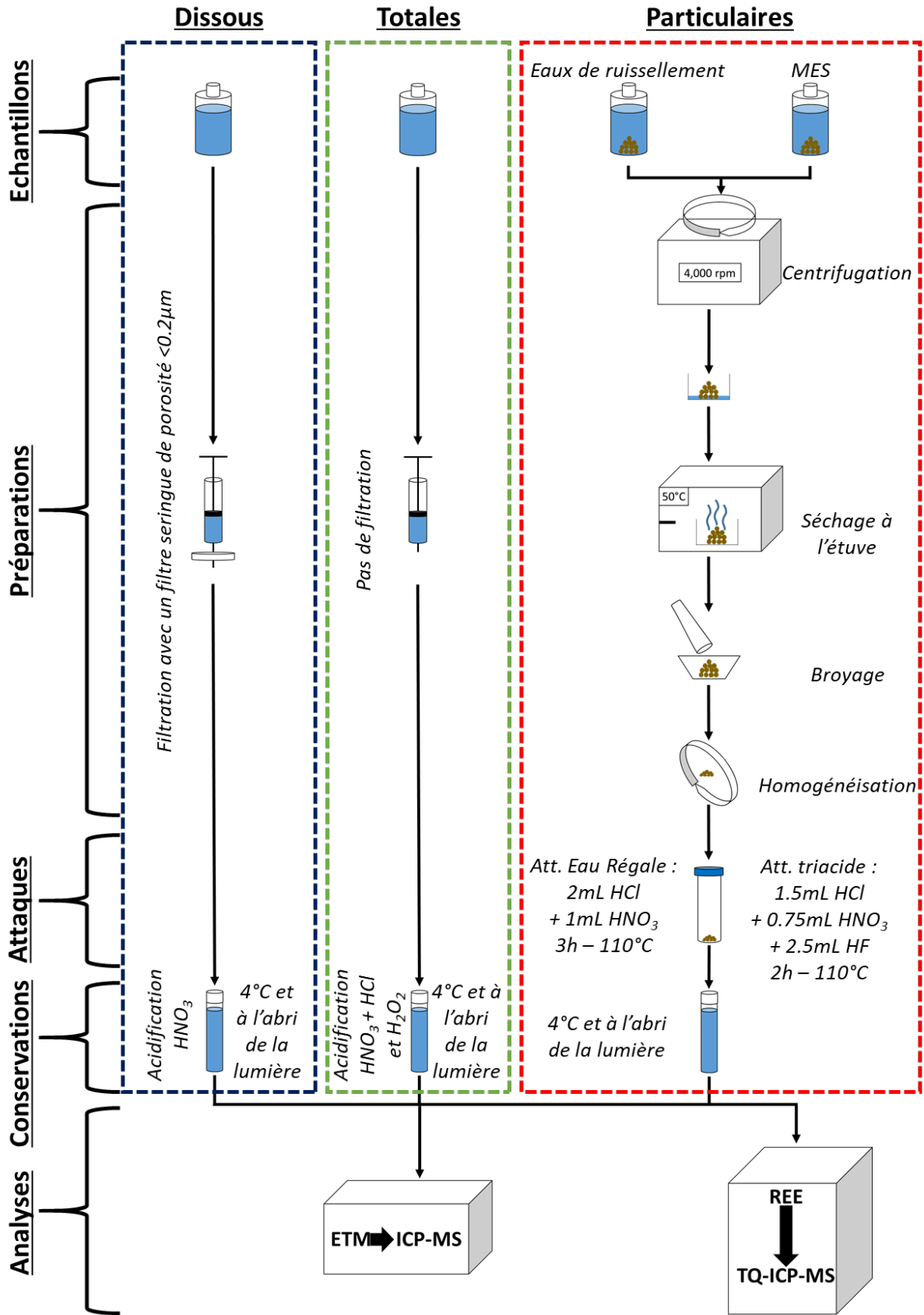


Fig. 3-7 : Protocole opératoire pour la préparation des échantillons dissous, totaux et particulaires avant analyse.

3.3 Méthodes analytiques

3.3.1 Principe de la spectrométrie de masse à plasma couplé induit (ICP-MS)

La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des ions des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction du rapport masse/charge (m/z). Cet appareil permet une mesure quasi-simultanée des différents isotopes d'un ou plusieurs éléments contenus dans une solution. Le principe d'analyse par ICP-MS quadripolaire comporte quatre étapes (Fig. 3-8) :

1. La nébulisation : lors de la première étape, l'échantillon à analyser est conduit dans une chambre de vaporisation (nébuliseur) par une pompe péristaltique où il est transformé en un aérosol de très fines gouttelettes à l'aide d'argon (Ar) gazeux ;
2. L'ionisation : l'aérosol formé est envoyé dans une torche en quartz qui abrite le plasma de Ar (Ar ionisé ; 6 000 à 8 000°K) afin de vaporiser, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments introduits. Une partie des ions formés (moins de 10%) passe dans une chambre de vide différentiel (10^{-3} Pa) par l'orifice d'une interface en nickel ou en platine (1 mm, cône « sampler ») pour ensuite passer dans la zone de vide secondaire (jusqu'à 10^{-6} Pa) par un second orifice (cône « skier »). Dans cette zone de vide secondaire, un ensemble de lentilles électrostatiques extrait les ions chargés positivement et les transporte vers le spectromètre de masse quadripolaire ;
3. La séparation en masse/charge : Le filtre de masse, par le biais du spectromètre de masse quadripolaire, permet de ne transmettre au détecteur que les ions présentant un rapport m/z particulier, déterminé en fonction du champ magnétique appliqué au quadripôle ;
4. La détection : Lors de la quatrième étape, le détecteur traduit en nombre d'impulsions le signal des ions lui parvenant. Afin de corriger une éventuelle dérive de sensibilité de l'appareil au cours de l'analyse, un échantillon de la gamme standard ainsi qu'un blanc (2% de HNO_3 Ultrex - Ultra pur, J.T. Baker®, 14M) sont analysés tous les 5 échantillons.

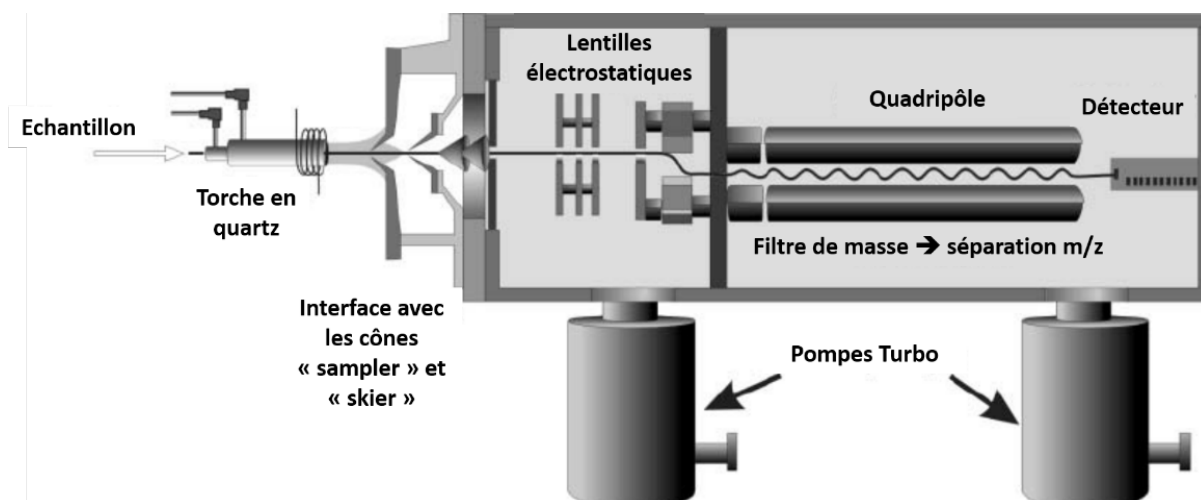


Fig. 3-8 : Principe de l'ICP-MS simple quadripôle (Kořler and Sylvester, 2003, modifié).

L'UMR CNRS 5805 EPOC possède deux ICP-MS de la marque Thermo Scientific® (X-SERIES 2 ICP-MS - Fig. 3-9). Les concentrations en ETM ont été quantifiées avec l'un de ces ICP-MS, exceptées les concentrations en Terres Rares qui présentent des interférences polyatomiques et spectrales et qui ont donc été déterminées avec un TQ-ICP-MS.



Fig. 3-9 : Photos d'un des deux ICP-MS de la marque Thermo Scientific® (X-SERIES 2 ICP-MS).

3.3.2 Principe de la spectrométrie de masse à plasma couplé induit en triple quadripôle (TQ-ICP-MS)

Depuis août 2017, l'UMR EPOC a acquis un Triple Quadripôle ICP-MS de la marque Thermo Scientific® (iCAP TQ-ICP-MS - Fig. 3-10). Un TQ-ICP-MS comporte trois quadripôles alors qu'un SQ-ICP-MS ne possède qu'un quadripôle. Le TQ-ICP-MS présente deux avantages notables par rapport au SQ-ICP-MS : i) une sensibilité plus élevée ; et ii) une performance non négligeable dans le traitement des interférences polyatomiques dues aux modes d'analyse intrinsèques. Le choix de la méthode d'analyse appliquée à chaque échantillon environnemental dépend : i) de l'élément cible ; ii) de la matrice de l'échantillon ; et iii) du prétraitement appliqué à l'échantillon avant l'analyse.



Fig. 3-10 : Photos du Triple Quadripôle ICP-MS de la marque Thermo Scientific® (iCAP TQ-ICP-MS).

Les instruments de nouvelle génération tels que le TQ-ICP-MS permettent des approches alternatives pour traiter les interférences spectrales de masse. En général, le système TQ-ICP-MS contient : i) un premier quadripôle pour le filtrage m/z ; ii) une cellule de collision/réaction (un hexapôle ou un quadripôle selon la construction) ; et iii) un dernier quadripôle pour un autre filtrage m/z . Les avantages de ces nouveaux analyseurs en spectrométrie de masse sont : i) le premier quadripôle élimine les rapports m/z non ciblés ; ii) la cellule de réaction traite des interférences polyatomiques et spectrales par le biais de plusieurs réactions gazeuses possibles (i.e. He, H₂, O₂, NH₄⁺) ; et iii) le dernier quadripôle effectue un nouveau filtre de masse, soit en éliminant l'interférence, soit en se concentrant sur un nouveau rapport m/z ciblé correspondant à l'élément d'intérêt. Dans ce travail, seul le mode de réaction O₂ a été utilisé et sera présenté.

Le mode de réaction O₂ consiste à ajouter du dioxygène, à un débit de 0.3 mL.min⁻¹, dans la cellule de réaction pour réagir avec l'élément ciblé de manière à augmenter son rapport m/z d'origine vers un niveau exempt d'interférences (déplacement de masse), présent dans la réaction étant donné le premier filtre quadripolaire m/z (Fig. 3-11). Cela implique que le premier quadripôle cible le rapport m/z d'origine de l'élément et le dernier, le rapport m/z nouvellement acquis.

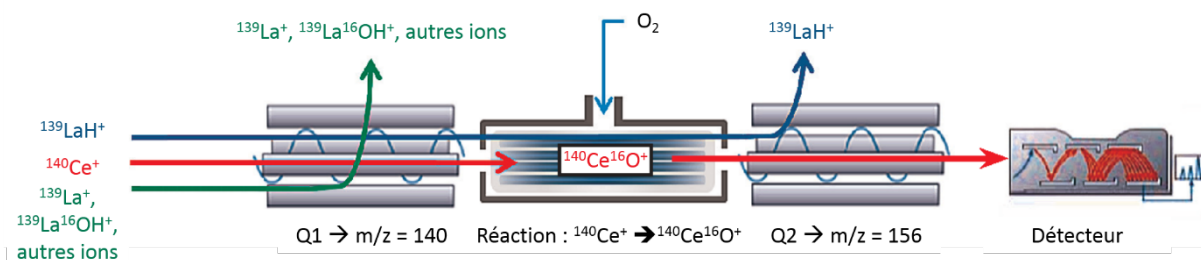


Fig. 3-11 : Principe du TQ-ICP-MS avec le mode O_2 comme gaz de réaction. Exemple de fonctionnement pour l'ion $^{140}Ce^+$ (Agilent, 2015, modifié).

3.3.3 Méthode de quantification

Les approches analytiques de ce travail appliquent une méthode de quantification basée sur un étalonnage externe. C'est le moyen le plus simple de convertir le signal instrumental (coups) en une valeur de concentration. L'étalonnage externe implique qu'une solution étalon multi-élémentaires soit diluée plusieurs fois dans une matrice acide (2% de HNO_3 Ultrex - Ultra pur, J.T. Baker®, 14M) afin d'obtenir une courbe de régression linéaire entre la concentration connue et les coups obtenus. Les concentrations de l'élément ciblé dans les échantillons environnementaux doivent se situer dans la plage moyenne des concentrations de la courbe d'étalonnage, pour assurer une bonne précision analytique et des limites de détection adaptées.

Un étalonnage externe a été utilisé dans ce travail pour quantifier les concentrations en ETM dissous et particulaires. Les concentrations en ETM ont été quantifiées avec l'ICP-MS à simple quadripôle, exceptées les concentrations en Terres Rares qui présentent des interférences et ont donc été déterminées avec le TQ-ICP-MS avec ajout de O_2 comme gaz de réaction.

L'euprium (Eu) et l'ytterbium (Yb) sont deux éléments qui s'oxydent difficilement avec des valeurs inférieures à 20% (Fig. 3-12 - Daus, 2017). L'analyse de ces deux éléments au TQ-ICP-MS, avec ajout de O_2 comme gaz de réaction, n'est pas toujours suffisamment performant. De ce fait, les concentrations de ces deux Terres Rares n'ont pu être déterminées pour certaines matrices.

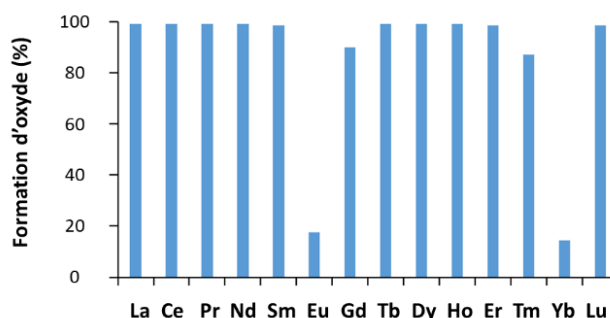


Fig. 3-12 : Capacité de formation d'oxyde pour chaque Terres Rares (%). L'euprium et l'ytterbium ne présentent qu'une très faible capacité d'oxydation (Daus, 2017, modifié).

3.4 Traitement post-analytique des Terres Rares

La difficulté à analyser les Terres Rares est liée à deux points : i) les faibles concentrations à l'état naturel pouvant rendre la quantification difficile du fait des limites de détection des analyseurs ; et ii) les nombreux interférents polyatomiques qui affectent ces éléments (cf. section 3.3.3). Bien que, l'analyse par le biais d'un TQ-ICP-MS avec O₂ comme gaz de réaction a permis de s'affranchir grandement de ces deux problématiques, l'influence des interférences peuvent persister. De ce fait, pour chaque analyse, des solutions mono-élémentaires, pour chaque interférent potentiel, ont été analysées afin d'apporter, si nécessaire, une correction mathématique supplémentaire pour chaque échantillon selon l'équation suivante :

$$\%Correction X = \frac{(Interference\ coups)_{Echantillon}}{(Interference\ coups)_{Mono-élémentaire}} \times \frac{(X\ coups)_{Mono-élémentaire}}{(X\ coups)_{Echantillon}}$$

Le Tab. 3-3 présente les valeurs minimales, maximales et moyennes des pourcentages de corrections appliquées pour les Terres Rares étudiées, durant ces travaux, pour les phases dissoutes et particulières confondues.

Tab. 3-3 : Valeurs minimales, maximales et moyennes de correction appliquées pour les Terres Rares. L'euporium est identifié en rouge afin de mettre en avant les fortes interférences qui l'affectent lors du dosage au TQ-ICP-MS avec O₂ comme gaz de réaction.

Élément – [X]	Minimum (%)	Maximum (%)	Moyenne (%)
Lanthane – [La]	1.0	29	5.5
Cérium – [Ce]	0.0	25	2.4
Praséodyme – [Pr]	0.0	26	1.4
Néodyme – [Nd]	0.3	19	2.0
Samarium – [Sm]	0.0	24	1.2
Euporium – [Eu]	0.3	90	34
Gadolinium – [Gd]	0.4	6.1	2.6
Terbium – [Tb]	0.6	27	2.3
Dysprosium – [Dy]	0.0	9.7	0.9
Holmium – [Ho]	0.0	15	1.5
Erbium – [Er]	0.0	6.2	0.7
Thulium – [Tm]	0.1	19	1.6
Ytterbium – [Yb]	0.2	51	2.6
Lutécium – [Lu]	0.1	17	1.7

3.5 Contrôle qualité et performance analytique

3.5.1 Limites de détection des analyseurs

Les limites de détection des analyseurs (ICP-MS et TQ-ICP-MS) ont été calculées comme étant égales à 3 fois l'écart-type des blancs de la gamme (2% de HNO₃ Ultrex - Ultra pur, J.T. Baker®, 14M). Les limites de détection des analyseurs ont été déterminées pour chaque analyse et les valeurs moyennes sont reportées dans le Tab. 3-4.

Tab. 3-4 : Limites de détection (LD) des éléments étudiés (n= 15).

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag
LD (ng.L-1)	5.60	26.0	1.40	10.1	11.6	31.0	23.0	3.40	1.20	1.20
	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U			
LD (ng.L-1)	1.30	1.10	0.610	8.40	1.80	0.650	0.420			
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
LD (ng.L-1)	0.630	1.10	0.260	0.610	0.190	0.090	0.260	0.060	0.110	0.210
	Er	Tm	Yb	Lu						
LD (ng.L-1)	0.080	0.060	0.370	0.090						

3.5.2 Blancs de laboratoire

Dans le but de contrôler si le matériel d'échantillonnage (seringue et filtre acétate de cellulose <0.2 µm), et de stockage (tube 14 mL), utilisé pour les phases dissoutes et totales ne contribue pas à une contamination des échantillons, des blancs de laboratoire ont été effectués. Pour cela, de l'eau Milli-Q a été utilisée comme matrice d'échantillon pour suivre le protocole décrit plus haut (c.f. section 3.2). Les blancs de laboratoire ont été, par la suite, analysés pour les ETM. Les valeurs moyennes et les écarts types obtenues sont présentés dans le Tab. 3-5.

Tab. 3-5 : Concentrations moyennes, et écarts types, en ETM pour les tubes 14 mL (n = 5), les seringues (n = 6) et les filtres en acétates de cellulose (n = 5). Les concentrations en italiques indiquent des valeurs indicatives car elles sont inférieures aux limites de détection des analyseurs. Les concentrations soulignées indiquent les valeurs qui sont supérieures aux limites de détection des analyseurs.

(ng.L-1)		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag
Tube 14 mL	Moyenne	0.000	0.000	0.648	<u>30.4</u>	2.73	<u>111</u>	0.000	<u>17.9</u>	<u>5.72</u>	0.000
	Ecart Type	0.000	0.000	1.30	10.7	1.80	112	0.000	3.61	1.91	0.000
Seringue 20 mL	Moyenne R1	0.000	0.000	0.289	235	5.74	<u>131</u>	0.000	<u>22.1</u>	<u>3.43</u>	0.000
	Ecart Type R1	0.000	0.000	0.410	460	4.64	75.1	0.000	6.62	1.02	0.000
	Moyenne R2	0.000	0.000	0.000	<u>10.6</u>	<u>8.41</u>	<u>789</u>	0.000	<u>18.5</u>	<u>2.38</u>	0.000
	Ecart Type R2	0.000	0.000	0.000	10.5	14.3	873	0.000	3.85	0.357	0.000
	Moyenne R3	0.000	0.000	0.000	<u>26.8</u>	5.20	<u>513</u>	0.000	<u>26.2</u>	<u>3.01</u>	0.000
	Ecart Type R3	0.000	0.000	0.000	37.8	6.34	923	0.000	10.4	0.902	0.000
Filtre acétate de cellulose <0.2 µm	Moyenne R1	0.000	0.000	0.000	0.000	10.8	15.4	0.000	<u>330</u>	<u>2.39</u>	0.000
	Ecart Type R1	0.000	0.000	0.000	0.000	4.68	30.9	0.000	546	0.589	0.000
	Moyenne R2	0.000	0.000	0.000	4.68	3.14	<u>754</u>	0.000	<u>40.1</u>	<u>1.93</u>	0.000
	Ecart Type R2	0.000	0.000	0.000	9.35	2.49	1047	0.000	15.6	0.443	0.000
	Moyenne R3	0.000	0.000	0.000	5.55	3.16	<u>1007</u>	0.000	<u>34.2</u>	<u>2.12</u>	0.000
	Ecart Type R3	0.000	0.000	0.000	5.64	5.52	1922	0.000	11.7	0.489	0.000
(ng.L-1)		Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U			
Tube 14 mL	Moyenne	0.000	0.948	<u>2.22</u>	<u>30.8</u>	<u>96.2</u>	<u>17.2</u>	0.000			
	Ecart Type	0.000	0.555	0.887	3.81	157	8.28	0.000			
Seringue 20 mL	Moyenne R1	0.000	<u>3.62</u>	<u>0.713</u>	<u>41.3</u>	<u>9.44</u>	<u>9.56</u>	0.000			
	Ecart Type R1	0.000	6.08	0.588	10.3	20.4	6.38	0.000			
	Moyenne R2	0.000	0.798	0.510	<u>45.2</u>	0.612	<u>7.40</u>	0.000			
	Ecart Type R2	0.000	1.35	0.225	21.1	1.37	3.75	0.000			
	Moyenne R3	0.000	<u>1.40</u>	<u>0.429</u>	<u>52.4</u>	<u>3.11</u>	<u>7.08</u>	0.000			
	Ecart Type R3	0.000	2.08	0.164	16.3	3.11	4.22	0.000			
Filtre acétate de cellulose <0.2 µm	Moyenne R1	0.000	0.100	<u>1.87</u>	<u>45.2</u>	1.09	<u>4.76</u>	0.000			
	Ecart Type R1	0.000	0.136	0.112	15.0	2.18	3.95	0.000			
	Moyenne R2	0.000	1.07	<u>0.822</u>	<u>32.4</u>	1.26	<u>4.08</u>	0.000			
	Ecart Type R2	0.000	2.14	0.141	2.940	2.52	4.53	0.000			
	Moyenne R3	0.000	0.049	<u>1.24</u>	<u>25.0</u>	0.000	<u>3.98</u>	0.000			
	Ecart Type R3	0.000	0.097	1.05	4.33	0.000	4.67	0.000			
(ng.L-1)		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
Tube 14 mL	Moyenne	<u>7.92</u>	<u>12.2</u>	0.196	<u>0.742</u>	0.078	0.020	0.108	0.017	0.063	0.020
	Ecart Type	8.97	13.5	0.135	0.444	0.054	0.026	0.048	0.013	0.041	0.014
Seringue 20 mL	Moyenne R1	<u>8.69</u>	<u>15.5</u>	0.131	0.529	0.091	0.048	0.110	0.015	0.068	0.021
	Ecart Type R1	8.64	16.4	0.088	0.376	0.056	0.036	0.068	0.010	0.028	0.012
	Moyenne R2	<u>1.84</u>	<u>3.26</u>	0.144	0.577	0.132	0.005	0.116	0.019	0.079	0.015
	Ecart Type R2	2.58	4.28	0.134	0.577	0.153	0.011	0.105	0.017	0.049	0.011
	Moyenne R3	<u>21.7</u>	<u>43.9</u>	0.199	<u>0.727</u>	0.151	0.025	0.257	0.017	0.088	0.026
	Ecart Type R3	25.8	57.7	0.076	0.381	0.060	0.032	0.158	0.007	0.033	0.012
Filtre acétate de cellulose <0.2 µm	Moyenne R1	<u>11.0</u>	<u>29.5</u>	0.191	<u>1.31</u>	<u>1.46</u>	0.049	0.216	0.017	<u>0.148</u>	0.019
	Ecart Type R1	17.3	50.5	0.088	0.604	0.404	0.025	0.176	0.014	0.074	0.007
	Moyenne R2	<u>2.79</u>	<u>6.14</u>	0.142	0.596	0.170	0.037	0.143	0.017	0.062	0.022
	Ecart Type R2	3.58	8.46	0.053	0.151	0.067	0.045	0.076	0.007	0.029	0.006
	Moyenne R3	<u>5.22</u>	<u>11.4</u>	0.130	<u>0.930</u>	<u>0.192</u>	0.018	0.128	0.018	0.095	0.015
	Ecart Type R3	3.93	8.95	0.070	0.689	0.111	0.036	0.072	0.008	0.058	0.011
(ng.L-1)		Er	Tm	Yb	Lu						
Tube 14 mL	Moyenne	0.041	0.006	0.033	0.008						
	Ecart Type	0.024	0.006	0.029	0.005						
Seringue 20 mL	Moyenne R1	0.035	0.010	0.050	0.008						
	Ecart Type R1	0.011	0.005	0.033	0.005						
	Moyenne R2	0.041	0.007	0.039	0.003						
	Ecart Type R2	0.038	0.006	0.046	0.002						
	Moyenne R3	0.050	0.006	0.040	0.008						
	Ecart Type R3	0.028	0.001	0.041	0.003						
Filtre acétate de cellulose <0.2 µm	Moyenne R1	0.074	0.007	0.057	0.017						
	Ecart Type R1	0.011	0.005	0.043	0.005						
	Moyenne R2	0.046	0.010	0.049	0.003						
	Ecart Type R2	0.025	0.005	0.043	0.005						
	Moyenne R3	0.050	0.005	0.046	0.006						
	Ecart Type R3	0.032	0.005	0.047	0.008						

Pour la grande majorité des ETM, le matériel d'échantillonnage et de stockage ne contribue pas à une contamination des échantillons, même si quelques anomalies peuvent être observées ponctuellement. Cependant, certains ETM présentent des teneurs qui peuvent être au-dessus des limites de détection des analyseurs, et même au-dessus des plus faibles concentrations obtenues dans le cadre de ces travaux (Fig. 3-13 et Fig. 3-14). Les concentrations en Zn et Sn sont particulièrement fortes pour les blancs de seringue et pour les blancs de filtre seringue ($<0.2 \mu\text{m}$ - Fig. 3-13). Le plomb peut présenter ponctuellement de très fortes anomalies, et notamment pour les tubes 14 mL (Fig. 3-13). Les concentrations en Th présentent des anomalies toujours supérieures aux limites de détection des analyseurs, mais aussi au-dessus des plus faibles concentrations obtenues dans le cadre de ces travaux (Fig. 3-13). Lanthane et Ce présentent des anomalies ponctuelles supérieures aux limites de détection des analyseurs, mais aussi au-dessus des plus faibles concentrations obtenues dans le cadre de ces travaux (Fig. 3-14). Les anomalies observées pour ces deux éléments peuvent être particulièrement fortes pour les blancs de seringue et pour les blancs de filtre seringue (Fig. 3-14). Le néodyme peut présenter des concentrations très légèrement supérieures aux limites de détection des analyseurs, mais aussi au-dessus des plus faibles concentrations obtenues dans le cadre de ces travaux (Fig. 3-14). Enfin, les concentrations en Sm sont légèrement supérieures aux limites de détection des analyseurs pour le premier rinçage des blancs de filtre seringue (Fig. 3-14). L'origine de ces anomalies pourrait être dues à plusieurs causes : i) la composition chimique du matériel d'échantillonnage et de stockage (plastique de type polypropylène) ; ii) un impact atmosphérique de l'environnement de travail ; et iii) une contamination par les acides, pour certains ETM, lors de la phase de décontamination.

Afin d'obtenir des résultats exploitables, il est donc nécessaire de porter une attention toute particulière sur la préparation du matériel d'échantillonnage et de stockage (décontamination à l'acide, séchage sous hottes à flux laminaire et conditionnement dans des poches plastiques scellés), et ce, particulièrement pour les échantillons dont les concentrations sont proches des limites de détections des analyseurs. De plus avant l'utilisation des seringues et des filtres seringues, un rinçage à l'eau Milli-Q (environ 10 mL) est nécessaire afin d'éliminer les éventuelles pollutions. Cependant, pour certains ETM tels que La et Ce un second rinçage, avant l'utilisation, n'est pas forcément conseillé car l'efficacité du filtre seringue semble diminuer au troisième passage (Fig. 3-14).

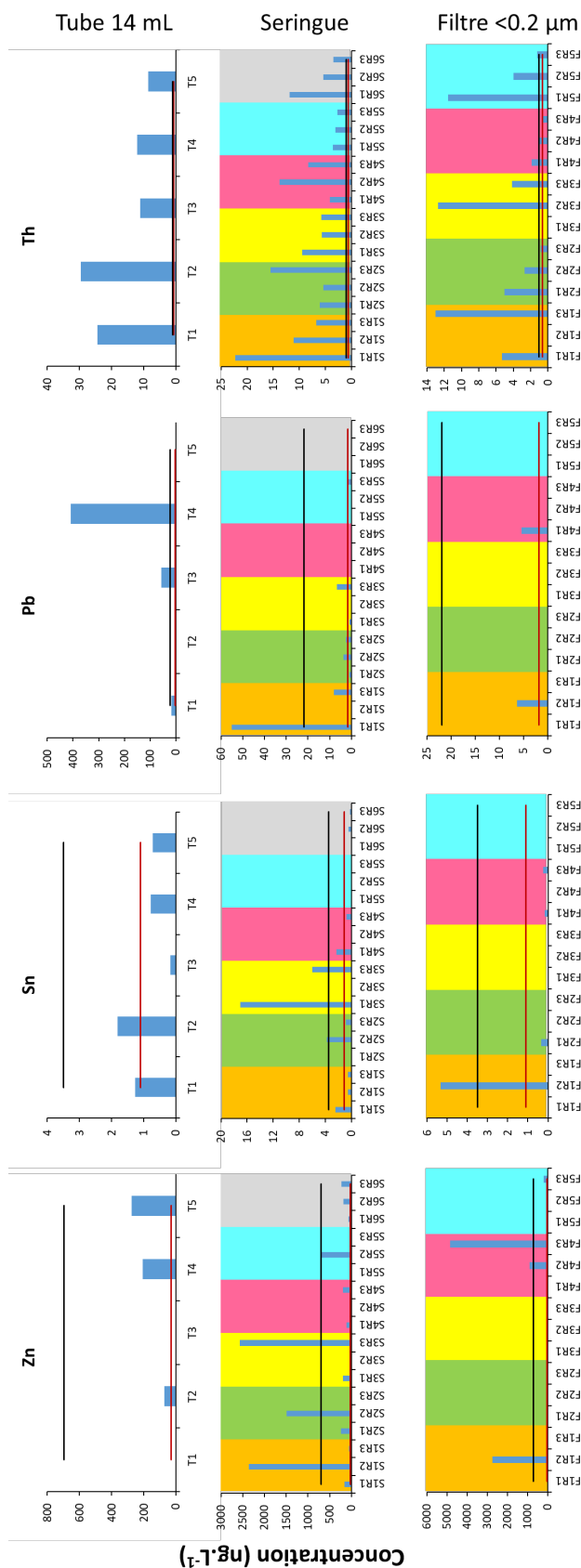


Fig. 3-13 : Concentrations en Zn, Sn, Pb et Th pour les tubes 14 mL ($n = 5$), les seringues ($n = 6$) et les filtres en acétates de cellulose ($n = 5$). Les traits rouges indiquent les limites de détection des analyseurs. Les traits noirs indiquent les concentrations minimales obtenues dans le cadre de ces travaux. Les différents fonds de couleurs mettent en avant les concentrations obtenues pour les trois rinçages des seringues et des filtres en acétates de cellulose.

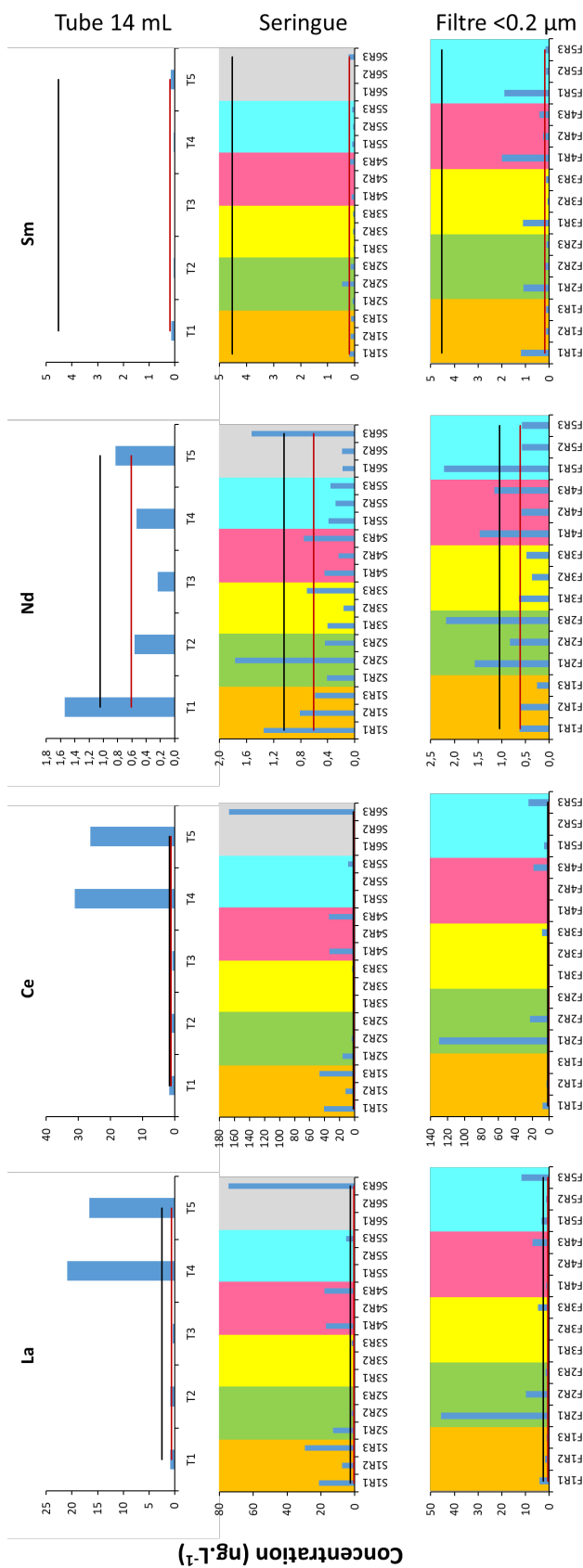


Fig. 3-14 : Concentrations en La, Ce, Nd et Sm pour les tubes 14 mL ($n = 5$), les seringues ($n = 6$) et les filtres en acétates de cellulose ($n = 5$). Les traits rouges indiquent les limites de détection des analyseurs. Les traits noirs indiquent les concentrations minimales obtenues dans le cadre de ces travaux. Les différents fonds de couleurs mettent en avant les concentrations obtenues pour les trois rinçages des seringues et des filtres en acétates de cellulose.

3.5.3 Blancs d'attaque

Pour les échantillons particuliers, des blancs d'attaque ont été effectués en suivant les protocoles de digestion acide décrits dans la section 3.2. Les blancs d'attaque ont été, par la suite, analysés en fonction des éléments recherchés. Les moyennes des blancs d'attaque pour l'attaque triacide et l'attaque Eau Régale sont présentées dans le Tab. 3-6 et le Tab. 3-7.

Tab. 3-6 : Concentrations des blancs d'attaque pour l'attaque triacide (n = 10).

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag
Blancs d'attaques (µg.kg-1)	49.2	160	2.10	98.9	88.5	2584	153	26.0	5.20	1.90
	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U			
Blancs d'attaques (µg.kg-1)	3.10	438	4.80	44.6	42.8	1.33	0.190			

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
Blancs d'attaques (µg.kg-1)	11.0	24.0	3.10	12.5	3.40	0.70	3.00	0.345	2.30	0.450
	Er	Tm	Yb	Lu						
Blancs d'attaques (µg.kg-1)	1.05	0.180	1.30	0.180						

Tab. 3-7 : Concentrations des blancs d'attaque pour l'attaque Eau Régale (n = 7).

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag
Blancs d'attaques (µg.kg-1)	28.4	175	0.143	11.1	57.3	2866	26.7	22.8	3.82	0.256
	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U			
Blancs d'attaques (µg.kg-1)	0.590	513	2.52	18.2	9.39	1.95	0.261			

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
Blancs d'attaques (µg.kg-1)	0.788	1.35	0.239	0.591	0.222	0.070	0.154	0.026	0.122	0.040
	Er	Tm	Yb	Lu						
Blancs d'attaques (µg.kg-1)	0.045	0.024	0.041	0.008						

A l'exception de Cr, Cu, Zn, Sr, Mo, Sn, Th et U, les blancs d'attaque triacide présentent des concentrations de l'ordre de 2 fois (V) à 32 fois (Yb) supérieures à celles des blancs d'attaque Eau Régale. Cette différence entre les deux attaques est probablement explicable par une contamination de l'acide fluorhydrique (HF). Cependant, les concentrations des blancs d'attaque triacide et des blancs d'attaque Eau Régale sont nettement inférieures aux plus faibles concentrations obtenues dans le cadre de ces travaux.

3.5.4 Justesse et précision

L'analyse de matériaux de référence certifiés (CRM) permet d'estimer la justesse des analyses et l'efficacité des techniques de mise en solution des métaux liés aux particules et de leur extraction de la matrice. Les CRM utilisés doivent être le plus proche possible des échantillons en concentration et en matrice. Cependant, il n'existe qu'un nombre limité de CRM, pour les Terres Rares, ce qui ne permet pas d'avoir un CRM pour chaque matrice étudiée dans le cadre de ces travaux de thèse. Les CRM dosés dans le cas de cette étude sont reportés dans le Tab. 3-8.

Tab. 3-8 : Matériaux de référence (CRM) dosés pour cette étude.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U		
NRC SLRS-6 (mg L ⁻¹)	Mesurées	0.359	0.255	0.053	0.597	22.3	1.71	0.573	38.2	0.184	N.D.	0.007	N.D.	0.320	13.2	0.157	N.D.	0.061	
	±	0.024	0.022	0.002	0.051	1.16	0.406	0.054	1.83	0.009	N.D.	0.001	N.D.	0.020	0.527	0.010	N.D.	0.004	
	Certifiées	0.351	0.252	0.053	0.616	23.5	1.76	0.570	40.7	0.215	N.D.	0.006	N.D.	0.337	14.3	0.170	N.D.	0.070	
NRC SLRS-6 (ng kg ⁻¹)	Mesurées	0.006	0.012	0.012	0.022	1.80	0.120	0.080	1.83	0.018	N.D.	0.001	N.D.	0.006	0.480	0.026	N.D.	0.003	
	±	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Certifiées	0.006	0.012	0.012	0.022	1.80	0.120	0.080	1.83	0.018	N.D.	0.001	N.D.	0.006	0.480	0.026	N.D.	0.003	
BCR 667 (mg kg ⁻¹)	Mesurées	174	22.1	127	61.6	161	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.650	N.D.	0.820	N.D.	N.D.	9.10	1.98		
	±	N.D.	14.0	1.60	12.0	5.30	24.0	N.D.	N.D.	N.D.	0.056	N.D.	0.063	N.D.	1.16	0.930	0.122		
	Certifiées	178	23.0	128	60.0	175	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.670	N.D.	0.960	N.D.	N.D.	10.0	2.26		
BCR 667 (mg kg ⁻¹)	Mesurées	16.0	1.30	9.00	9.00	13.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.500	0.150		
	±	N.D.	12.8	41.5	N.D.	366	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.20	N.D.	2.68	398	141	8.39	2.76		
	Certifiées	16.0	1.30	9.00	9.00	13.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.20	N.D.	2.68	398	141	8.39	2.76		
NIST 8704 (mg kg ⁻¹)	Mesurées	92.2	112	12.8	41.5	N.D.	366	N.D.	N.D.	N.D.	3.20	N.D.	2.68	398	141	8.39	2.76		
	±	5.40	7.02	0.750	3.30	N.D.	51.0	N.D.	N.D.	N.D.	0.220	N.D.	0.270	28.0	14.0	1.30	0.180		
	Certifiées	94.6	122	13.6	42.9	N.D.	408	N.D.	N.D.	N.D.	2.94	N.D.	3.07	413	150	9.07	3.09		
NIST 8704 (mg kg ⁻¹)	Mesurées	4.00	3.80	0.430	3.70	N.D.	15.0	N.D.	N.D.	N.D.	0.290	N.D.	0.320	13.0	17.0	0.160	0.130		
	±	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
	Certifiées	4.00	3.80	0.430	3.70	N.D.	15.0	N.D.	N.D.	N.D.	0.290	N.D.	0.320	13.0	17.0	0.160	0.130		
NIST 1646a (mg kg ⁻¹)	Mesurées	41.5	36.0	N.D.	N.D.	10.2	49.3	6.46	N.D.	N.D.	0.201	N.D.	N.D.	N.D.	11.5	N.D.	N.D.		
	±	3.14	2.74	N.D.	N.D.	0.970	4.50	0.370	N.D.	N.D.	0.170	N.D.	N.D.	N.D.	1.01	N.D.	N.D.		
	Certifiées	44.8	40.9	N.D.	N.D.	10.0	48.9	6.230	N.D.	N.D.	0.148	N.D.	N.D.	N.D.	11.7	N.D.	N.D.		
NIST 1646a (mg kg ⁻¹)	Mesurées	0.760	1.90	N.D.	N.D.	0.340	1.60	0.210	N.D.	N.D.	0.007	N.D.	N.D.	N.D.	1.20	N.D.	N.D.		
	±	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
	Certifiées	0.760	1.90	N.D.	N.D.	0.340	1.60	0.210	N.D.	N.D.	0.007	N.D.	N.D.	N.D.	1.20	N.D.	N.D.		
NRC SLRS-6 (ng L ⁻¹)	Mesurées	235	281	58.6	221	38.4	6.23	28.1	3.46	19.5	3.93	11.0	1.56	10.2	1.59				
	±	19.0	22.5	4.96	12.7	2.31	0.710	1.72	0.250	1.39	0.390	0.760	0.170	1.04	0.280				
	Certifiées	258	292	59.1	227	39.5	7.26	31.6	4.07	21.9	4.30	12.4	1.79	11.2	1.91				
NRC SLRS-6 (ng L ⁻¹)	Mesurées	12.1	15.1	1.90	9.40	1.70	0.350	2.50	0.270	1.10	0.300	0.700	0.180	0.700	0.230				
	±	12.1	15.1	1.90	9.40	1.70	0.350	2.50	0.270	1.10	0.300	0.700	0.180	0.700	0.230				
	Certifiées	12.1	15.1	1.90	9.40	1.70	0.350	2.50	0.270	1.10	0.300	0.700	0.180	0.700	0.230				
BCR 667 (mg kg ⁻¹)	Mesurées	25.1	50.6	6.08	22.6	4.64	0.902	3.79	0.543	3.35	0.662	1.84	0.265	1.68	0.245				
	±	1.62	3.47	0.440	0.550	0.130	0.030	0.140	0.020	0.070	0.020	0.040	0.010	0.050	0.010				
	Certifiées	27.8	56.7	6.10	25.0	4.66	1.00	4.41	0.682	4.01	0.800	2.35	0.326	2.20	0.325				
BCR 667 (mg kg ⁻¹)	Mesurées	1.00	2.50	0.500	1.40	0.200	0.050	0.120	0.017	0.140	0.060	0.150	0.025	0.090	0.020				
	±	1.00	2.50	0.500	1.40	0.200	0.050	0.120	0.017	0.140	0.060	0.150	0.025	0.090	0.020				
	Certifiées	1.00	2.50	0.500	1.40	0.200	0.050	0.120	0.017	0.140	0.060	0.150	0.025	0.090	0.020				

La comparaison faite entre les valeurs mesurées et celles certifiées permet d'évaluer les erreurs de justesse. Pour les échantillons d'eaux, la justesse et la précision analytique sont bonnes pour les ETM (Fig. 3-15 et Fig. 3-16). Il en est de même pour les matrices particulières (Fig. 3-17 et Fig. 3-18). Cependant, pour les matrices particulières l'erreur de justesse est plus importante pour les HREE (Fig. 3-18). Ceci pourrait être expliqué par la plus grande capacité d'élimination des interférences par la méthode TQ-ICP-MS, mais aussi par une minéralisation moindre au cours de l'attaque (effet de température). De ce fait, lors de l'attaque acide, pour les HREE, la température doit être supérieure à 110°C.

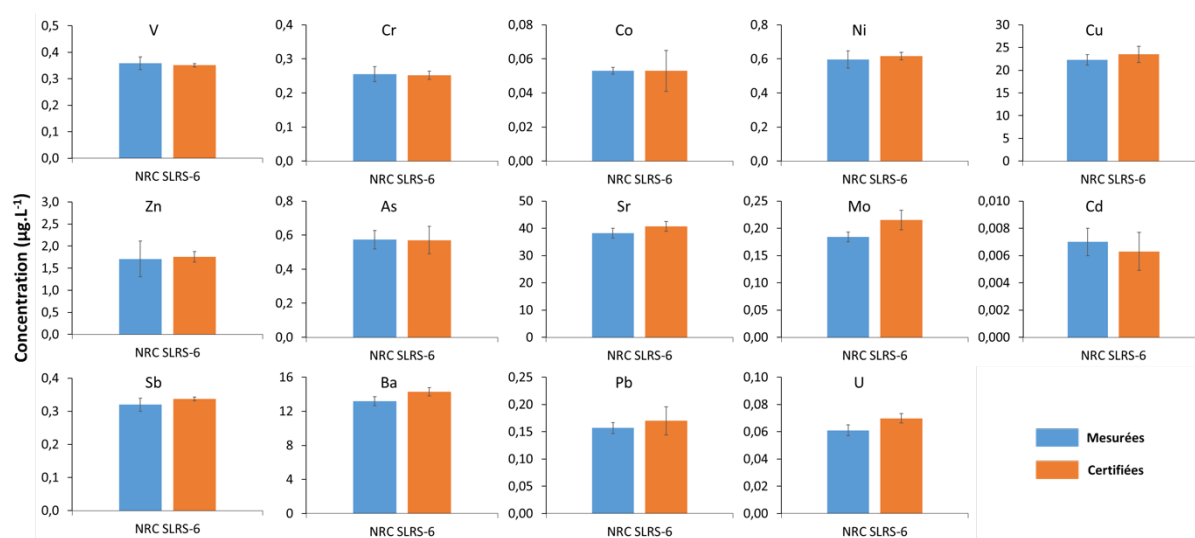


Fig. 3-15 : Concentrations en ETM mesurées et certifiées pour le matériau de référence certifié NRC SLRS-6. Les concentrations en Ag, Sn et Th ne sont pas présentées car non certifiées.

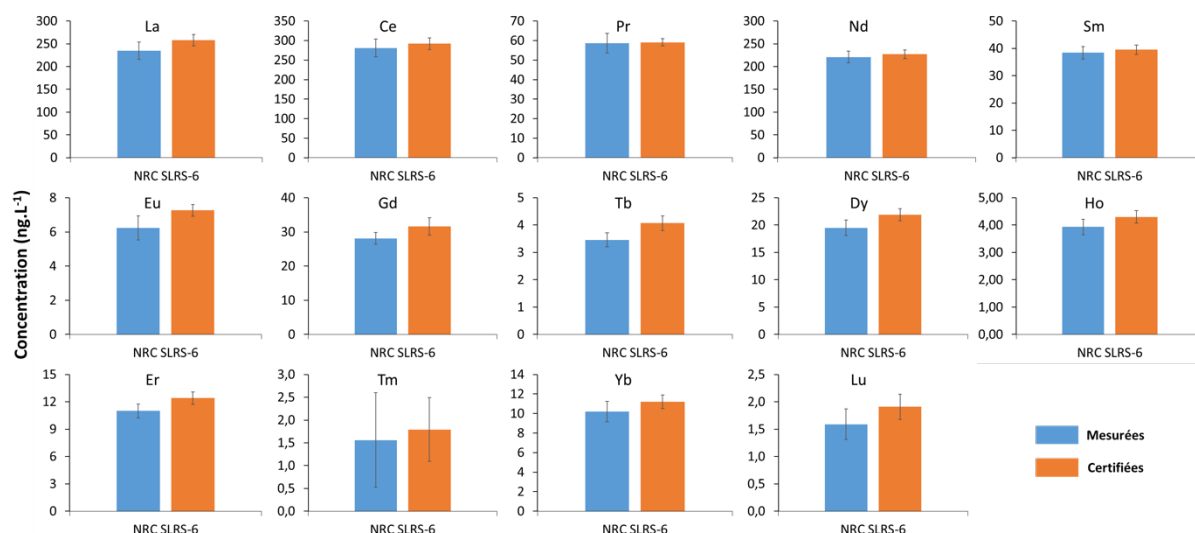


Fig. 3-16 : Concentrations en REE mesurées et certifiées pour le matériau de référence certifié NRC SLRS-6.

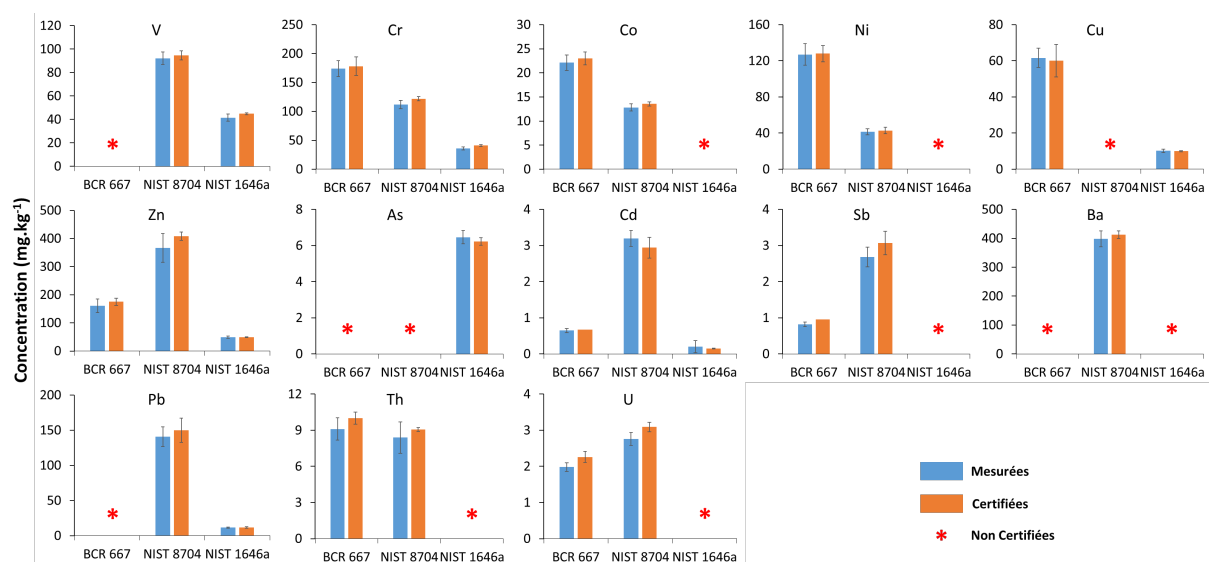


Fig. 3-17 : Concentrations en ETM mesurées et certifiées pour les matériaux de référence certifiés BCR 667, NIST 8704 et NIST 1646a. Les concentrations en Sr, Mo, Ag et Sn ne sont pas présentées car non certifiées.

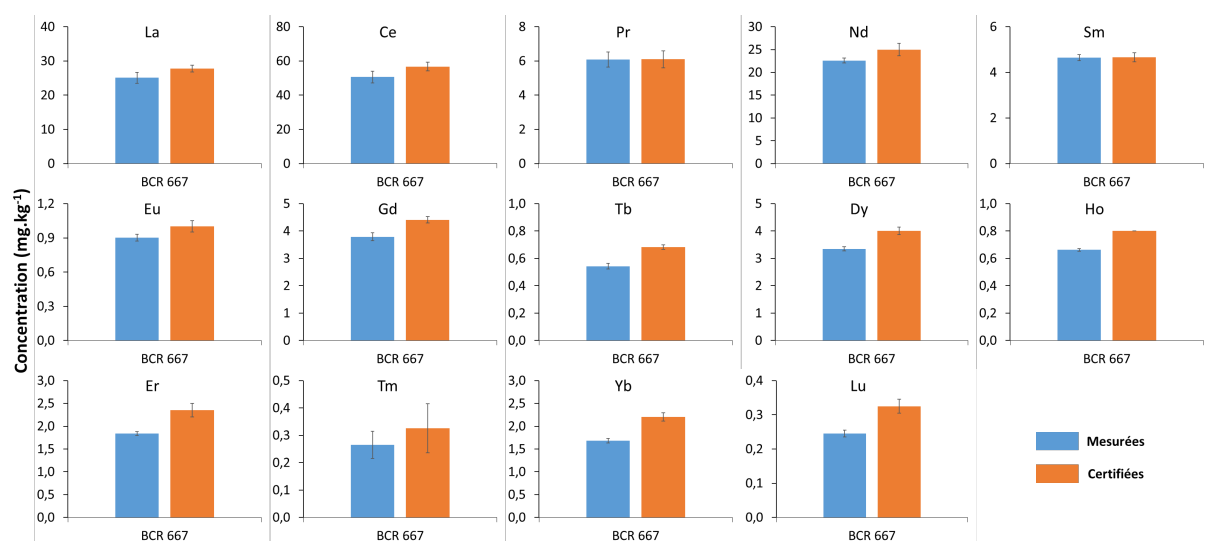


Fig. 3-18 : Concentrations en REE mesurées et certifiées pour le matériau de référence certifié BCR 667.

L'action TD 1407 du réseau européen COST vise à améliorer les connaissances sur les concentrations dans l'environnement, le devenir et l'impact écotoxicologique des éléments critiques pour nos technologies (Cobelo-García et al., 2015). Dans le cadre de cette action une intercalibration est en cours sur un sédiment estuarien qui a été prélevé dans l'estuaire de la Gironde au niveau de Pauillac (Fig. 3-6). Au cours de ces travaux de thèse, j'ai participé à la préparation (broyage, tamisage et conditionnement) et à l'analyse de l'échantillon pour déterminer les concentrations en Terres Rares. L'intercalibration est toujours en cours et de ce fait les résultats ne seront pas discutés dans la suite du manuscrit. Cependant, la Fig. 3-19 présente les concentrations obtenues par l'UMR EPOC par rapport aux partenaires qui ont déjà envoyé leurs résultats (un code a été mis en place pour rendre

anonyme les réponses). Pour chaque Terres Rares, les concentrations obtenues se situent dans les valeurs basses par rapports aux autres partenaires (Fig. 3-19). Les concentrations sont similaires à celles du laboratoire TCE-Gir-14 qui a également analysé l'échantillon au moyen d'un TQ-ICP-MS (Fig. 3-19). La différence par rapport aux autres laboratoires illustre la plus grande capacité du TQ-ICP-MS d'éliminer les interférences polyatomiques et spectrales qui affectent les Terres Rares. La finalité de l'intercalibration est de mettre à disposition de la communauté scientifique un matériau de référence d'un environnement estuarien, certifié pour une grande gamme d'ETM classiques et émergents comme les Terres Rares. Une publication est prévue dans laquelle je serai co-auteur.

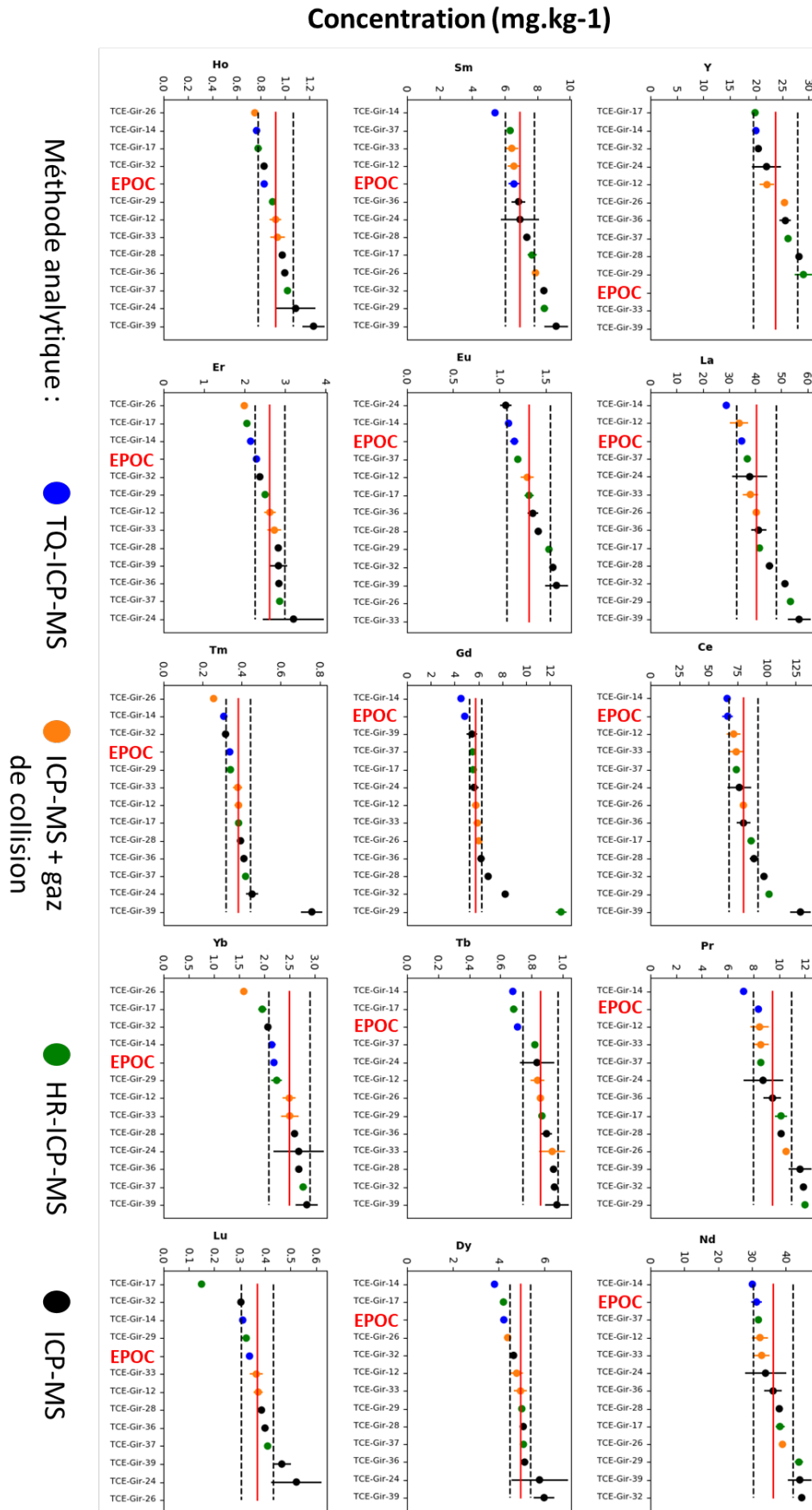


Fig. 3-19 : Intercalibration des concentrations en REE pour le sédiment estuarien prélevé dans l'estuaire de la Gironde. La ligne rouge représente la médiane et les traits noirs en pointillés les centiles 10% et 90%

Synthèse partielle de la Seconde Partie

La seconde partie rassemble les différentes méthodologies de terrain et analytique appliquées au cours de ce travail. Cette partie établit un protocole pour échantillonner, et analyser, les ETM en zone urbaine, et dans les écosystèmes aquatiques, et ce, pour plusieurs trois porteuses (dissous, totales et particulières).

Les descriptions des sites de prélèvements, des stratégies d'échantillonnage, des analyses et du traitement des données seront plus détaillées dans les prochains chapitres afin de mieux comprendre les spécificités de chaque environnement étudié (sources émettrices ou écosystèmes aquatiques).

Les méthodes utilisées permettent donc d'acquérir des données fiables afin de réaliser des interprétations environnementales sur la dynamique des ETM.

Troisième Partie :
Présentation générale de la base de données et
des principaux résultats

Chapitre 4.

Présentation des données de la thèse acquises dans le cadre du projet REGARD

Résumé de la Troisième Partie

La troisième partie vise à faire une présentation générale de la base de données acquise dans le cadre du projet REGARD, et des principaux résultats de la thèse. Cette partie est composée d'un unique chapitre. L'objectif principal de cette partie est de faire un diagnostic sur les concentrations, et les flux, en ETM pour le milieu aquatique et les différentes sources d'émissions urbaines caractérisées au cours de travaux suivants :

1. L'hydrosystème de la Jalle (campagnes temporelles et campagnes spatio-temporelles) ;
2. A la sortie des différents bâtiments du Centre Hospitalier Universitaire de Pellegrin (résolution spatiale et temporelle) et sur le continuum du Peugue (en amont et en aval) qui draine les eaux usées de ce Centre Hospitalier ;
3. La station de traitement des eaux usées de Cantinolle (eaux usées entrantes et sortantes) ;
4. Le collecteur des eaux de ruissellement de la partie Nord de la rocade de Bordeaux (NBH).

Les éléments retrouvés en plus grandes concentrations dans la Jalle sont Fe, Al, Sr et Ba, dont l'abondance est due à la présence naturelle dans les sols de la région. Un gradient amont aval des concentrations en éléments majeurs et en ETM a été mis en évidence. Ainsi, l'amont du cours d'eau est une source d'éléments via le lessivage naturel des sols contenant du Th, Fe, Sr, Al, et REE, même si des apports anthropiques ne sont pas à écarter. En revanche, les sources anthropiques le long du continuum entraînent un changement de la composition géochimique des eaux, notamment en aval du rejet de la STEU de Cantinolle (concentrations plus fortes en ETM - e.g. Ag, Sn, Mo, Ni et Gd) et du NBH (concentrations plus élevées en ETM - e.g. Zn, Cu et Sb). Toutefois, les concentrations retrouvées dans le milieu sont soumises aux conditions climatiques avec un effet saisonnier marqué (temps sec \neq temps humide), par effet de dilution pour certains éléments présents dans les nappes (e.g. Sr), ou via lessivage pour d'autres (e.g. Al, Th). Les flux d'ETM drainés par le NBH sont très variables, entre deux événements pluvieux. Le NBH semblent être vecteurs d'ETM caractéristiques du lessivage des routes (e.g. Cu, Pb, Zn). De la même manière, ce dernier est un contributeur en ETM pour le milieu naturel de la Jalle, principalement via l'apport de Matières En Suspension (MES). Bien que les concentrations en éléments majoritaires soient identiques aux autres sources et milieu, en lien avec l'abondance naturelle dans les eaux de consommation, les eaux usées peuvent être vecteur d'ETM liées aux activités domestiques (e.g. Ni, Cu, Zn, Ag et Sn sous forme dissoute) mais aussi d'éléments émergents (e.g. Gd) liées aux activités hospitalières.

Chapitre 4. Présentation des données de la thèse acquises dans le cadre du projet REGARD

4.1 Introduction

Le projet REGARD (2015-2019) a permis l'acquisition d'une grande quantité d'échantillons ($n=500$). Les échantillons collectés présentent une grande diversité en termes de matrice (eaux usées, eaux de ruissellement, milieu naturel, ...) et en termes de métaux analysés (ETM et REE).

Cette partie vise à présenter de façon générale les principaux résultats obtenus sur le continuum de la Jalle et sur les deux principales sources, afin de réaliser un diagnostic sur la contamination métallique. Ce travail a fait l'objet de rapports intermédiaires et de rapports techniques adressés aux différents gestionnaires ayant participé au projet [REGARD](#).

4.2 Résultats généraux obtenus sur la Jalle

Des prélèvements ponctuels, à une fréquence au minimum mensuelle, ont été effectués au niveau de la Réserve Naturelle Nationale des Marais de Bruges (MN Jal 15) entre février 2016 et novembre 2017 permettant de suivre la qualité des eaux de la Jalle à son exutoire. En parallèle, des campagnes ponctuelles ont été effectuées sur quatre autres sites plus en amont (MN Jal 7, MN Jal 9, MN Jal 11 et MN Jal 13).

4.2.1 Paramètres physico-chimiques sur la Jalle

Différents paramètres physico-chimiques ont été enregistrés toutes les 15 minutes entre janvier 2016 et décembre 2017 à l'aide de sondes installées dans le cadre du suivi SIRENE. Trois stations sur la Jalle ont bénéficié de ce suivi (MN Jal 7, MN Jal 11 et MN Jal 15 – Fig. 3-4). Les paramètres enregistrés sont le débit journalier (Q), la température de l'eau (T), la concentration en oxygène dissous ($[O_2]$), la conductivité (Ω) et le pH. Le Tab. 4-1 et la Fig. 4-1 synthétisent les résultats des différents paramètres et ceci pour les trois stations étudiées sur la Jalle.

Les valeurs des débits ne présentent pas de forte variation spatiale entre la station la plus en amont sur la Jalle (MN Jal 7) et la station la plus en aval, MN Jal 15 (Fig. 4-1) en raison de l'absence d'affluent majeur sur le tronçon. Les valeurs minimales, maximales, moyennes et les écarts-types sont présentées dans le Tab. 4-1. La crue de février 2016 (entre 44 et 51 $m^3.s^{-1}$ en fonction des sites) correspond à un évènement majeur pour l'hydrosystème de la Jalle (Fig. 4-1).

Les températures enregistrées sur la Jalle présentent également une faible différence spatiale (Fig. 4-1). Même si, un gradient croissant, d'amont en aval, est observé pour les températures les plus élevées (Fig. 4-1 - Tab. 4-1). Comme classiquement observé, les températures les plus froides de l'hydrosystème de la Jalle sont observées pendant les périodes hivernales (moyenne : 10.0°C ; max :

13.3°C ; min : 4.33°C) ; et à l'inverse les températures les plus chaudes pendant les périodes estivales (moyenne : 20.9°C ; max : 25.7°C ; min : 16.1°C - Fig. 4-1).

Les concentrations en oxygène dissous sont plus élevées au niveau du site MN Jal 7 et présentent un écart-type plus faible que pour les deux autres stations (Fig. 4-1 et Tab. 4-1). Le site MN Jal 11 et à l'inverse celui qui présente les plus faibles concentrations en oxygène dissous (Fig. 4-1 et Tab. 4-1), avec des forts écarts à l'échelle de la journée contrairement à MN Jal 7 où les valeurs sont lisses.

Les valeurs de conductivité sont plus élevées pour les sites en aval (MN Jal 11 et MN Jal 15) par rapport au site MN Jal 7 qui se situe en amont (Fig. 4-1). De plus, les sites MN Jal 11 et MN Jal 15 ne présentent pas de différences majeures (Fig. 4-1).

Les sites MN Jal 7 et MN Jal 11 présentent des valeurs de pH du même ordre de grandeur ; même si à partir de l'été 2017 une différence existe (Fig. 4-1). Ces derniers présentent des valeurs de pH plus faibles par rapport au site le plus en aval, MN Jal 15 (Fig. 4-1).

Tab. 4-1 : Paramètres statistiques des différents paramètres physico-chimiques enregistrés le long du continuum de la Jalle.

		MN Jal 7	MN Jal 11	MN Jal 15
Débits (m ³ .s ⁻¹)	Min	0.17	0.17	0.43
	Max	44.3	44.3	51.1
	Moyenne	1.75	1.70	1.94
	Ecart-Type	3.27	3.25	3.73
Température eau (°C)	Min	3.54	4.75	4.35
	Max	21.8	23.2	25.7
	Moyenne	13.3	14.2	15.1
	Ecart-Type	4.07	3.97	4.82
Concentration O ₂ dissous (mg.L ⁻¹)	Min	6.10	0.03	0.17
	Max	13.0	14.4	12.2
	Moyenne	9.92	5.55	6.64
	Ecart-Type	1.26	3.08	2.41
Conductivité (µS.cm ⁻¹)	Min	156	142	195
	Max	418	1144	931
	Moyenne	323	470	462
	Ecart-Type	47.1	135	109
pH	Min	6.03	5.96	6.78
	Max	7.57	7.54	8.07
	Moyenne	6.79	6.77	7.40
	Ecart-Type	0.25	0.22	0.23

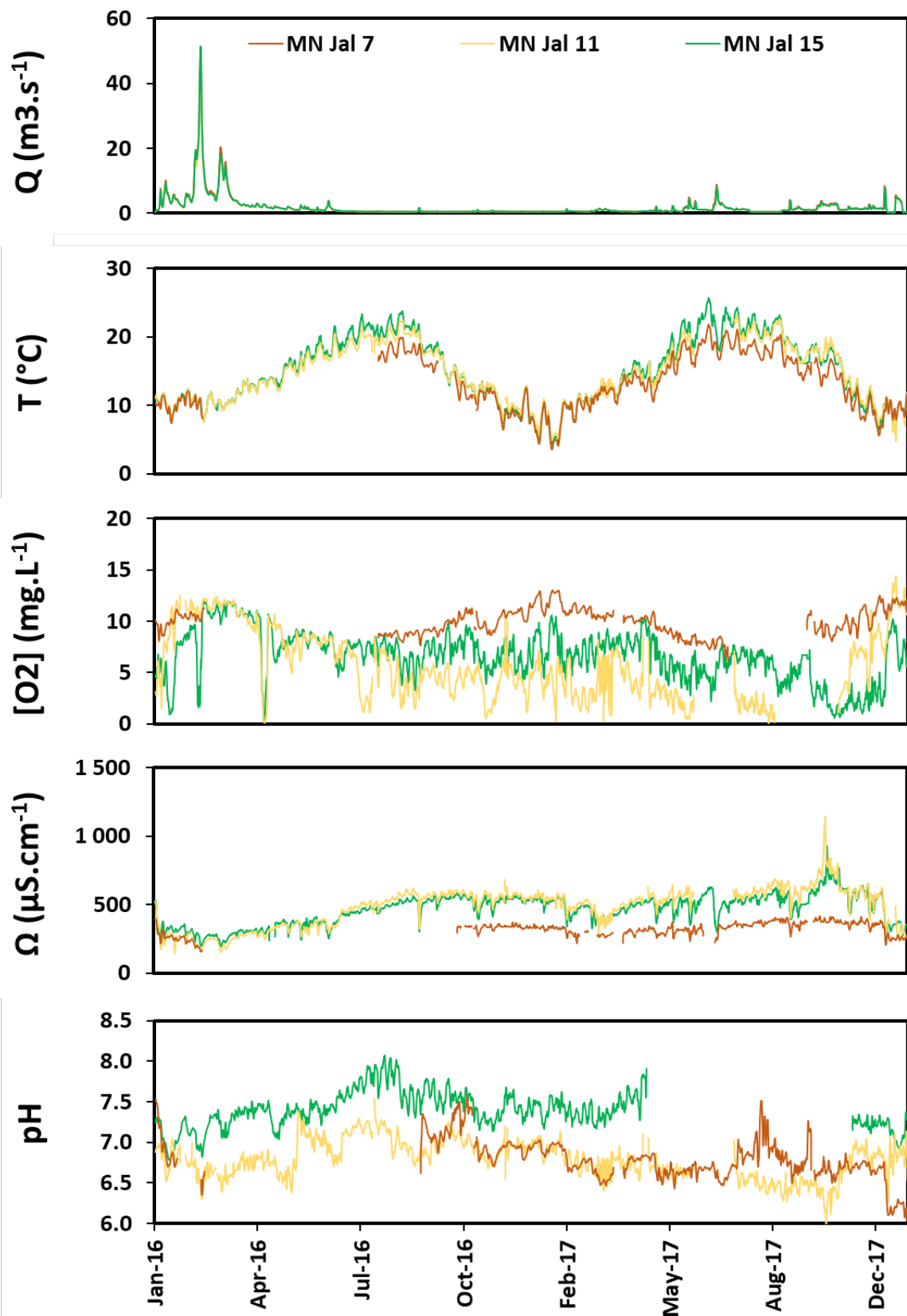


Fig. 4-1 : Chroniques temporelles (2016-2017) des débits, des températures de l'eau, des concentrations en oxygène dissous, des conductivités et des pH pour trois stations de la Jalle.

4.2.2 Résultats généraux obtenus pour les campagnes temporelles

Les distributions statistiques (valeurs moyennes, minimales et maximales) des ETM classiques et REE pour les échantillons dissous et particulaires, de la chronique temporelle à l'exutoire de la Jalle, sont représentées sur la Fig. 4-2. De cette chronique temporelle, il en ressort que les éléments les plus abondants à l'exutoire de la Jalle sont Sr, Fe, Al et Ba pour la phase dissoute et Zn, Cu, Ba et Sr pour la phase particulaire (Fig. 4-2). A l'inverse, Lu, Eu, Tm et Tb sont les ETM les moins abondants pour la phase dissoute et Ho, Tb, Tm et Lu sont les ETM les moins abondants pour la phase particulaire (Fig. 4-2). Il est à noter que pour la phase particulaire les majeurs comme Al et Fe n'ont pas été dosés.

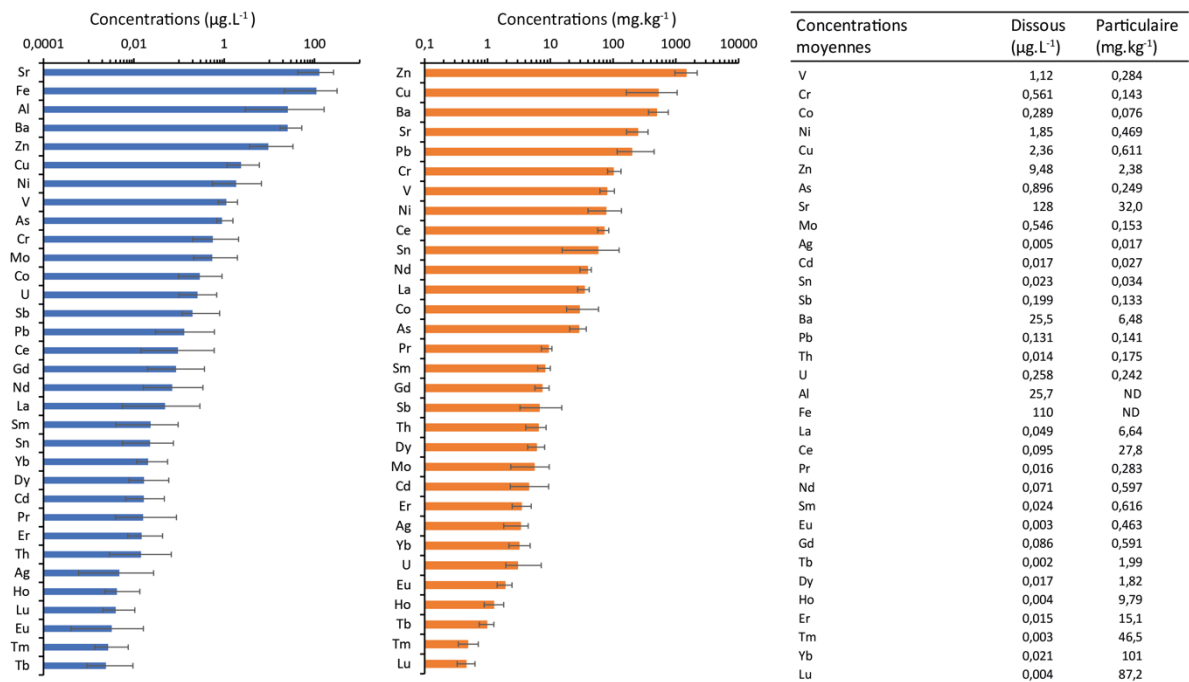


Fig. 4-2 : Distribution statistique des ETM et des REE pour les échantillons dissous (histogrammes bleus) et particuliers (histogrammes orange) de la chronique temporelle à l'exutoire de la Jalle.

La chronique temporelle à l'exutoire de la Jalle, pour la phase dissoute, met en lumière de fortes variations temporelles avec des « dynamiques » différentes selon les ETM. Ainsi, quatre groupes d'éléments peuvent être observés (Fig. 4-3 et Fig. 4-4) :

- a) L'aluminium, Fe, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu diminuent tout au long de la chronique (Fig. 4-3 et Fig. 4-4). Cette diminution est corrélée avec le débit (de 0.82 pour Ce à 0.41 pour Lu – Fig. 4-3 et Fig. 4-4) ;
- b) Le strontium augmente au cours du temps (Fig. 4-3). La tendance observée pour Sr est corrélée négativement avec le débit (-0.60) ;
- c) Le vanadium et As montrent un comportement plus sinusoïdal au cours du temps avec les teneurs les plus importantes en été et les valeurs les plus faibles en hiver (Fig. 4-3).

Cette tendance est corrélée avec la température de la Jalle (0.50 pour V et 0.70 pour As) ;

- d) Enfin, les autres éléments présentent un comportement plus hétérogène qui pourrait être mis en relation avec des paramètres environnementaux et/ou des potentiels apports anthropiques présents sur le continuum de la Jalle (Fig. 4-3 et Fig. 4-4).

Contrairement aux ETM dissous, il n'y a pas de période nette caractérisant la présence de faibles ou fortes concentrations en ETM particulaires (Fig. 4-5 et Fig. 4-6). L'analyse des coefficients de variation ($CV = \text{écart-type/moyenne}$) met en évidence des éléments montrant une relative homogénéité avec une variation inférieure à 20 % pour V, Cr, Th et les REE. Les autres ETM présentent une variabilité temporelle modérée (CV compris entre 20 et 68%). Enfin, Sb, Co, Cu, Ag, Sn, Cd et Pb montrent des plus fortes variations ($CV > 40\%$).

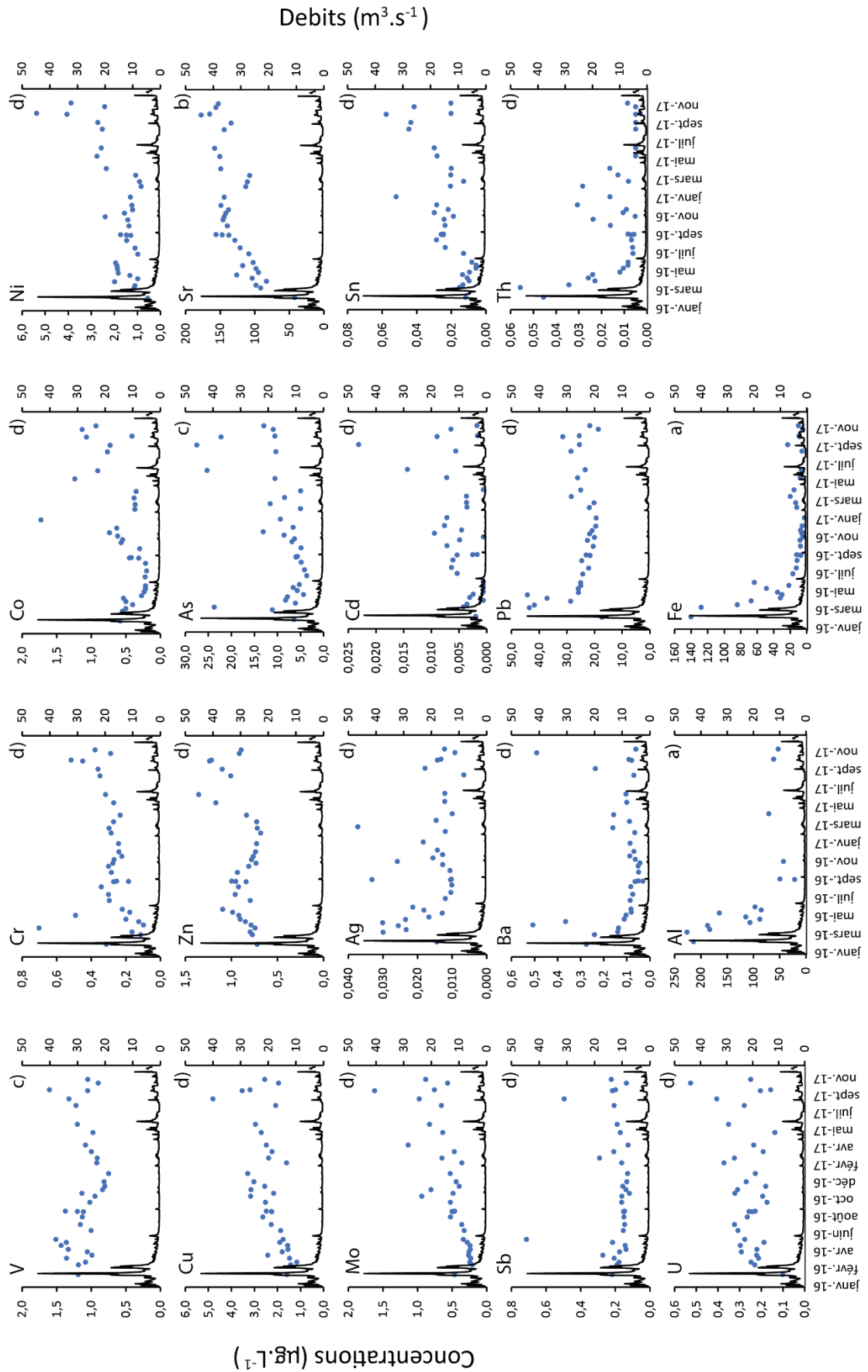


Fig. 4-3 : Evolution temporelle des débits (courbe noire) et des concentrations en ETM dissous (points bleus) à l'exutoire de la Jalle au site MN Jal 15 entre 2016 et 2017.

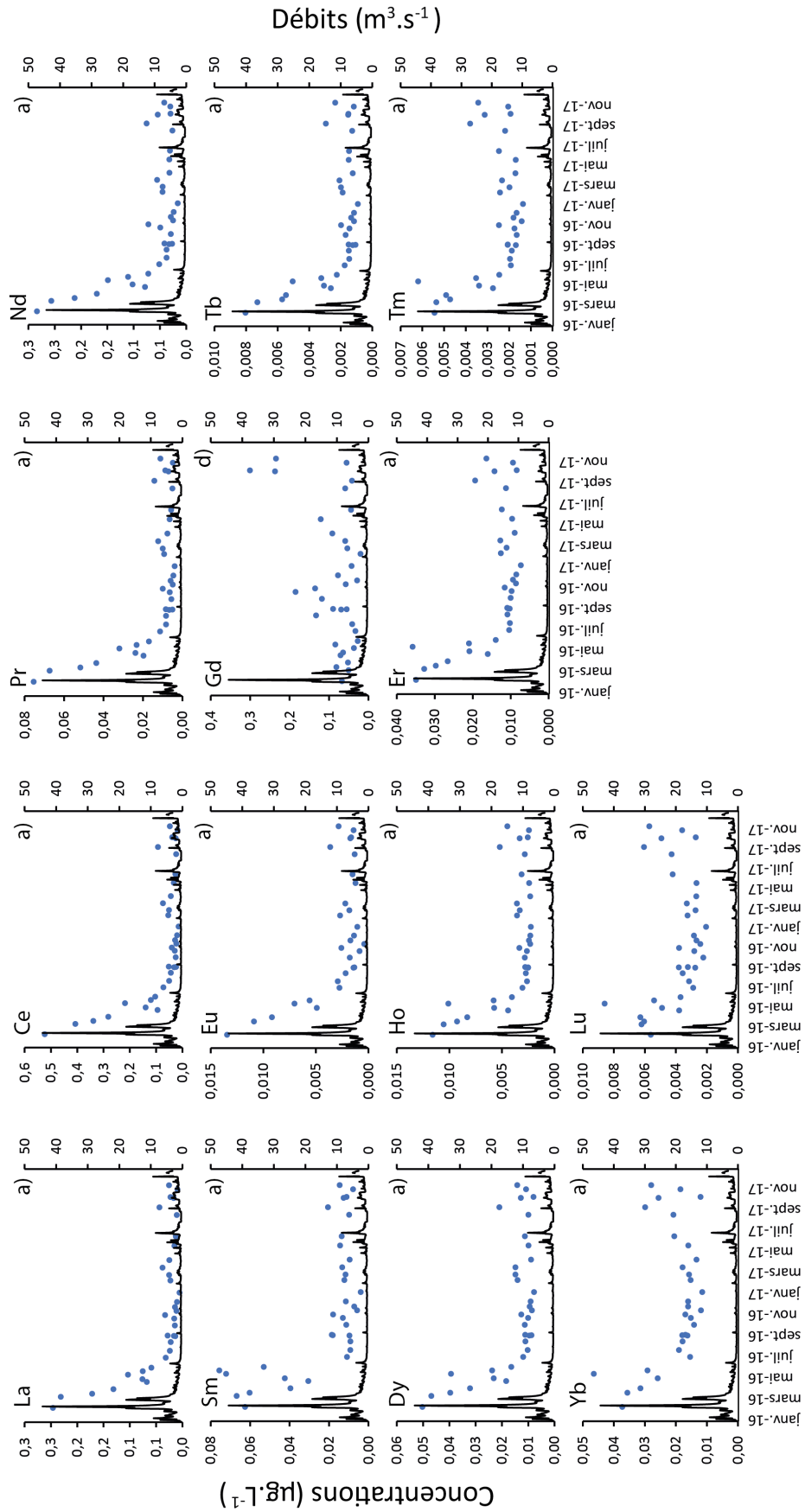


Fig. 4-4 : Evolution temporelle des débits (courbe noire) et des concentrations en REE dissoutes (points bleus) à l'exutoire de la Jalle au site MN Jal 15 entre 2016 et 2017.

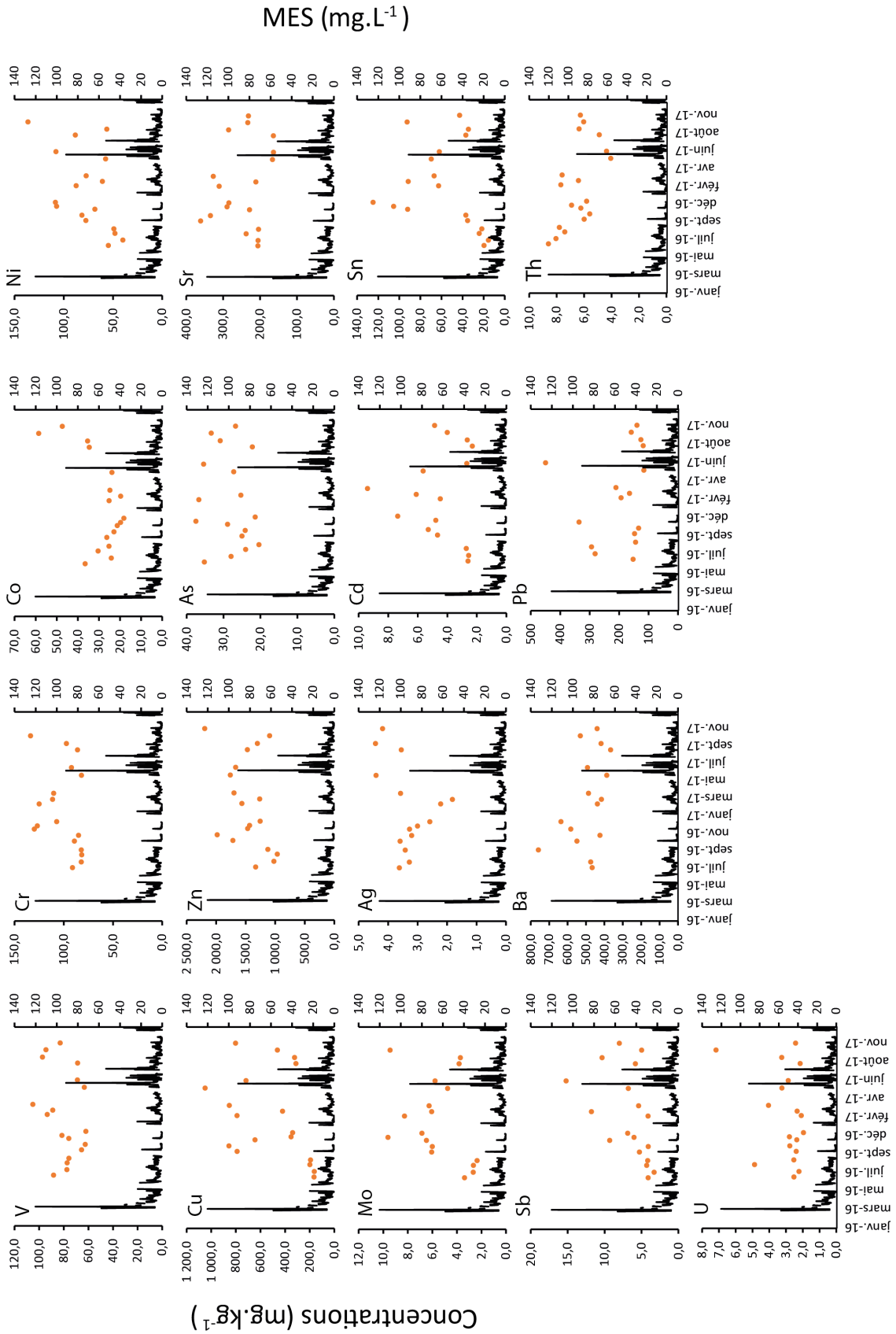


Fig. 4-5 : Evolution temporelle des teneurs en MES (courbe noire) et des concentrations en ETM particulières (points orange) à l'exutoire de la Jalle au site MN Jal 15 entre 2016 et 2017.

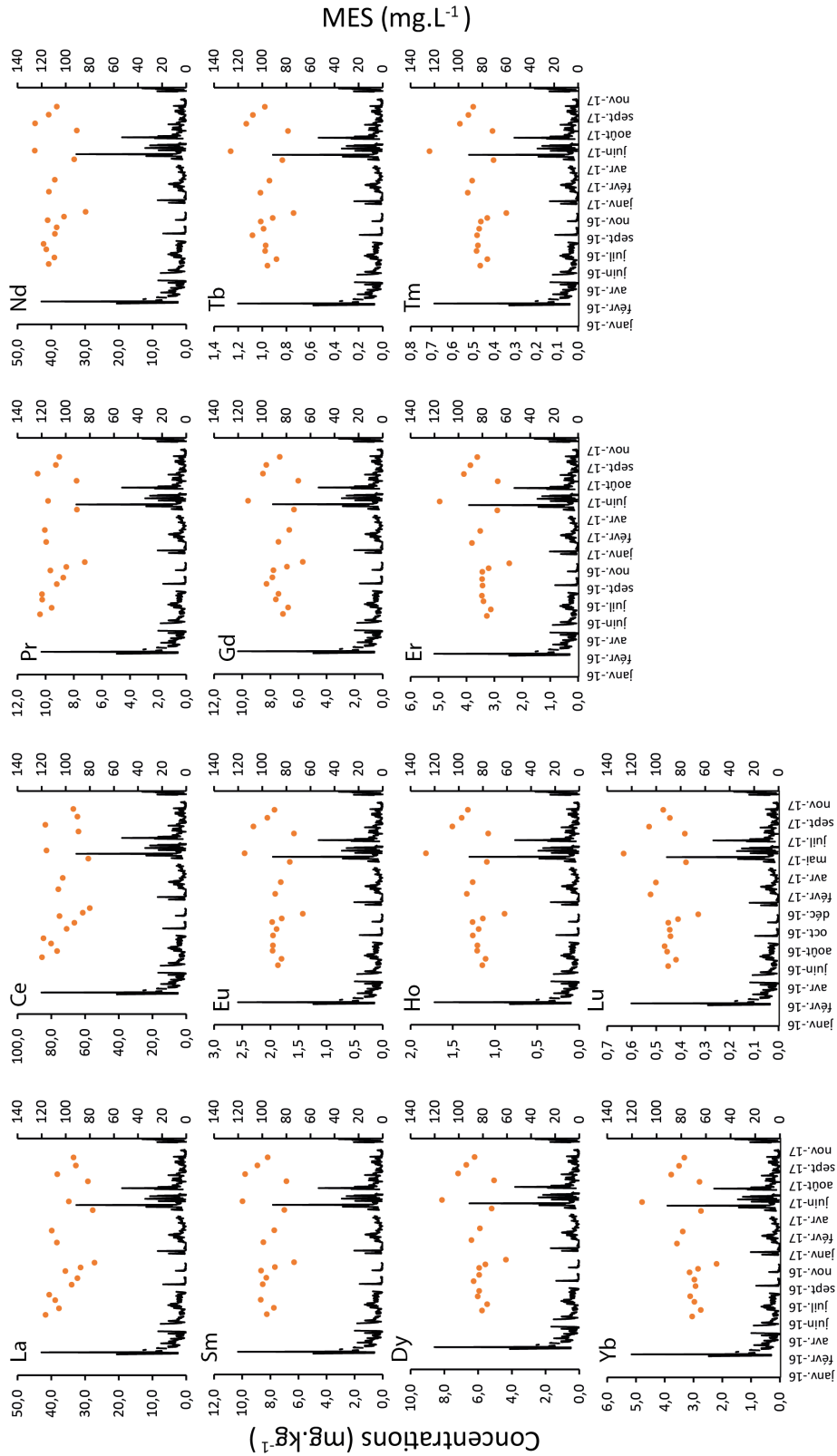
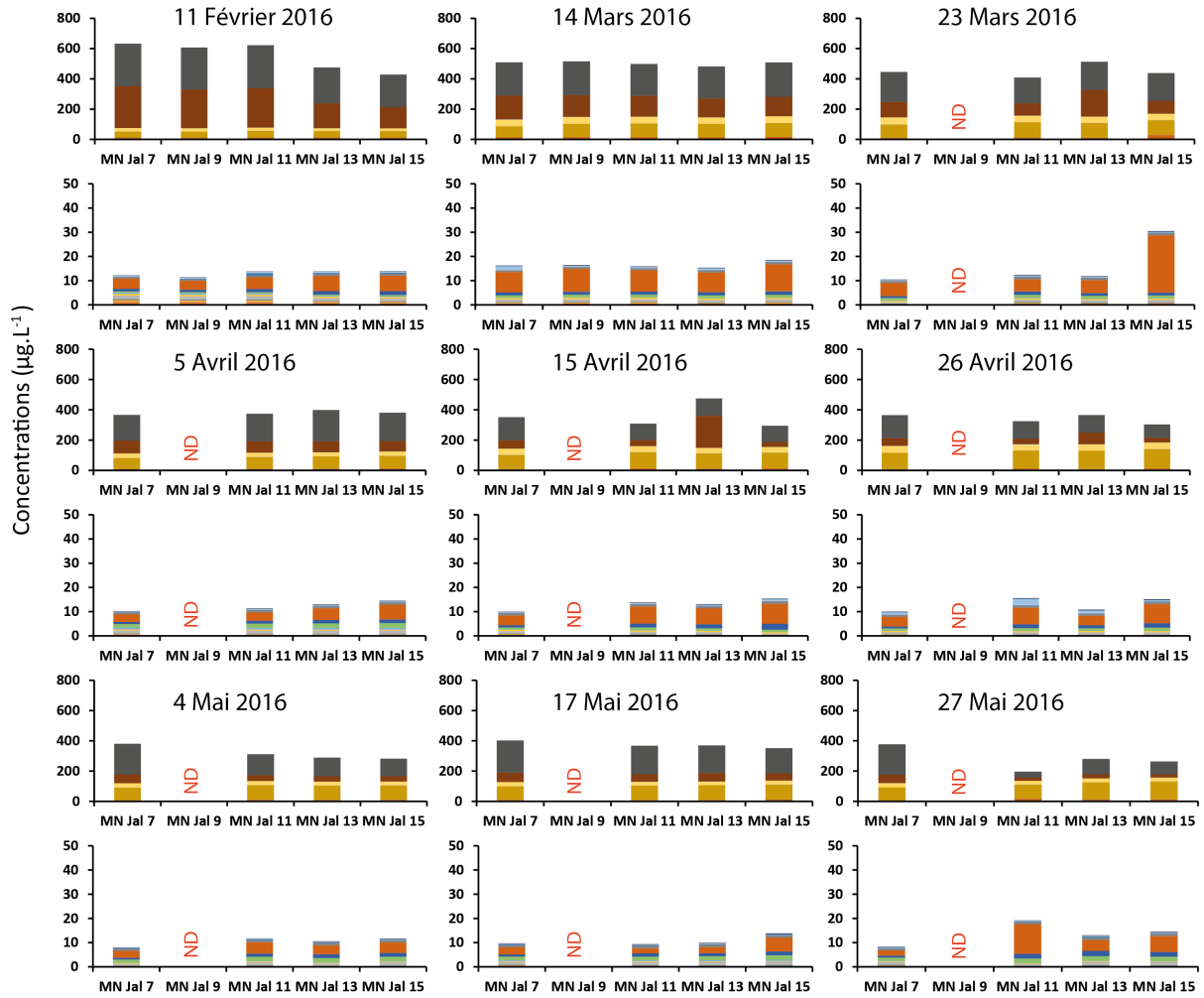


Fig. 4-6 : Evolution temporelle des teneurs en MES (courbe noire) et des concentrations en REE particulières (points orange) à l'exutoire de la Jalle au site MN Jal 15 entre 2016 et 2017.

4.2.3 Résultats généraux obtenus pour les campagnes spatio-temporelles

Les Fig. 4-7 et Fig. 4-8 présentent les répartitions cumulées des ETM (classiques et REE) dans la phase dissoute et la phase totale (dissous + particulaire) le long du continuum de la Jalle, et ce, pour les différentes campagnes. La présentation sous la forme d'histogrammes cumulés a été réalisée à partir du modèle utilisé pour étudier les micropolluants¹ organiques et permet ainsi d'observer rapidement s'il existe des différences géochimiques entre les sites. L'aluminium, Fe, Sr et Ba présentent des concentrations élevées et donc les plus fortes abondances (Fig. 4-7 et Fig. 4-8). Afin de faciliter la compréhension des autres ETM, la répartition cumulée des ETM dans la phase dissoute et la phase totale, pour les différentes campagnes, ont également été représentées sans ces quatre éléments (Fig. 4-7 et Fig. 4-8). Il est alors possible de distinguer deux groupes : les sites en amont (MN Jal 7 et MN Jal 9) qui présentent globalement des concentrations plus faibles par rapport aux sites en aval (MN Jal 11, MN Jal 13 et MN Jal 15) qui présentent des concentrations plus élevées.

¹ Substances organiques ou inorganiques présentent dans l'eau, l'air et/ou les sols à de très faibles teneurs (de l'ordre du microgramme au nanogramme).



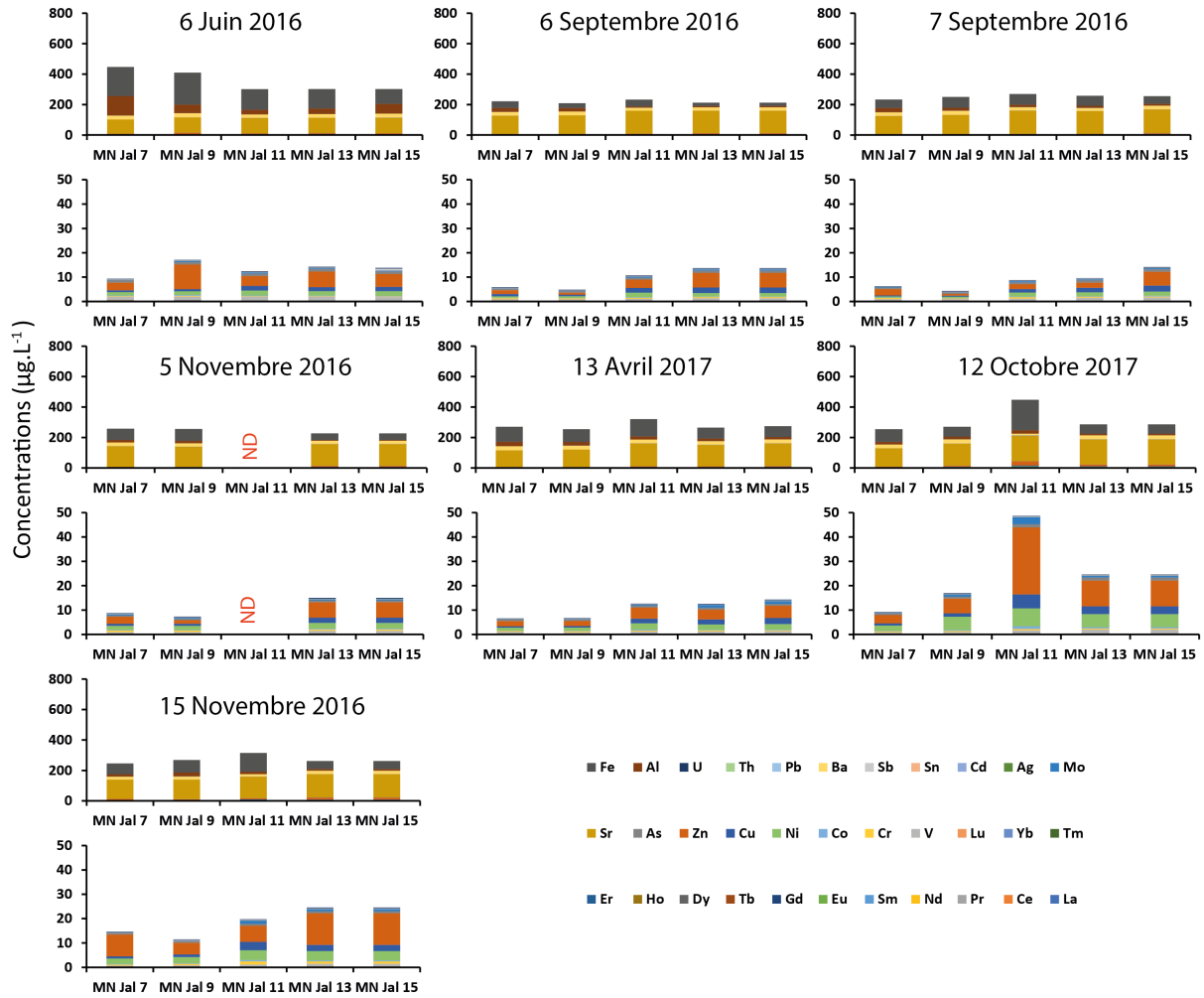
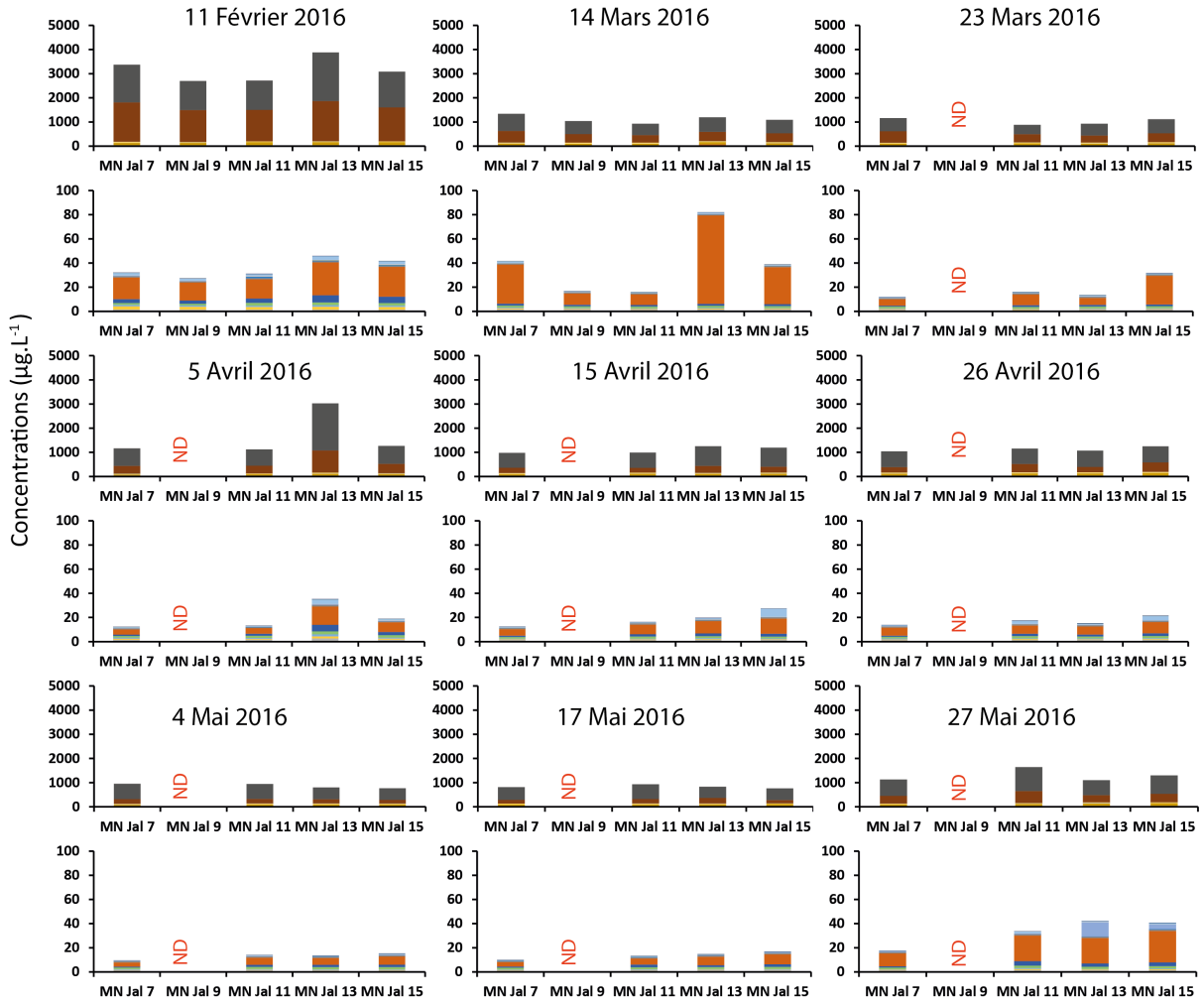


Fig. 4-7 : Résultats des teneurs dissoutes en ETM et REE cumulées sur le continuum de la Jalle. Les sites non échantillonnés sont marqués par le sigle ND.



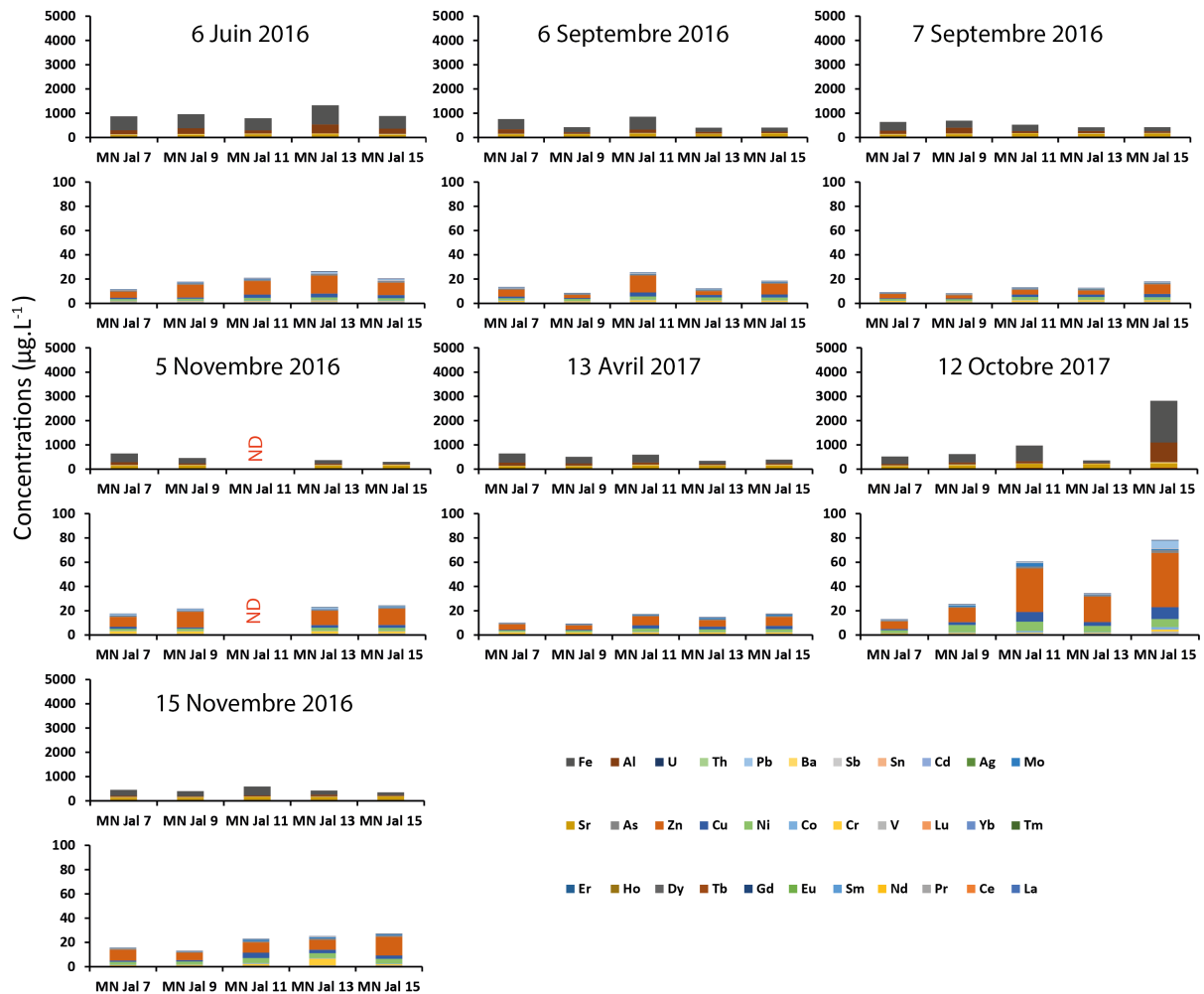


Fig. 4-8 : Résultats des teneurs totales en ETM et REE cumulées sur le continuum de la Jalle. Les sites non échantillonnés sont marqués par le sigle ND.

Il est nécessaire de regarder plus en détail chaque élément, et ce, pour chaque site. Ainsi, la Fig. 4-9 et la Fig. 4-10 présentent la distribution statistique des ETM classiques et REE (toutes campagnes confondues) dissous pour les différents sites d’amont en aval. De même, la Fig. 4-11 présente la distribution statistique des ETM classiques (toutes campagnes confondues), pour la phase totale, pour les différents sites d’amont en aval.

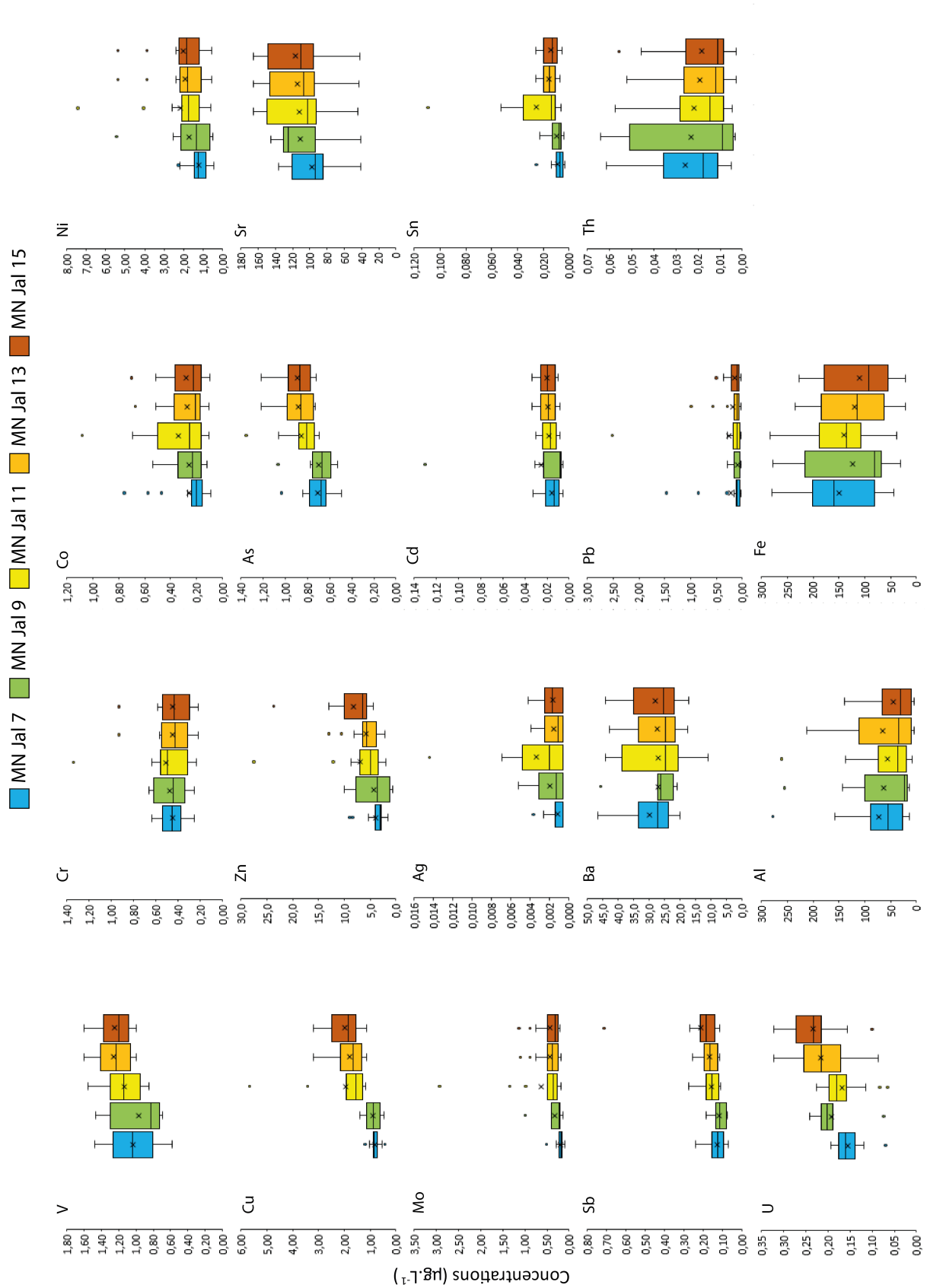


Fig. 4-9: Distribution statistique des teneurs dissoutes en ETM le long du continuum de la Jalle (toutes campagnes confondues).

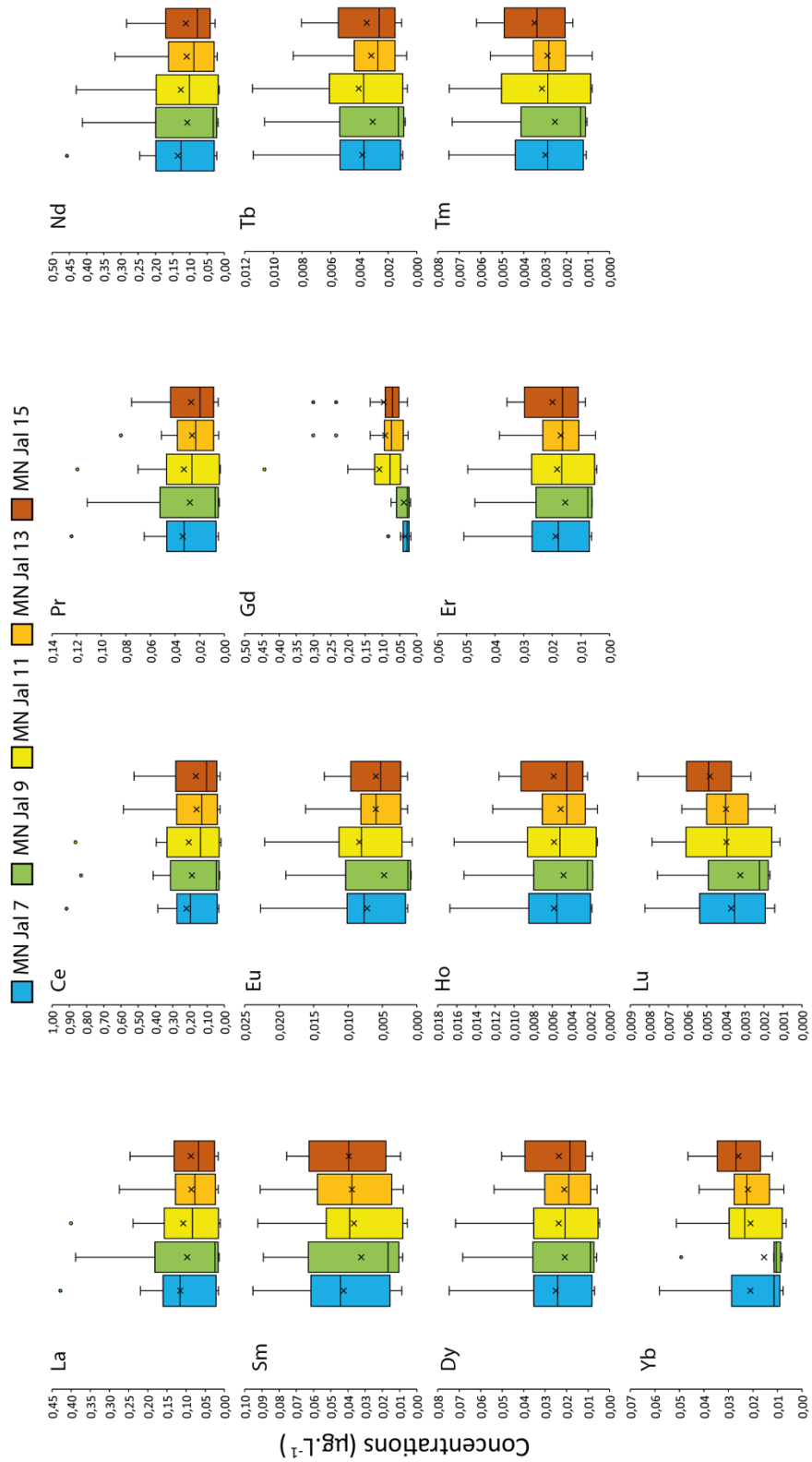


Fig. 4-10 : Distribution statistique des teneurs dissoutes en REE le long du continuum de la Jalle (toutes campagnes confondues).

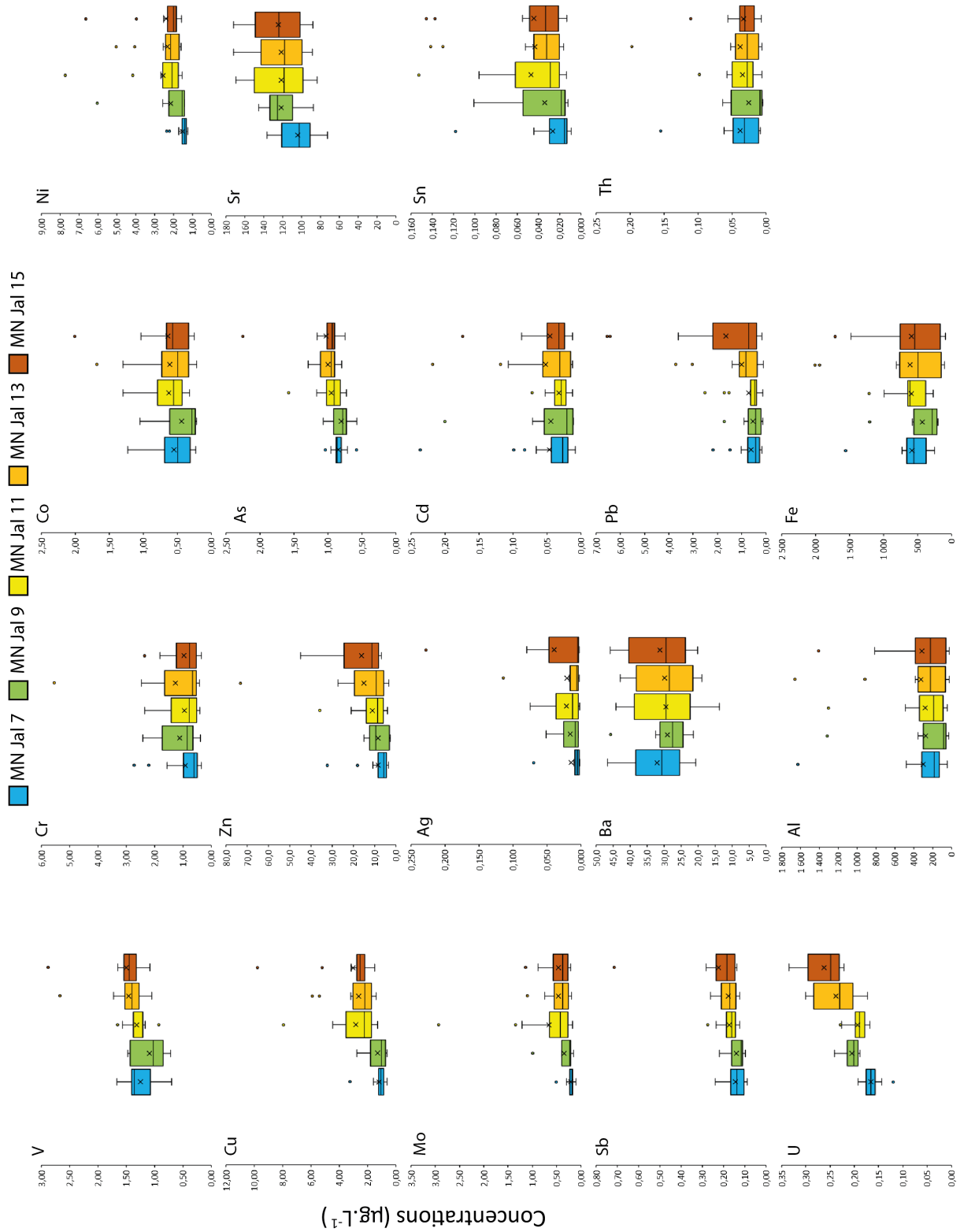


Fig. 4-11 : Distribution statistique des teneurs totales en ETM le long du continuum de la Jalle (toutes campagnes confondues).

Le site MN Jal 7 est particulièrement marqué par des éléments tels que Fe, Al, Th suggérant que l'amont est plus concentré en Fe, Al, Th – dont les concentrations dissoutes diminuent vers l'aval (Fig. 4-9). Les teneurs en Al et Fe sont dominantes et pourraient refléter l'abondance naturelle puisque ces éléments sont considérés comme des majeurs, à l'opposé des autres éléments qui sont des éléments traces. Suivent ensuite Sr et Ba.

Les résultats montrent des concentrations nettement plus élevées en Gd, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sn et Sb dissous entre l'amont (MN Jal 9) et l'aval (MN Jal 11) de la STEU de Cantinolle (Fig. 4-9 et Fig. 4-10). Au niveau du rejet du NBH (amont : MN Jal 13 ; aval : MN Jal 15), quelles que soient les conditions hydrologiques, les concentrations sont significativement plus importantes en aval pour Zn dissous et montrent une augmentation en Sb et Pb dissous (Fig. 4-9).

Pour la phase totale, la distribution statistique inter-site ne montre pas de différences significatives quel que soit l'ETM (Fig. 4-11). Une augmentation en Cu est toutefois notable au site MN Jal 11 (Fig. 4-11), plus modérément pour Sn et Ag. Il est à noter qu'une augmentation est également mise en évidence pour Pb dans la partie aval au niveau de MN Jal 13 (Fig. 4-11), plus modérément pour Zn.

Les différentes campagnes, qui ont été effectuées au cours des années 2016 et 2017, ont connus des conditions hydrologiques très différentes. Ainsi trois campagnes d'échantillonnages, représentatives de ces conditions contrastées, ont été étudiées plus en détail : une en février 2016 lors de forts débits du cours d'eau et deux autres en septembre 2016 et avril 2017 lors de faibles débits. Les forts débits de février étaient conséquents à un mois de janvier particulièrement pluvieux avec des précipitations de l'ordre de 234 mm enregistrées à Bordeaux (Météo France, 2019), soit 150 % de plus qu'en janvier 2015 (93,4 mm) alors que les faibles débits de septembre 2016 faisaient suite à une longue période de très faibles précipitations, 24 mm pour juillet et août 2016 cumulés contre 122 mm en 2015 pour la même période (Météo France, 2019). De même, les faibles débits d'avril 2017 sont explicables par un hiver et un début de printemps avec moins de précipitations qu'à l'accoutumée (2016 : 555.1 mm ; 2017 : 189.3 mm). Les Fig. 4-12 et Fig. 4-13 représentent les distributions statistiques des ETM (tous sites confondus) dissous pour les campagnes « temps sec » et « temps humide ». Les résultats révèlent, comme observé pour l'exutoire, que Cr, Co, Zn, Cd, Sb, Pb, Th, Al, Fe, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu dissous ont des teneurs plus importantes lors de la campagne en « temps humide ». A l'inverse, les concentrations en Ni, Sr et U dissous sont plus importantes lors des campagnes « temps sec ». Enfin, les concentrations en V, Cu, As, Mo, Sn, Ba et Gd dissous sont du même ordre de grandeur d'une campagne à l'autre. De même, la Fig. 4-14 représente les distributions statistiques des ETM (tous sites confondus), pour la phase totale, pour les campagnes

« temps sec » et « temps humide ». Les résultats révèlent que V, Cr, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Th, Al et Fe, pour la phase totale, ont des teneurs plus importantes lors de la campagne en « temps humide ». A l'inverse, les concentrations en Ni, As, Mo et U, pour la phase totale, sont du même ordre de grandeur d'une campagne à l'autre. Enfin, les teneurs en Sr totale sont légèrement supérieures pour les campagnes « temps sec » par rapport à celles de la campagne « temps humide » (Fig. 4-14).

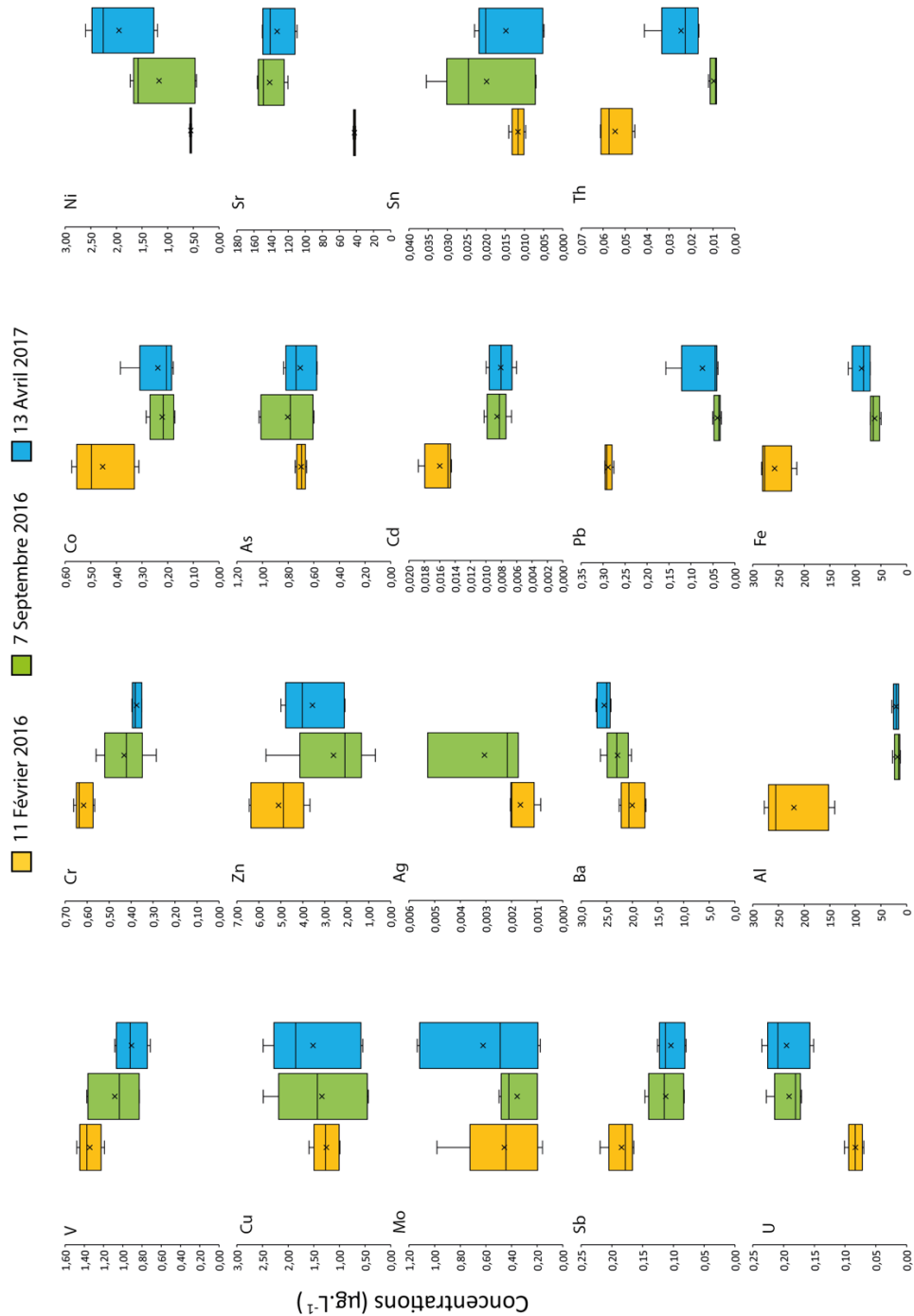


Fig. 4-12 : Distribution statistique des teneurs dissoutes en ETM pour les campagnes « temps sec » et « temps humide » (tous sites confondus).

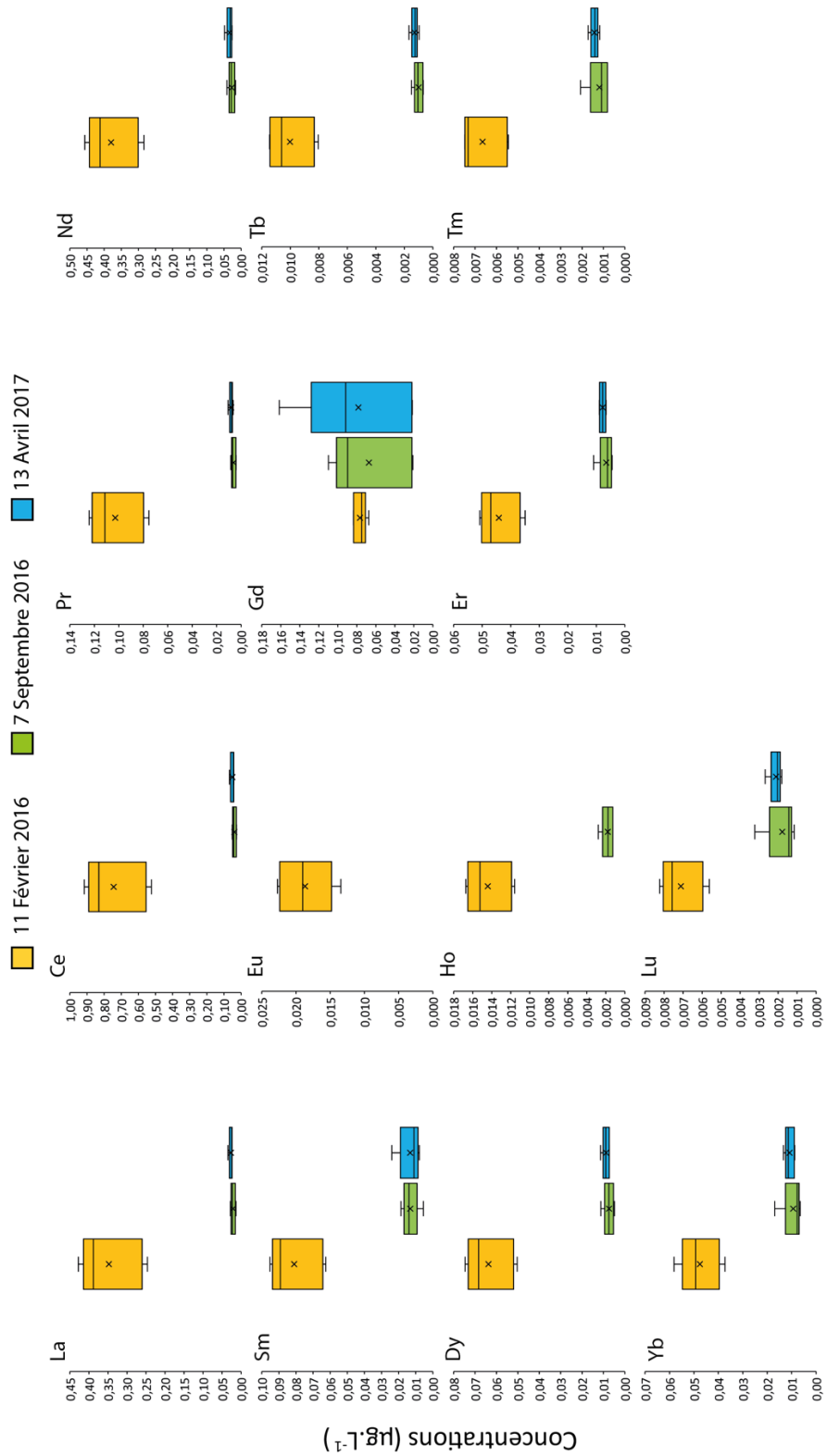


Fig. 4-13 : Distribution statistique des teneurs en REE dissoutes pour les campagnes « temps sec » et « temps humide » (tous sites confondus).

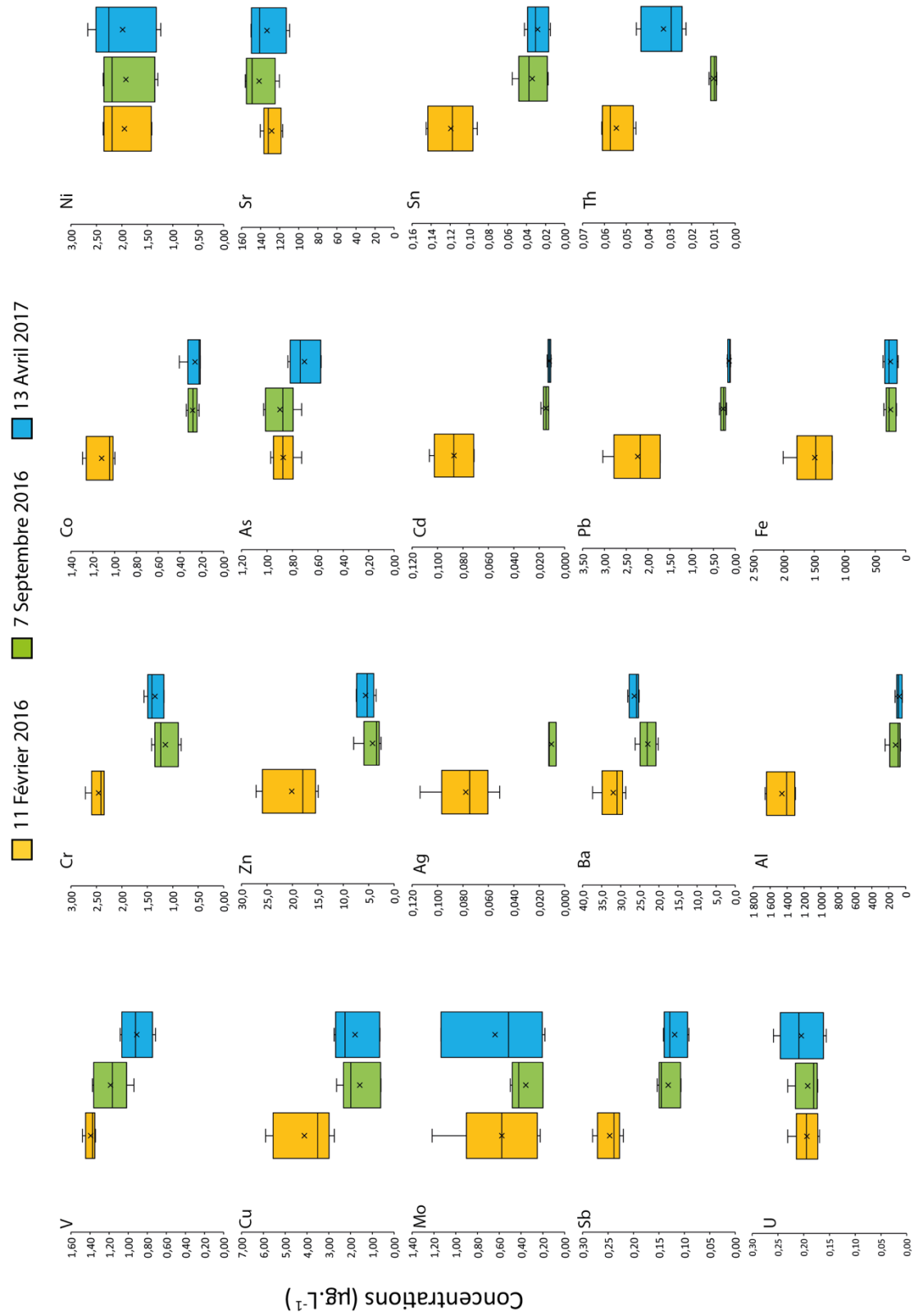


Fig. 4-14 : Distribution statistique des teneurs en ETM totales pour les campagnes « temps sec » et « temps humide » (tous sites confondus).

Pour Sr, les plus fortes valeurs pourraient s'expliquer par une prépondérance des eaux de nappes plus riches ; lors d'évènements pluvieux, les eaux de surface viendraient diluer ce signal (Fig. 4-15). De plus, la Fig. 4-15 montre une augmentation des teneurs en Sr dissous d'amont (MN Jal 7) en aval (MN Jal 15) sur la Jalle et cela pour les faibles débits.

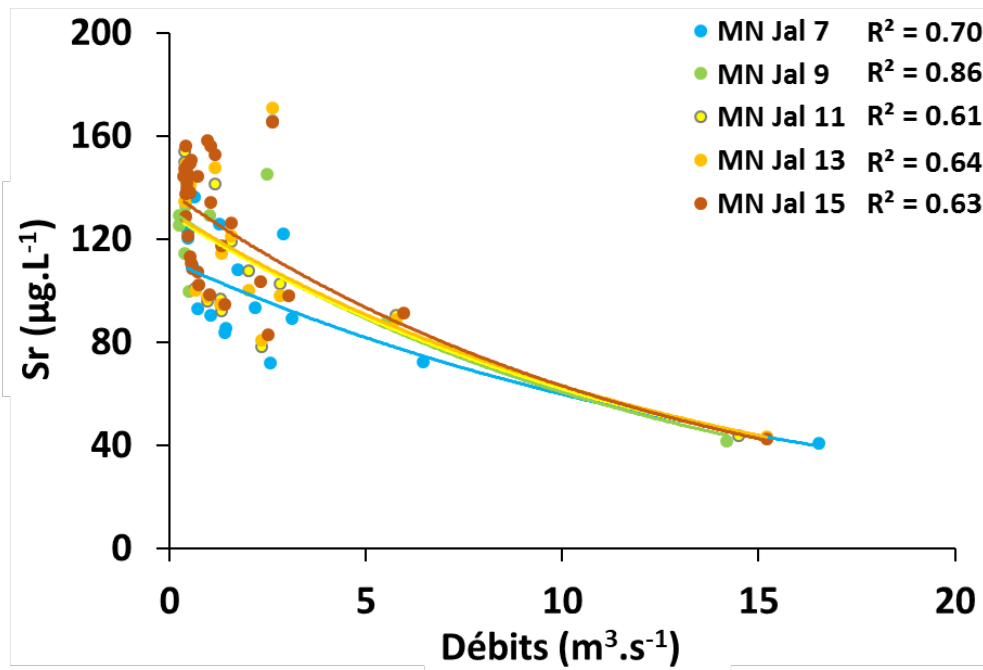


Fig. 4-15 : Relation entre les concentrations dissoutes en Sr et les débits pour les différents sites le long de la Jalle.

4.3 Résultats généraux obtenus pour les différentes sources urbaines

4.3.1 Caractérisation géochimique des eaux usées du Centre Hospitalier Universitaire de Pellegrin (résolution spatiale et temporelle) et sur le continuum du Peugue

La stratégie d'échantillonnage du Centre Hospitalier Universitaire de Pellegrin (CHU-Pellegrin) a été réalisé en juin 2015 dans le cadre du Plan Micropolluants ; les résultats obtenus avaient pour objectif de définir un site stratégique sur lequel une autre campagne de terrain aurait lieu.

La campagne de juin 2015 a permis de récupérer les eaux usées des différents bâtiments dans le but de caractériser les différentes activités médicales exercées sur le site du CHU-Pellegrin (Tab. 3-1).

Les volumes d'eaux usées rejetés par les différents bâtiments du site du CHU-Pellegrin sont très différents (Fig. 4-16). Ainsi, le CHU 7 est le bâtiment qui rejette le volume d'eaux usées le plus important ($875 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$), à l'inverse le CHU 1 est le bâtiment qui en rejette le moins ($3.56 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$). De même, les concentrations en MES dans les eaux usées des différents bâtiments du site du CHU-Pellegrin sont très variables (Fig. 4-16). Le CHU 8 est le bâtiment qui présente la plus forte

concentration en MES dans ses eaux usées (1.24 g.L^{-1}), alors que le CHU 6 est celui qui présente la plus faible concentration (0.062 g.L^{-1}).

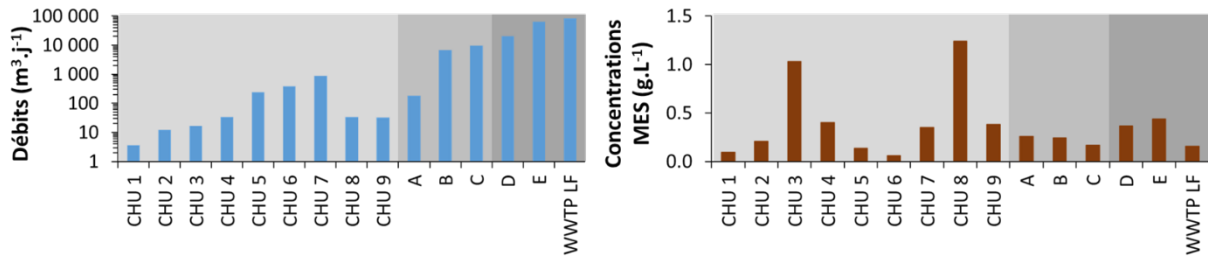


Fig. 4-16 : A gauche, valeurs des débits pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin (fond gris clair) et pour le Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé) de la campagne de juin 2015. A droite, concentrations en MES pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin (fond gris clair) et pour le Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé) de la campagne de juin 2015.

Le fer et Sr apparaissent comme les éléments qui présentent les plus fortes concentrations dans les eaux usées du CHU-Pellegrin en raison de leurs abondances naturelles (Fig. 4-17 et Tab. 4-2). Le site du CHU 9 (service pédiatrique) se distingue particulièrement avec une concentration en Sr dissous très élevée qui suggère une origine anthropique. Cette forte anomalie pourrait être liée à l'utilisation de produits de soin (sérum physiologique, talc, crèmes hydratantes, ...), de traitements homéopathiques, de médicaments et de consommation d'eaux minérales, contenant du Sr mais pas nécessairement administrés aux enfants durant leur séjour en pédiatrie. Il peut être également rejeté dans les eaux usées (urines, lavage des mains ou du corps) par les personnes accompagnantes ou le personnel soignant.

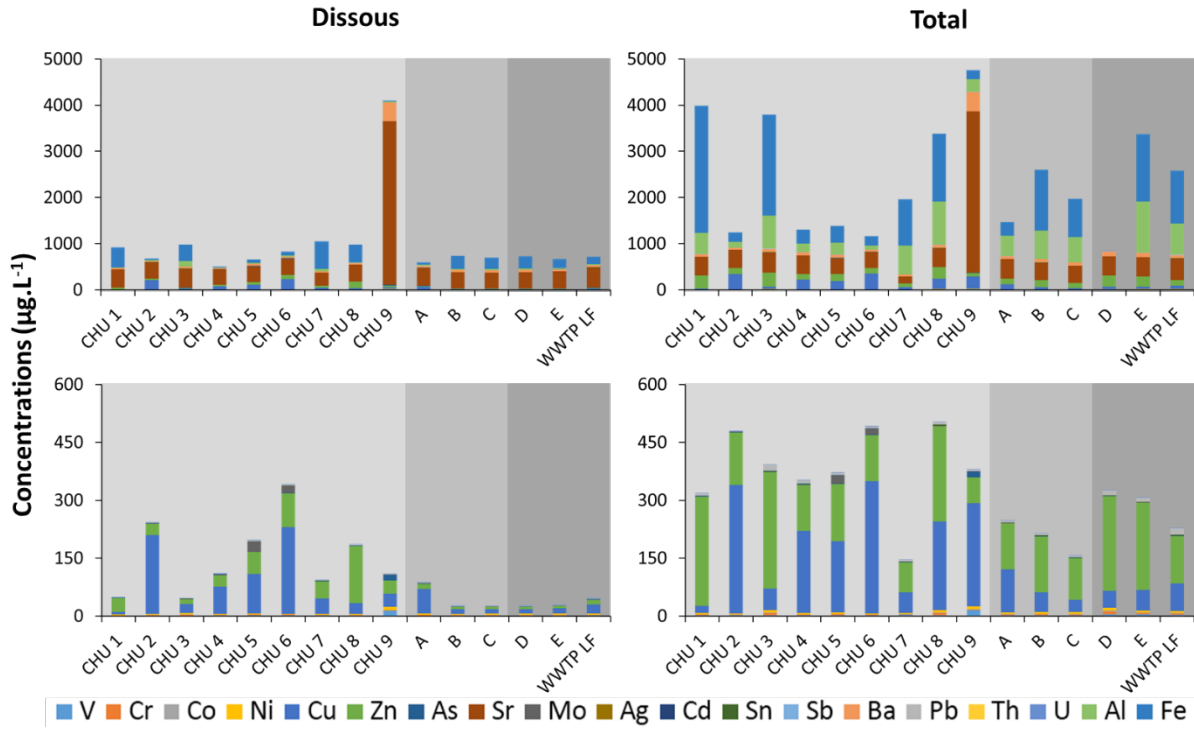


Fig. 4-17 : En haut, concentrations dissoutes (à gauche) et totales (à droite) en ETM dissous pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin (fond gris clair) et pour le Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé) de la campagne de juin 2015. En bas, concentrations en ETM dissous (à gauche) et totales (à droite) sans Sr-Ba-Al-Fe pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin (fond gris clair) et pour le Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé) de la campagne de juin 2015.

Tab. 4-2 : Distribution statistique des ETM et REE pour les échantillons dissous et particulaires pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin (tous bâtiments confondus).

Dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)				Particulaire ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			
	Moyenne	Max	Min		Moyenne	Max	Min
Sr	702	3488	281	Fe	963	2755	191
Fe	222	591	16.4	Sr	707	3488	151
Cu	81.3	224	6.43	Al	406	936	85.7
Ba	71.8	402	20.6	Cu	188	342	18.3
Zn	52.8	148	11.8	Zn	166	300	66.7
Al	33.6	122	10.8	Ba	93.1	421	37.1
Gd	19.2	98.0	0.045	Pb	5.72	14.6	1.20
Mo	4.62	21.6	0.265	Mo	4.62	21.6	0.265
Ni	3.22	7.95	2.06	Ni	4.19	8.18	2.32
V	2.82	13.4	1.01	V	3.49	14.8	1.52
As	2.53	14.4	0.798	Cr	3.02	6.12	1.47
Cr	1.43	2.39	1.06	As	2.60	14.4	0.849
Pb	1.17	2.33	0.240	Sn	1.15	2.95	0.276
Sn	0.381	1.05	0.095	Co	0.501	0.838	0.201
Co	0.324	0.734	0.166	Cd	0.464	0.828	0.162
Sb	0.242	1.19	0.066	U	0.264	0.399	0.143
U	0.225	0.335	0.079	Sb	0.248	1.19	0.066
Cd	0.107	0.159	0.043	Th	0.045	0.123	0.008
Ag	0.039	0.148	0.001	Ag	0.040	0.148	0.002
La	0.024	0.074	0.008				
Sm	0.018	0.032	0.005				
Ce	0.012	0.024	0.007				
Th	0.006	0.023	0.001				
Nd	0.006	0.009	0.003				
Dy	0.002	0.004	0.000				
Pr	0.002	0.005	0.001				
Er	0.002	0.004	0.001				
Ho	0.001	0.004	0.000				
Tb	0.001	0.004	0.000				
Lu	0.001	0.004	0.000				
Tm	0.001	0.004	0.000				
Yb							

La Fig. 4-18 présente les concentrations en ETM dissous et totales des eaux usées à la sortie des différents bâtiments du CHU, le long du continuum du Peugue et à l'entrée de la STEU de Louis Fargue. Les concentrations en ETM dissous et totales entre les différents bâtiments du CHU-Pellegrin et le long du continuum du Peugue/STEU de Louis Fargue sont assez proches (Fig. 4-18). Toutefois des exceptions existent, les concentrations en Co et U sont plus importantes sur le continuum du Peugue et à la STEU de Louis Fargue qu'au CHU-Pellegrin ; à l'inverse les concentrations en Cu et Cd sont plus importantes au CHU-Pellegrin que sur le continuum du Peugue et à la STEU de Louis Fargue. La Fig. 4-19 présente les teneurs en REE dissous des eaux usées à la sortie des différents bâtiments du CHU, le long du continuum du Peugue et à l'entrée de la STEU de Louis Fargue. Les interférences qui affectent Yb étant trop importantes (cf. Matériels et Méthodes), les teneurs pour cet élément n'ont pu être déterminées pour les eaux usées hospitalières. Les concentrations en REE dissous sont plus importantes le long du continuum du Peugue et à la STEU de Louis Fargue qu'à la sortie des différents bâtiments du CHU-Pellegrin (Fig. 4-19), cette différence est particulièrement visible pour les HREE. Seul Gd_d présente des teneurs nettement plus importantes au CHU-Pellegrin par rapport au continuum du Peugue et à la STEU Louis Fargue (Fig. 4-19).

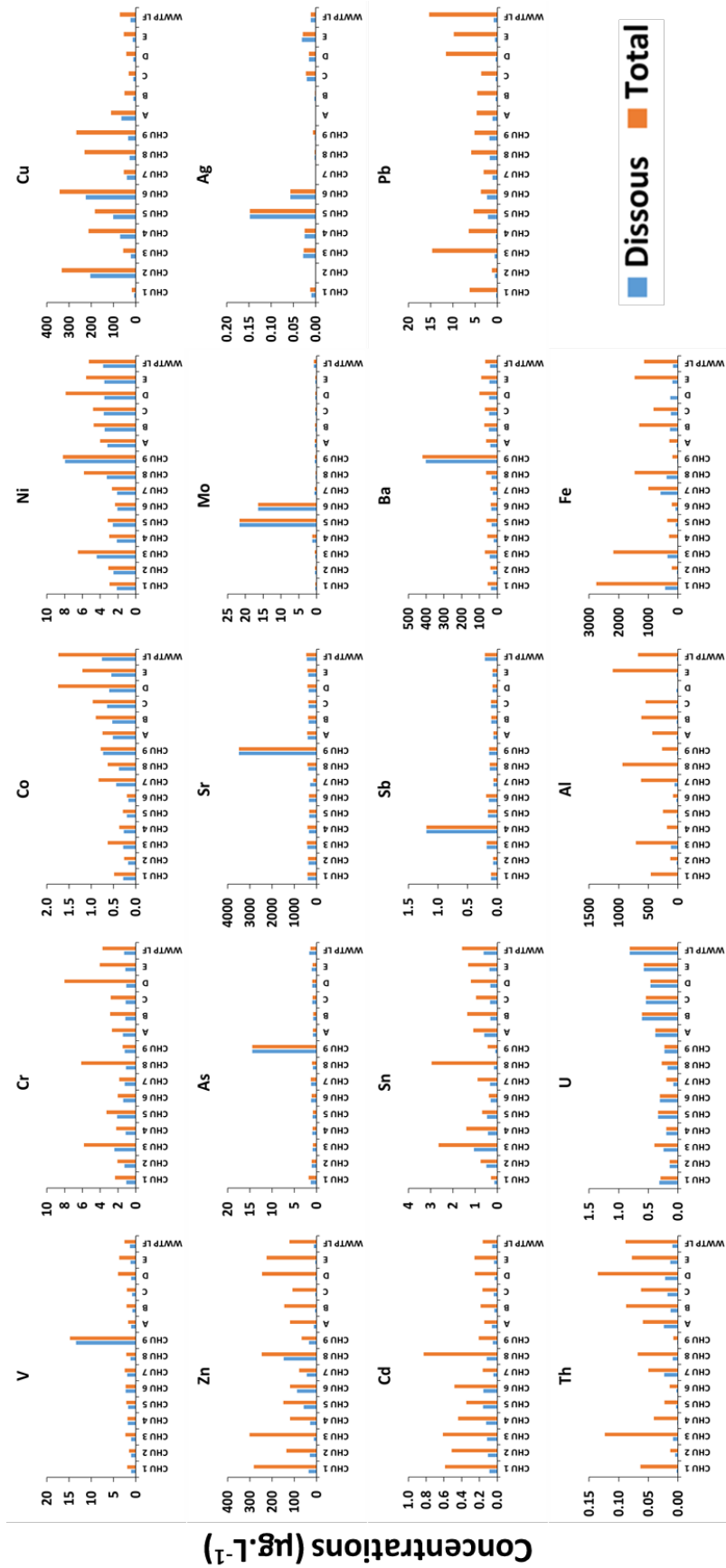


Fig. 4-18 : Concentrations dissoutes (en bleu) et totales (en orange) en ETM mesurés au CHU-Pellegrin, sur le continuum du Peugue et à la STEU de Louis Fargue.

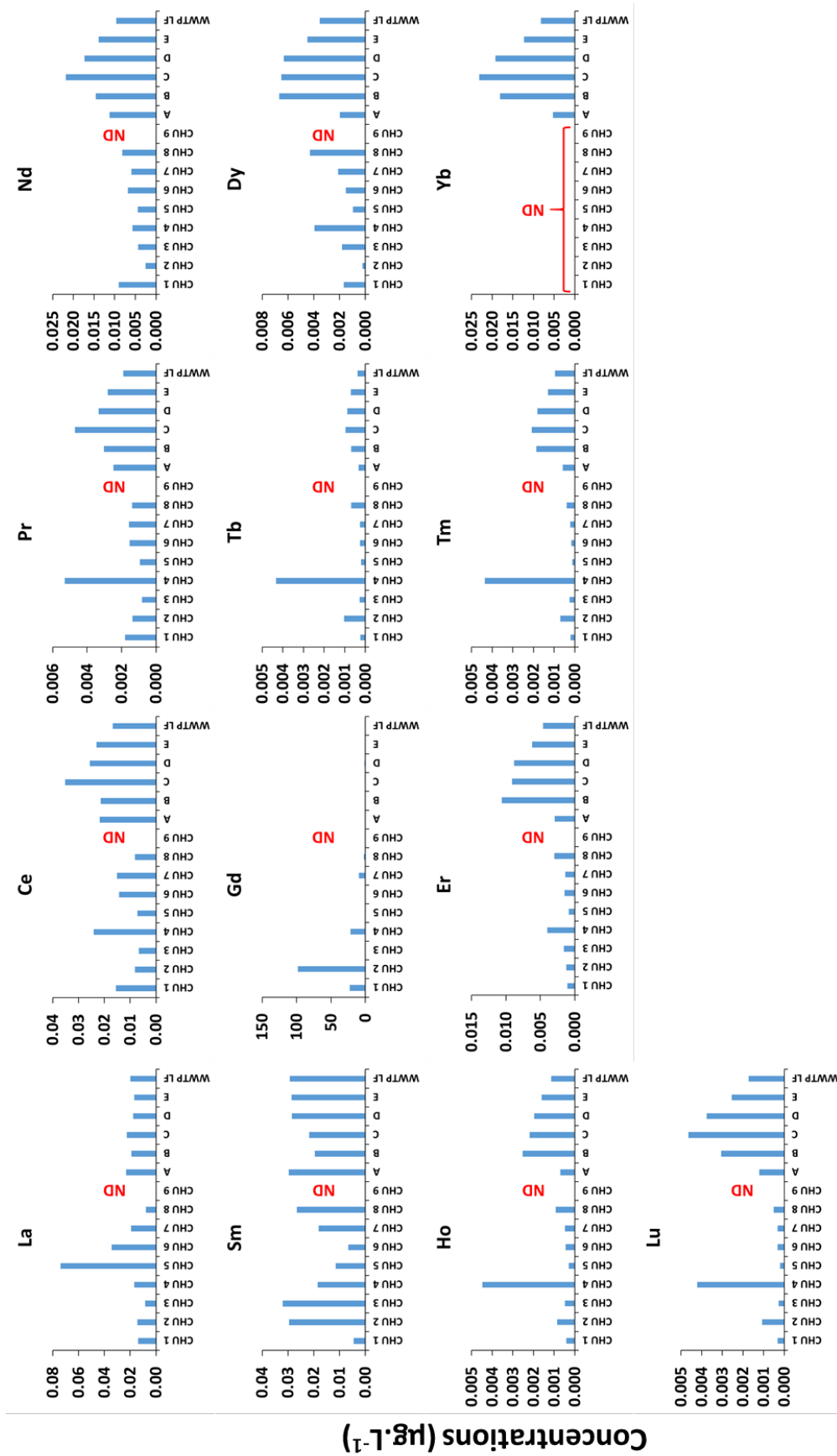


Fig. 4-19 : Concentrations dissoutes en REE mesurées au CHU-Pellegrin, sur le continuum du Peugue et à la STEU de Louis Fargue

Les résultats acquis sur les eaux usées du CHU- Pellegrin montrent de fortes variabilités spatiales des teneurs dissoutes et totales en ETM qui diffèrent selon les éléments et les bâtiments. De plus, la répartition entre phase dissoute et phase particulaire apparaît également très différente selon l'élément étudié (Fig. 4-20). Les concentrations en V, As, Sr, Mo, Ag, Sb, Ba et U dissous et totales ne présentent que très peu de différences, ce qui signifie que ces éléments sont majoritairement présents sous la forme dissoute dans les eaux usées hospitalières. A l'inverse, les autres ETM présentent des écarts de concentrations entre la phase dissoute et la phase totale traduisant une part de particulaire pour ces éléments. Il est donc nécessaire de s'intéresser à ces deux phases pour avoir une caractérisation globale de la contamination.

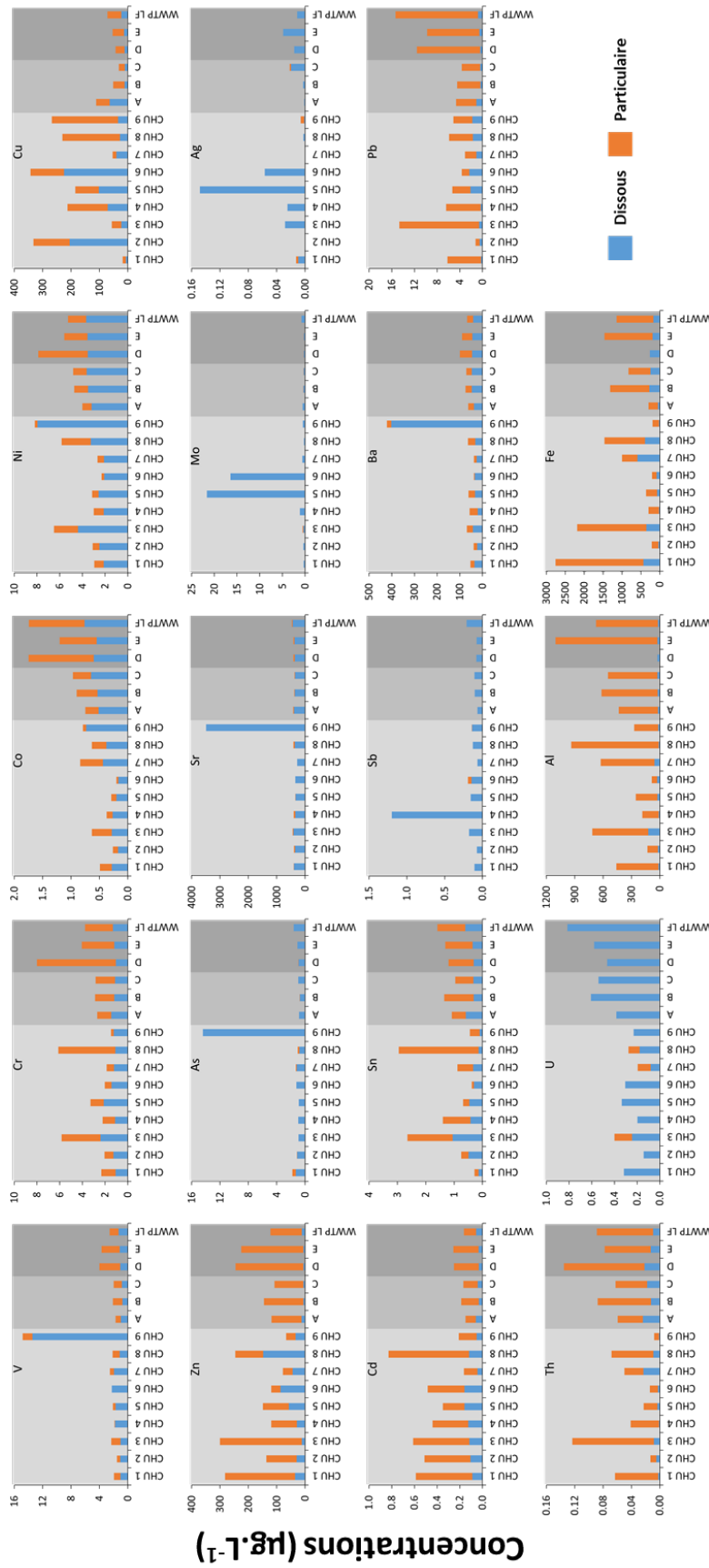


Fig. 4-20 : Concentrations en ETM dissous et particulaires pour la campagne de juin 2015 au CHU-Pellegrin (fond gris clair) et sur le continuum du Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé).

Les résultats des concentrations en ETM particulières, en mg.kg^{-1} , permettent de mieux apprécier les possibles anomalies. Par exemple, les concentrations en Cd particulaire, en $\mu\text{g.L}^{-1}$, peuvent être élevées en raison d'une forte concentration en MES (Fig. 4-21). Il est nécessaire de s'affranchir de la quantité de MES afin de déterminer les sites pouvant potentiellement présenter une réelle anomalie en exprimant les concentrations en mg d'ETM par kilogramme de MES. Ainsi, les plus fortes concentrations en Cd, en $\mu\text{g.L}^{-1}$, étaient observées pour les sites CHU 3 et CHU 8 qui présentaient les plus fortes valeurs de MES ($>1 \text{ g.L}^{-1}$; Fig. 4-21). En normalisant, ce sont les sites du CHU 1 et du CHU 6 qui présentent les concentrations, en mg.kg^{-1} , les plus significatives (Fig. 4-21). Les concentrations en ETM particulières entre les différents bâtiments du CHU-Pellegrin et le long du continuum du Peugue/STEU de Louis Fargue sont assez similaires (Fig. 4-21). Néanmoins, les concentrations en V, Cr, Co, Ni, Mo, Th et Al particulières sont plus importantes sur le continuum du Peugue et à la STEU de Louis Fargue qu'au CHU-Pellegrin ; à l'inverse les concentrations en Cu particulaire (Cu_p) et Cd particulaire (Cd_p) sont plus importantes au CHU-Pellegrin que sur le continuum du Peugue et à la STEU de Louis Fargue.

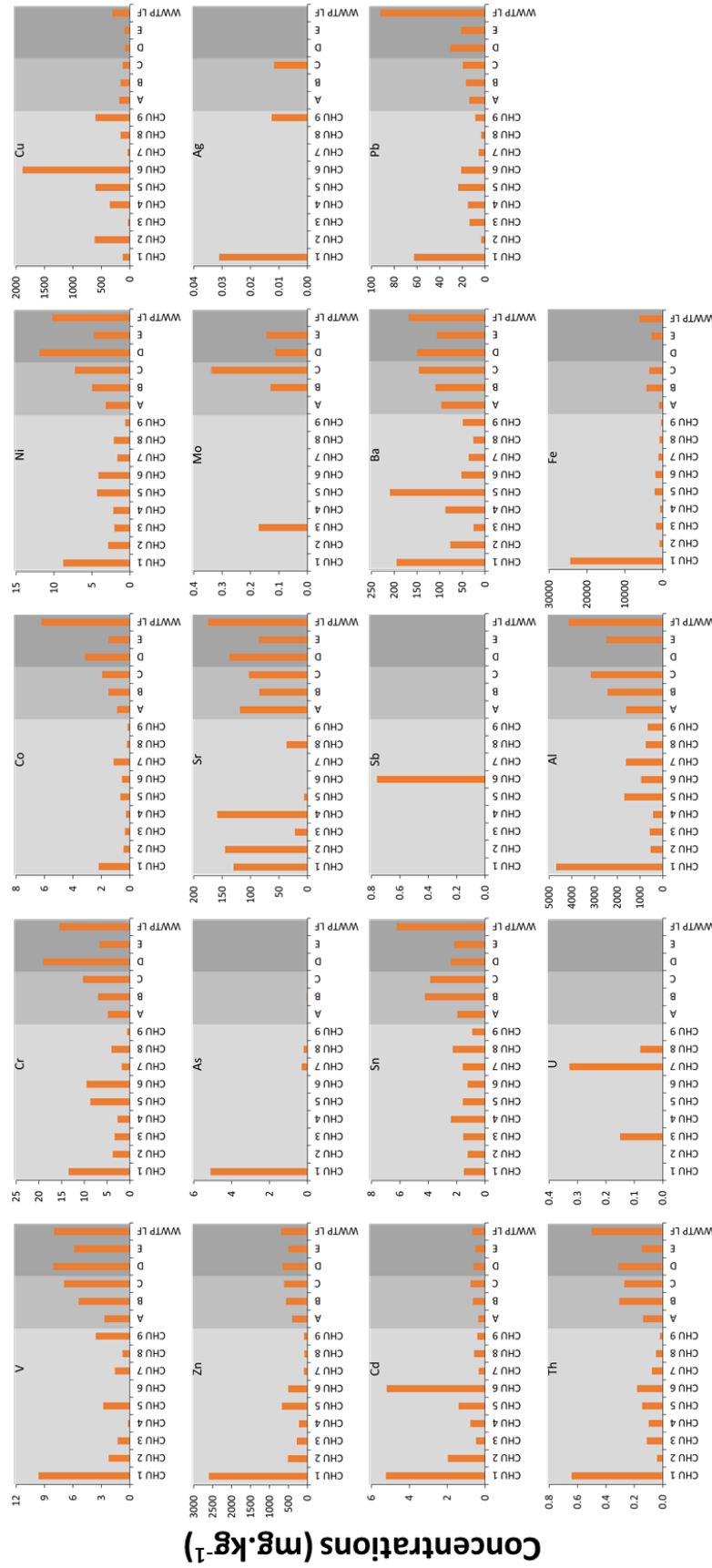


Fig. 4-21 : Concentrations en ETM particulières exprimées en mg.kg^{-1} pour la campagne de juin 2015 au CHU-Pellegrin (fond gris clair) et sur le continuum du Peugue (Amont : fond gris intermédiaire – Aval : fond gris foncé).

Un site stratégique a bénéficié d'un suivi horaire pendant 24h afin d'évaluer la variabilité temporelle des concentrations métalliques à haute résolution en septembre 2016. Le site du CHU 7 a été choisi car il est le plus représentatif de l'activité hospitalière du site du CHU-Pellegrin en nombre de patients et en termes de pratiques médicales réalisées, même s'il ne rassemble pas l'ensemble des précédentes problématiques. Les volumes d'eaux usées horaires rejetés par le bâtiment CHU 7 sont plus importants lors des périodes diurnes (moyenne : $26.6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; min : $15.4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et max : $35.0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) que lors de la période nocturne (moyenne : $10.7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; min : $6.93 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et max : $13.1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ – Fig. 4-22). Les concentrations en MES des eaux usées du bâtiment CHU 7 présentent une tendance équivalente (période diurne, moyenne : $0.252 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; min : $0.098 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et max : $0.531 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; période nocturne, moyenne : $0.075 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; min : $0.038 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et max : $0.100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ – Fig. 4-22). Les variations temporelles observées pour les volumes d'eaux usées rejetés et les concentrations en MES sont très probablement liées à l'intensité de l'activité hospitalière, cette dernière étant plus importante le jour et fortement réduite la nuit.

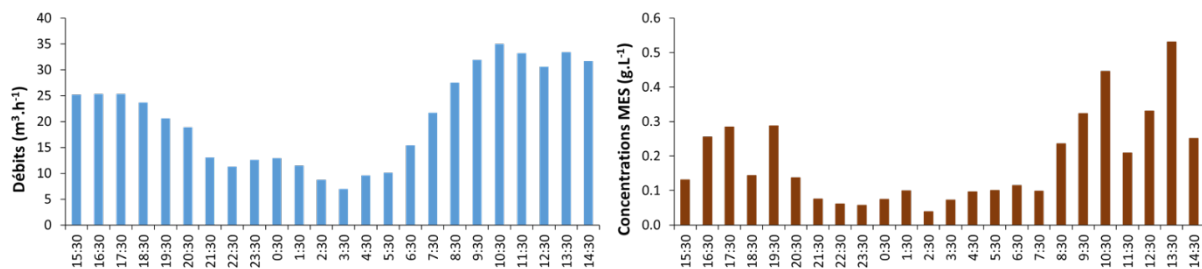


Fig. 4-22 : A gauche, valeurs des débits pour la campagne de septembre 2016 au bâtiment CHU 7 du CHU-Pellegrin. A droite, concentrations en MES pour la campagne de septembre 2016 au bâtiment CHU 7 du CHU-Pellegrin.

Les concentrations en ETM dissous ou totales, mesurées heure par heure, ne mettent pas en évidence la présence d'un cycle journalier net (Fig. 4-23).

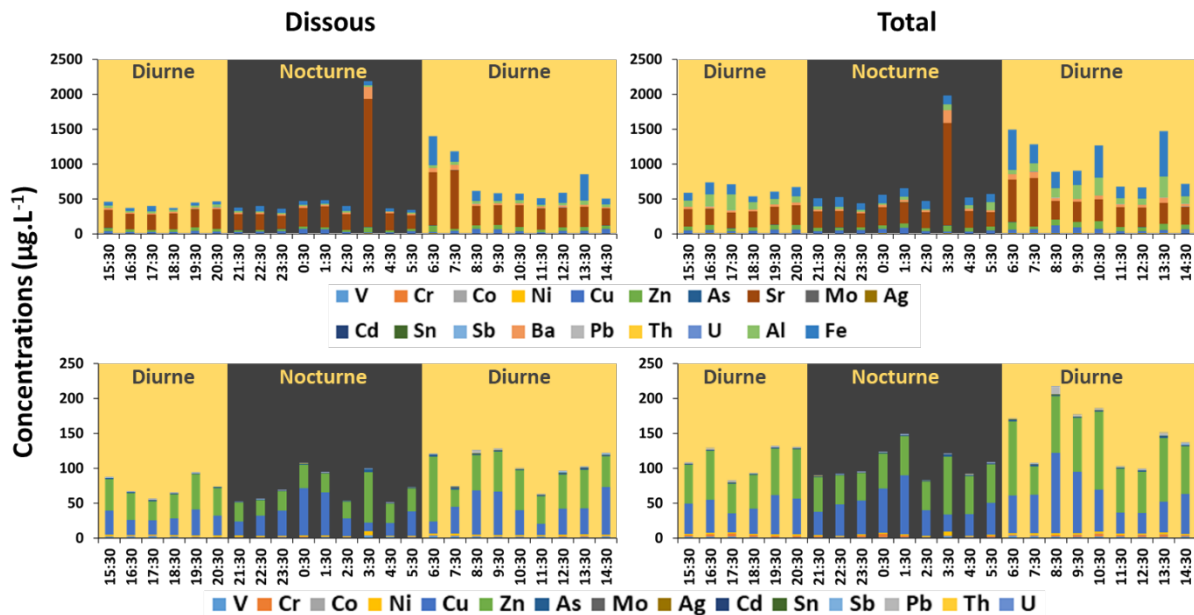


Fig. 4-23 : Concentrations dissoutes (en haut à gauche) et totales (en haut à droite) en ETM pour la campagne de septembre 2016 au bâtiment CHU 7 du CHU-Pellegrin. Concentrations en ETM dissoutes (en bas à gauche) et totales (en bas à droite) sans Sr-Ba-Al-Fe.

Cependant, une fois les concentrations ramenées en flux, il est possible d'observer un cycle journalier avec une plage horaire diurne et une plage horaire nocturne (Fig. 4-24). Les flux sont plus conséquents pendant les plages horaires diurnes que pendant la plage horaire nocturne, en lien avec la forte consommation en eau et dans une moindre mesure avec l'activité médicale plus importante le jour (e.g. Co, Cd et Ba). Il est intéressant d'observer que les flux horaires diurnes sont plus importants le second jour (vendredi 23 septembre 2016) que le premier jour (jeudi 22 septembre 2016) mettant en lumière une possible variation journalière (e.g. Ni, Sn et Fe) comme cela a été observée lors d'une précédente étude par Goullé et al., (2012) au Centre Hospitalier Universitaire de Rouen.

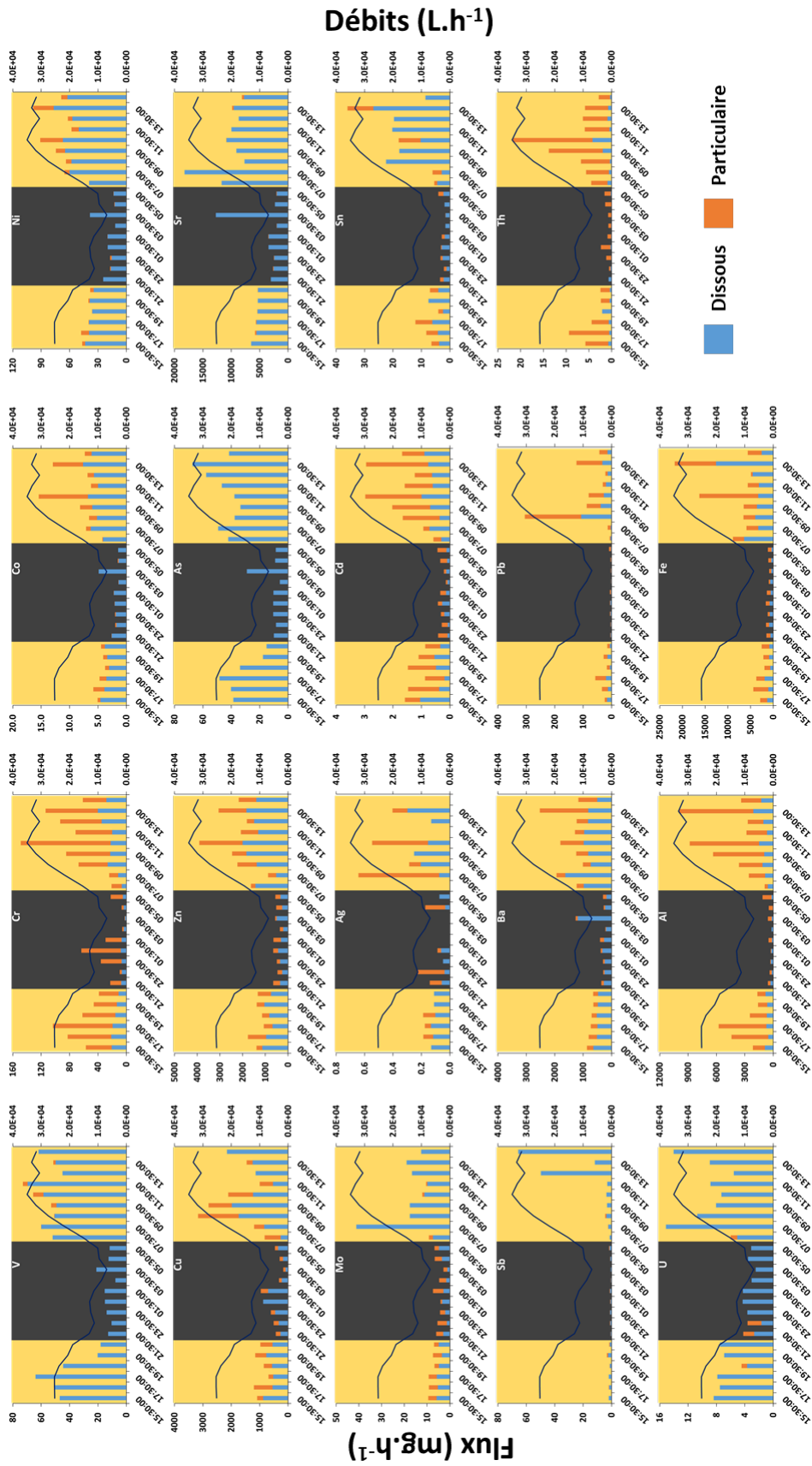


Fig. 4-24 : Flux cumulés en ETM dissous et particulaires pour la campagne de septembre 2016 au bâtiment CHU 7 du CHU-Pellegrin.

Lors de la campagne de juin 2015, aucun site n'a montré d'anomalie pour l'ensemble des éléments ; on peut citer des pics notables en Cu et plus modérément en Zn pour le site du CHU 6. Cependant, les flux obtenus pour les ETM classiques au CHU-Pellegrin ne contribuent que faiblement aux apports à l'entrée de la STEU de Louis Fargue pour la fraction dissoute (entre 0.29% (U) et 9.15% (Mo) - Tab. 4-3) et ne contribuent que très faiblement aux apports à l'entrée de la STEU de Louis Fargue pour la fraction particulaire (entre 0.21% (Sr) et 3.73% (Cd) - Tab. 4-4). Cette observation n'est pas identique si l'on regarde les REE et en particulier le gadolinium. En effet, le flux de Gd dissous provenant du CHU-Pellegrin représente à lui seul 25.3% de la contribution journalière de la STEU de Louis Fargue (Tab. 4-3). Au vu de ces résultats, Gd apparaît comme étant un bon traceur des activités hospitalières dans les eaux usées.

Tab. 4-3 : Flux en ETM et REE dissous pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin et la STEU de Louis Fargue. Contribution journalière de l'ensemble des sites du CHU-Pellegrin aux apports en ETM et REE dissous à la STEU Louis Fargue. Comparaison entre les campagnes de 2015 et 2016 des flux journaliers en ETM dissous provenant du site CHU 7.

	juin-15								sept-16		juin-15		% Contribution
	CHU 1	CHU 2	CHU 3	CHU 4	CHU 5	CHU 6	CHU 8	CHU 9	CHU 7	CHU 7	WWTP Louis Fargue		
V	3.70	13.0	16.7	60.7	420	490	39.4	440	1 700	860	105 680	3.0	
Cr	3.80	15.0	39.5	37.8	510	43.0	37.7	40.0	1 070	360	107 090	1.7	
Co	1.00	2.10	4.60	9.00	48.6	16.1	12.9	23.8	380	94.2	62 810	0.8	
Ni	7.50	30.0	72.4	71.4	620	180	110	260	1 830	940	301 670	1.1	
Cu	23.0	2 460	380	2 380.0	24 640	62 740	940	1 120	34 630	18 400	1 888 820	6.9	
Zn	126	350	200	980.0	13 810	20 150	5 070	1 090	38 420	21 590	961 800	8.3	
As	4.70	13.2	15.0	32.9	220	260	27.3	490	1 050	710	133 210	1.6	
Sr	1 400	4 300	6 830	11 550.0	80 580	53 050	12 480	114 910	246 580	160 910	36 582 800	1.5	
Mo	1.40	8.30	5.70	84.6	5 240	1 790	18.4	15.5	510	210	83 920	9.1	
Ag	0.035	0.150	0.470	1.40	35.9	0.000	0.510	0.045	7.30	2.10	4 770	1.0	
Cd	0.320	1.30	1.90	4.20	38.6	22.9	4.10	1.70	37.6	10.0	4 600	2.5	
Sn	0.475	5.90	17.4	14.2	112	6.00	4.80	3.10	287	180	49 960	0.9	
Sb	0.540	1.20	7.90	25.9	41.70	14.1	4.80	4.50	67.5	160	22 990	0.7	
Ba	125	282	701	699.0	7 840	5 360	1 060	13 030	22 160	14 520	3 383 240	1.5	
Pb	0.855	5.90	9.81	10.2	510	400	57.3	57.5	950	350	64 930	3.1	
Th	0.008	0.060	0.140	0.039	0.790	0.300	0.310	0.030	20.2	16.7	770	2.8	
U	1.10	2.90	4.00	9.90	110	55.0	6.10	14.6	69.4	154	95 830	0.3	
Al	44.0	250	2 020	410.0	5 870	4 420	370	560	49 340	15 880	1 472 590	4.3	
Fe	1 540	390	5 890	560.0	17 680	15 720	13 290	730	517 210	55 480	13 893 090	4.1	
La	0.050	0.175	0.140	0.570	17.9	0.040	0.270		16.9		1 630	2.2	
Ce	0.055	0.100	0.109	0.820	1.80	3.80	0.280		13.3		1 380	1.5	
Pr	0.006	0.020	0.013	0.180	0.220	0.370	0.050		1.40		160	1.4	
Nd	0.030	0.030	0.071	0.190	1.10	1.60	0.280		5.20		790	1.1	
Sm	0.020	0.355	0.528	0.620	2.80	0.015	0.910		15.8		2 410	0.9	
Gd	81.0	1 180	1.10	726.0	10.9	14.20	83.1		8 180		40 620	25	
Tb	0.001	0.012	0.005	0.150	0.050	0.050	0.020		0.230		30.0	1.6	
Dy	0.006	0.003	0.030	0.130	0.235	0.350	0.150		1.80		290	0.9	
Ho	0.001	0.010	0.008	0.150	0.070	0.100	0.030		0.420		90.0	0.8	
Er	0.004	0.015	0.026	0.130	0.210	0.400	0.100		1.20		380	0.5	
Tm	0.001	0.008	0.004	0.150	0.030	0.040	0.010		0.200		80.0	0.6	
Yb											680		
Lu	0.001	0.013	0.005	0.140	0.050	0.075	0.020		0.280		140	0.4	

Tab. 4-4 : Flux en ETM particulaires pour les différents bâtiments du CHU-Pellegrin et la WWTP de Louis Fargue. Contribution journalière de l'ensemble des sites du CHU-Pellegrin aux apports en ETM particulaires à la WWTP Louis Fargue. Comparaison entre les campagnes de 2015 et 2016 des flux journaliers en ETM particulaires provenant du site CHU 7.

	juin-15								sept-16		juin-15	
	CHU 1	CHU 2	CHU 3	CHU 4	CHU 5	CHU 6	CHU 8	CHU 9	CHU 7	CHU 7	WWTP Louis Fargue	% Contribution
V	3.30	5.50	21.7	2.80	92.2	0.000	33.0	44.7	490	310	104 140	0.7
Cr	4.55	9.30	56.7	37.0	290	230	170	7.70	550	23 420	202 610	0.7
Co	0.740	1.10	5.80	3.60	22.0	13.6	8.80	1.90	350	790	80 910	0.5
Ni	3.00	7.10	35.0	30.0	140	100	88.6	7.60	510	2 520	133 180	0.7
Cu	42.4	1 540	550	4 810	19 970	45 890	6 930	7 550	11 850	182 940	3 983 050	2.5
Zn	880	1 280	4 770	3 060	22 190	12 420	3 340	1 070	29 970	283 740	9 099 860	0.9
As	1.70	0.055	0.000	0.000	0.000	0.000	8.40	0.000	92.8	0.000		
Sr	44.1	360	380	2 170	200	0.000	1 560	0.000	0.000	5 420	2 281 690	0.2
Mo	0.000	0.000	2.90	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	720		
Ag	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.160	0.000	40.3		
Cd	1.80	4.90	8.20	10.6	46.1	130	24.2	5.10	100	420	8 870	3.7
Sn	0.510	3.00	26.2	33.0	51.8	30.0	96.2	11.1	480	1 070	81 100	0.9
Sb	0.000	0.000	0.000	14.6	0.000	18.5	0.000	0.020	0.000	63.0		
Ba	66.0	190	440	1 190	6 890	1 260	1 110	610	11 100	184 340	2 190 310	1.0
Pb	21.2	8.55	230	210	780	510	140	110	1 740	16 050	1 199 320	0.3
Th	0.220	0.100	1.90	1.35	4.80	4.40	2.00	0.230	23.3	2 530	6 530	0.6
U	0.000	0.000	2.55	0.000	0.000	0.000	3.30	0.000	101.00	61.9		
Al	1 590	1 320	9 740	5 890	55 550	23 080	31 650	8 200	497 880	1 343 660	54 033 820	1.2
Fe	8 270	2 110	30 130	9 590	70 890	46 300	36 820	5 480	357 090	1 477 060	80 266 620	0.7

4.3.2 Caractérisation géochimique des eaux entrantes et sortantes de la station de traitement des eaux usées de Cantinolle

Six campagnes ont été réalisées entre juillet 2016 (campagne 5) et juillet 2018 (campagne 10) en entrée (E5 à E10) et en sortie (S5 à S10) de la station de traitement des eaux usées de Cantinolle (STEU de Cantinolle - Fig. 4-25). Les campagnes 9 et 10 (entrée et sortie) n'ont pas été analysées pour Al, Fe et REE. De même, seulement les eaux sortantes, pour la fraction dissoute, de la STEU de Cantinolle ont été analysées pour déterminer les concentrations en REE (campagnes 5 à 8). Les concentrations en ETM dissous de la STEU de Cantinolle sont équivalentes à celles observées à la STEU de Louis Fargue par Deycard (2015 - projet ETIAGE) pour Cr, Zn, As, Ag et Pb (quand on compare les eaux entrantes de la STEU de Cantinolle avec les eaux entrantes de la STEU de Louis Fargue, et de même avec les eaux sortantes). Néanmoins les concentrations en Ni, Cu et Cd semblent un peu plus faibles pour la STEU de Louis Fargue que pour la STEU de Cantinolle.

La Fig. 4-25 présente la répartition cumulée des métaux (ETM et REE) dans la phase dissoute et la phase totale des eaux entrantes et sortantes de la STEU de Cantinolle, et ce, pour les différentes campagnes. Pour la fraction dissoute, il existe une faible différence entre les échantillons en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle. A l'inverse, les échantillons de la fraction totale montrent une forte diminution entre l'entrée et la sortie de la STEU de Cantinolle (Fig. 4-25). Les constatations précédentes sont également observables une fois affranchie des 4 éléments majeurs (Al, Fe, Sr et Ba -Fig. 4-25). De

plus, la fraction totale, pour les métaux cumulés, est nettement supérieure par rapport à la fraction dissoute pour les échantillons en entrée de la STEU de Cantinolle (Fig. 4-25). A l'inverse, les écarts de concentrations cumulées, pour ces deux fractions, en sortie de la STEU de Cantinolle sont nettement réduits (Fig. 4-25). Ceci semble suggérer que la STEU de Cantinolle possède une bonne capacité de piégeage des métaux particuliers, ce qui ne semble pas être le cas pour la phase dissoute. Il est donc important d'observer individuellement le comportement géochimique de chaque ETM et REE en entrée et en sortie de la STEU de Cantinolle, et ce pour la fraction dissoute et la fraction totale.

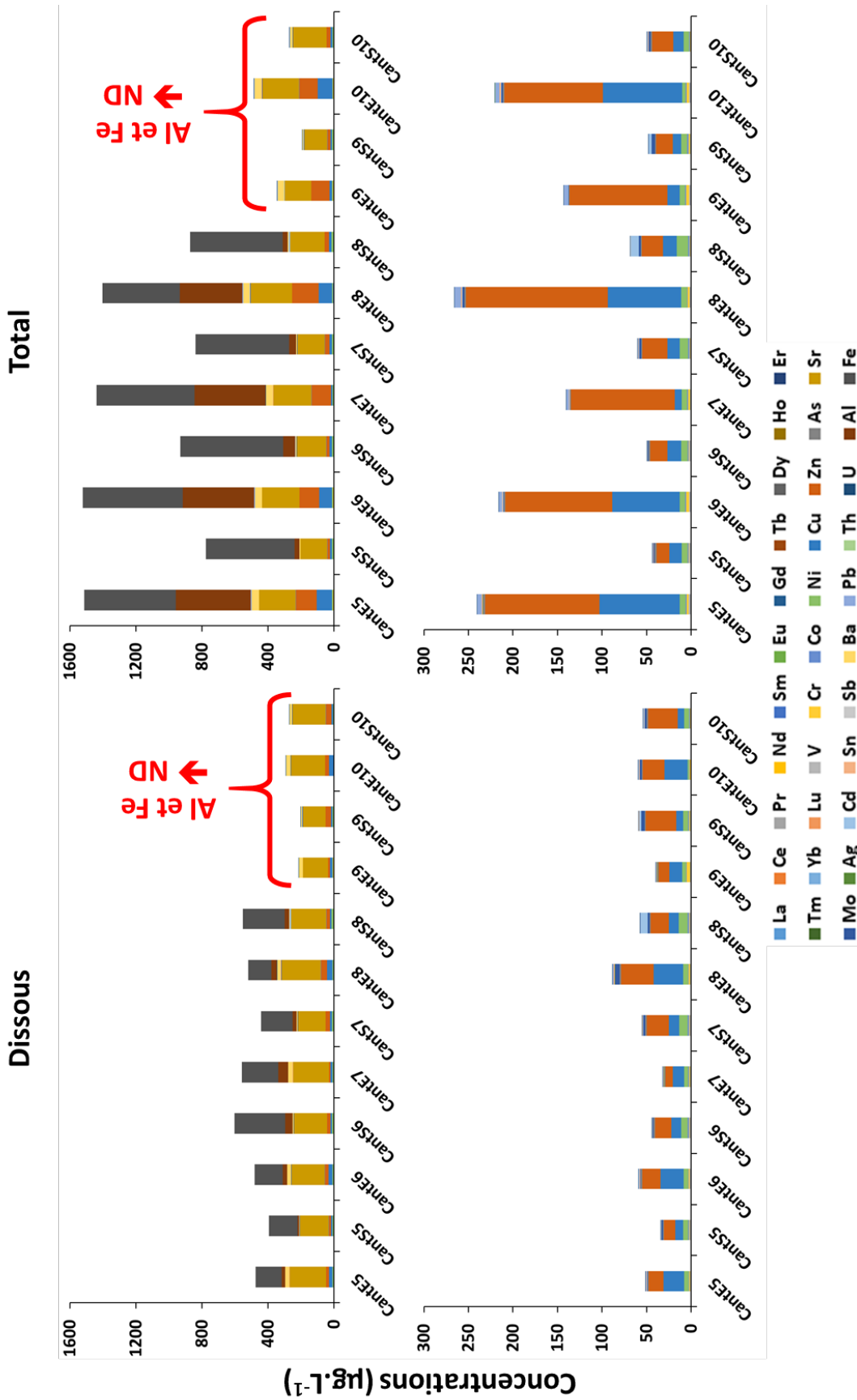


Fig. 4-25 : Teneurs dissoutes (en haut à gauche) et totales (en haut à droite) en ETM et REE au niveau de la STEU de Cantinolle pour les différentes campagnes. Teneurs dissoutes (en bas à gauche) et totales (en bas à droite) en ETM et REE sans Sr-Ba-Al-Fe au niveau de la STEU de Cantinolle. Les sites non échantillonnés sont marqués par le sigle ND.

La comparaison des concentrations en entrée et en sortie, pour la phase dissoute, montre des résultats différents selon les éléments (Fig. 4-26): i) les concentrations restent stables entre l'entrée et la sortie pour V, Zn, As, Sr, Sb et Al ; ii) les concentrations en sortie sont significativement plus faibles qu'en entrée pour Cr, Cu, Ag, Cd, Sn, Ba, Pb, Th et U ; iii) elles augmentent significativement entre l'entrée et la sortie pour Co, Ni, Mo et Fe.

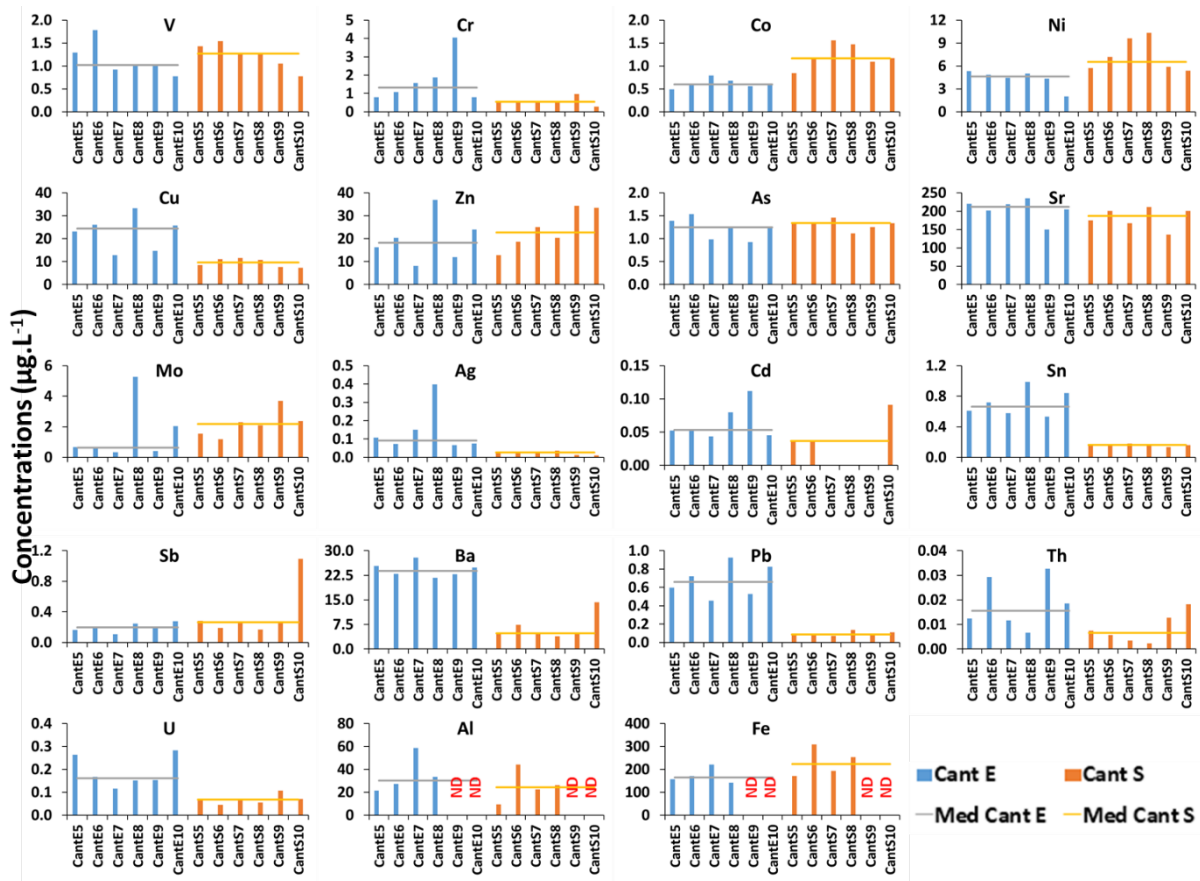


Fig. 4-26 : Concentrations dissoutes en ETM mesurées à la STEU de Cantinolle pour les 6 campagnes. Les sites non échantillonnés sont marqués par le sigle ND.

De même, la comparaison des concentrations en entrée et en sortie, pour la fraction totale, montre des résultats différents selon les éléments (Fig. 4-27): i) les concentrations restent stables entre l'entrée et la sortie pour Ni, As, U et Fe ; ii) les concentrations en sortie sont significativement plus faibles qu'en entrée pour V, Cr, Cu, Zn, Sr, Cd, Sn, Ba, Pb, Th et Al ; iii) elles augmentent significativement entre l'entrée et la sortie pour Co, Mo, Ag et Sb.

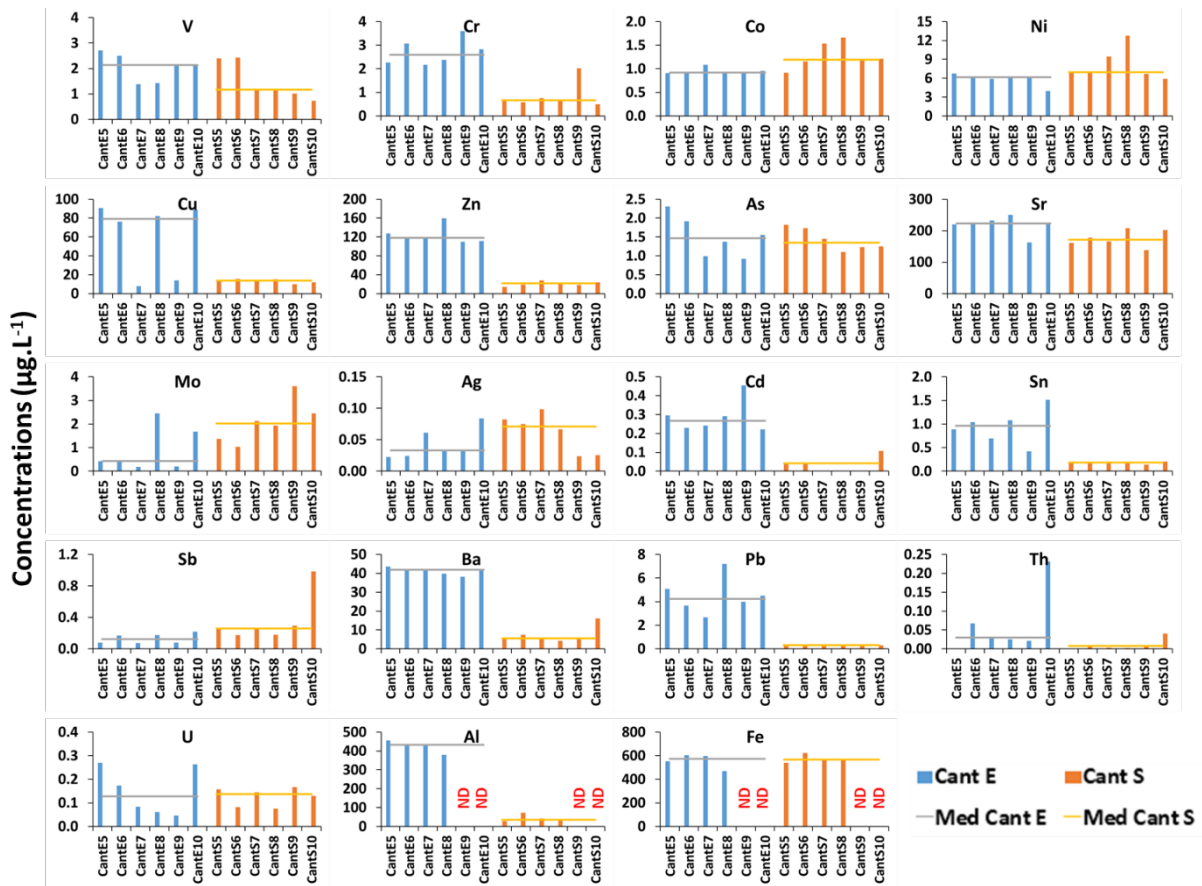


Fig. 4-27 : Concentrations totales en ETM mesurées à la STEU de Cantinolle pour les 6 campagnes. Les sites non échantillonnés sont marqués par le sigle ND.

Les taux d'abattement ont été calculés pour chaque ETM en rapportant la différence entre l'entrée et la sortie (delta) sur l'entrée. La Fig. 4-28 présente les valeurs moyennes, minimales et maximales pour la fraction dissoute et la fraction particulaire (différence entre la fraction totale et la fraction dissoute). Les taux d'abattement de la STEU de Cantinolle pour la fraction dissoute varient selon les éléments (Fig. 4-28). Ils sont les plus importants pour Cr, Cu, Ag, Sn, Ba, Pb, Th et U (>60%). Le strontium, Cd et Al montrent de plus faibles taux d'abattement (<40%). A l'inverse, la station de traitement des eaux usées agit comme un réacteur géochimique en Co, Ni, Zn, Mo, Sb et Fe et plus faiblement pour V, Zn et As avec un possible transfert de la phase particulaire vers la phase dissoute et/ou un ajout d'éléments lors du traitement des eaux usées entrantes dans la STEU de Cantinolle. Deycard et al., (2014) avait déjà montré que Ni était l'élément parmi les 8 métaux prioritaires de la DCE qui présentaient les plus faibles taux d'abattement.

Pour la fraction particulaire, les taux d'abattement sont proches ou supérieurs à 80% pour V, Cr, Co, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Th, U et Al. Ils sont compris entre 80% et 50% pour Ni, As et Mo (Fig. 4-28). Le fer, quant à lui, ne présente aucun abattement significatif (6% - Fig. 4-28). Le faible taux

d'abattement peut être expliqué par l'utilisation du chlorure ferrique (FeCl_3) par la STEU de Cantinolle comme agent de floculation pour piéger les matières en suspension.

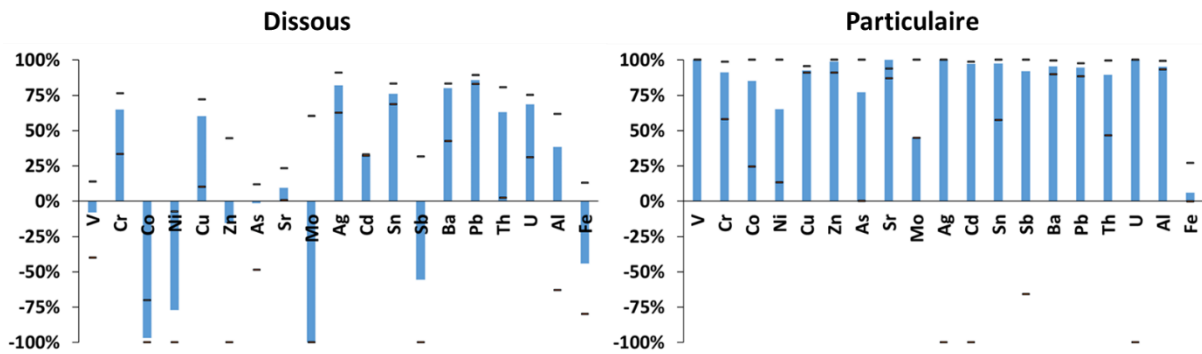


Fig. 4-28 : Taux d'abattement en ETM pour les phases dissoutes et totales à Cantinolle.

Les concentrations en REE pour la fraction dissoute en sortie de la STEU de Cantinolle, montrent une dynamique équivalente avec une diminution des concentrations au fur et à mesure des campagnes (Fig. 4-29) ; même si Ce, Pr et Nd montrent une légère hausse au cours de la campagne 6 (Fig. 4-29). Ce constat est observable pour l'ensemble des REE excepté pour Gd qui montre une dynamique inverse avec une augmentation des teneurs en Gd dissous dans les eaux sortantes de la STEU de Cantinolle au cours du temps (Fig. 4-29).

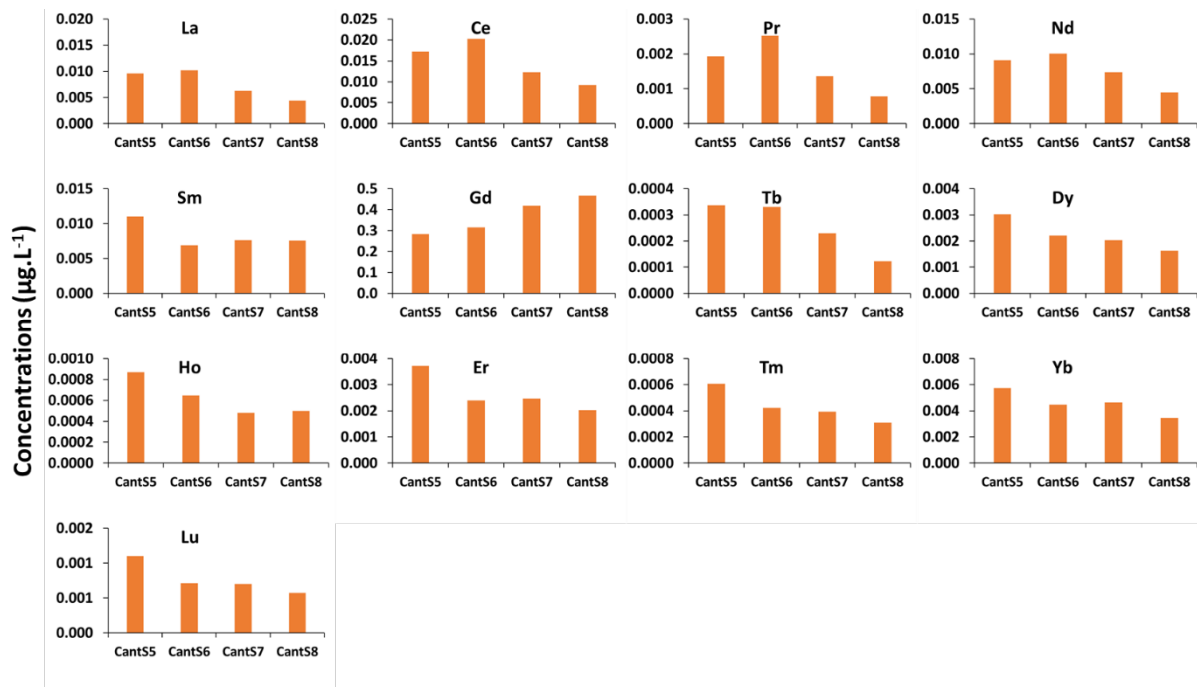


Fig. 4-29 : Concentrations dissoutes en REE mesurées à la STEU de Cantinolle pour les 4 premières campagnes. Seules les sorties ont été définies pour les REE.

4.3.3 Caractérisation géochimique des eaux du collecteur Nord de la rocade bordelaise (NBH)

Plusieurs campagnes de prélèvement ont été effectuées pour échantillonner les eaux de ruissellement pluvial (EPBG) au niveau du collecteur de Bois Gramond (NBH). Les échantillons ont été dosés pour la phase dissoute et totale : 4 campagnes en temps sec (4 et 18 décembre 2015, 13 décembre 2016 et 29 novembre 2017) et 4 campagnes lors d'épisodes pluvieux (3 et 7 février 2016, 22 mai 2016 et 5 novembre 2016 - Fig. 4-30). Pour la campagne du 7 février 2016, 3 points ont été analysés correspondant aux arrivées : i) de la partie Nord de la rocade de Bordeaux et d'une partie des eaux de ruissellement de l'aéroport ; ii) de la rivière urbaine du Limancet ; et iii) à la sortie du NBH. Par temps de pluie, les prélèvements ont été asservis aux débits et permettent d'avoir un échantillon intégré. Les eaux de nappes se trouvant à proximités du NBH ont été analysées afin de s'assurer de leurs qualités géochimiques (Fig. 4-30). En effet, un pilote de traitement des eaux pluviales a été installé sur le site du NBH et ce dernier nécessitait d'être alimenté en eau ; il était donc fondamental de connaître la composition géochimique de ces eaux afin de déterminer précisément l'efficacité de traitement du pilote.

Les valeurs de débits enregistrées lors des différentes campagnes au niveau du NBH sont très différentes (Fig. 4-30). Ainsi, l'échantillon EPBG-3 présente la valeur la plus importante ($4381 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), à l'inverse de l'échantillon EPBG-1 qui présente la valeur la moins importante ($16.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). De même, les concentrations en MES sont très variables (Fig. 4-30). La campagne EPBG-6 possède la plus forte concentration en MES ($121 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), alors que la campagne EPBG-7 est celle qui présente la plus faible concentration ($2.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Les eaux de nappes se trouvant à proximités du NBH (EPBG-Forage) possède une concentration en MES très faible ($1.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

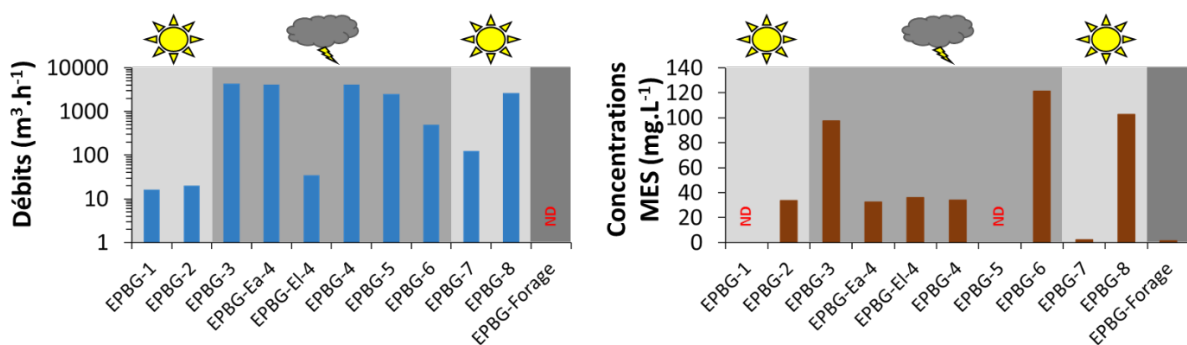


Fig. 4-30 : A gauche, valeurs des débits au niveau du NBH par temps sec (fond gris clair) et temps humide (fond gris intermédiaire). A droite, concentrations en MES au niveau du NBH par temps sec (fond gris clair) et temps humide (fond gris intermédiaire) et dans l'eau de forage (fond gris foncé).

L'analyse générale des concentrations à la sortie du NBH ne montre pas de différences très nettes entre temps sec et temps pluvieux si nous prenons l'ensemble des concentrations cumulées (Fig. 4-31). Les teneurs totales en ETM ne sont que légèrement supérieures aux teneurs dissoutes, et

ce, même par temps de pluie. Le strontium et Zn sont les éléments les plus abondants dans ces eaux. Pour Sr et Ba, nous pouvons voir que les plus fortes valeurs sont également observées au niveau des eaux de forage. A l'inverse, les teneurs totales en Cu, Zn et Pb sont plus importantes par temps de pluie (Fig. 4-31). Il est à noter également que, le 7 février 2016, les teneurs totales (particulièrement en Cu et Zn) à la sortie du NBH sont nettement supérieures à celles mesurées par les deux entrées. Deux hypothèses peuvent être évoquées : la remobilisation de particules entre les deux arrivées et la sortie au niveau du désableur et/ou un problème d'homogénéisation de l'échantillon de la sortie du NBH.

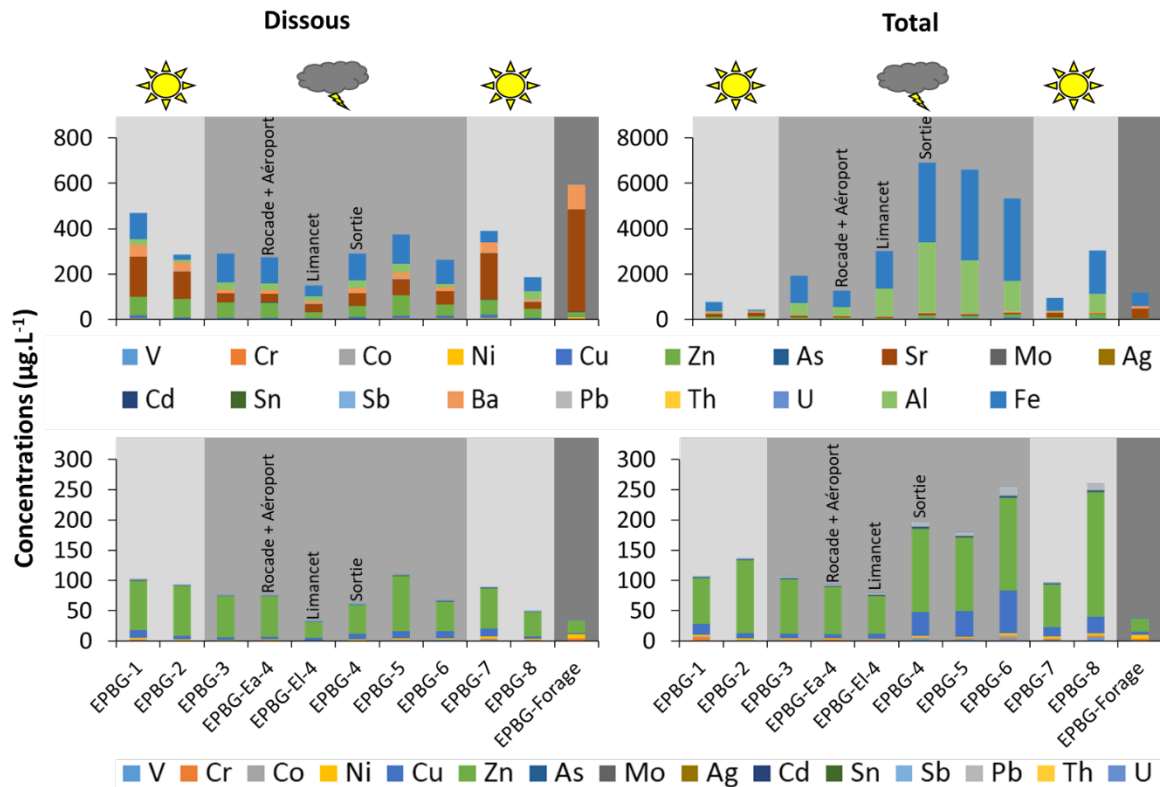


Fig. 4-31 : En haut, teneurs dissoutes (à gauche) et totales (à droite) en ETM, au niveau du NBH par temps sec (fond gris clair) et temps humide (fond gris intermédiaire) et dans l'eau de forage (fond gris foncé). En bas, teneurs dissoutes (à gauche) et totales (à droite) en ETM, sans Sr-Ba-Al-Fe au niveau du NBH par temps sec (fond gris clair) et temps humide (fond gris intermédiaire) et dans l'eau de forage (fond gris foncé).

Les distributions statistiques (valeurs moyennes, minimales et maximales) des ETM pour les échantillons dissous et totales au niveau du NBH (toutes campagnes confondues) sont représentées sur le Tab. 4-5.

Tab. 4-5 : Distribution statistique des ETM pour les échantillons, en phases dissoutes et totales, au niveau du NBH (toutes campagnes confondues).

	Dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)				Total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		
	Moyenne	Max	Min		Moyenne	Max	Min
Fe	88.9	128	23.0	Fe	1763	3989	51.8
Sr	77.5	203	27.9	Al	987	3095	31.8
Zn	61.1	90.5	26.2	Zn	111	205	22.1
Ba	24.8	47.3	10.2	Sr	88.6	440	32.7
Al	24.4	38.0	1.34	Ba	34.3	110	20.0
Cu	8.22	12.6	3.77	Cu	24.5	70.4	5.56
Ni	1.50	3.22	0.603	Pb	4.07	13.5	0.044
V	0.833	1.47	0.243	Ni	2.28	6.06	1.09
Mo	0.689	0.954	0.533	V	2.08	4.76	0.737
Cr	0.674	1.64	0.280	Cr	1.85	5.21	0.287
As	0.537	0.743	0.333	As	1.22	2.20	0.381
Sb	0.471	0.871	0.212	Co	1.15	2.88	0.333
Co	0.430	1.31	0.071	Mo	0.772	0.990	0.088
U	0.364	0.730	0.110	Sb	0.762	1.63	0.013
Pb	0.247	0.489	0.026	U	0.443	0.768	0.161
Cd	0.040	0.066	0.019	Sn	0.176	0.526	0.009
Sn	0.027	0.069	0.013	Cd	0.109	0.223	0.005
Th	0.012	0.026	0.005	Th	0.034	0.130	0.005
Ag	0.005	0.033	0.000	Ag	0.027	0.118	0.001

Les teneurs en V, Cu, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb, Al et Fe sont supérieures (pour la fraction dissoute et la fraction totale) durant les campagnes de temps humide (EPBG-3 à EPBG-6 – Fig. 4-32) excepté pour la campagne EPBG-8 qui présentent des teneurs totales plus élevées. A l'inverse, les concentrations en Sr et Ba sont supérieures durant les campagnes de temps sec (Fig. 4-32). De plus, la distribution de la partition entre la phase dissoute et la phase particulaire montre trois groupes :

- a) Les teneurs en Ni, Sr, Mo, Ba et U pour la phase dissoute sont équivalentes à celles de la phase totale (Fig. 4-32). Ces éléments sont donc préférentiellement sur la phase dissoute ;
- b) La phase totale est nettement supérieure à la phase dissoute pour Ag, Sn, Pb, Al et Fe, toutes campagnes confondues (Fig. 4-32). Les 5 éléments précédents semblent donc préférentiellement portés sur la phase particulaire ;
- c) Enfin, certains éléments tels que V, Co, Zn, As, Cd et Sb sont préférentiellement portés sur la phase particulaire mais seulement lors des campagnes de temps humides (Fig. 4-32).

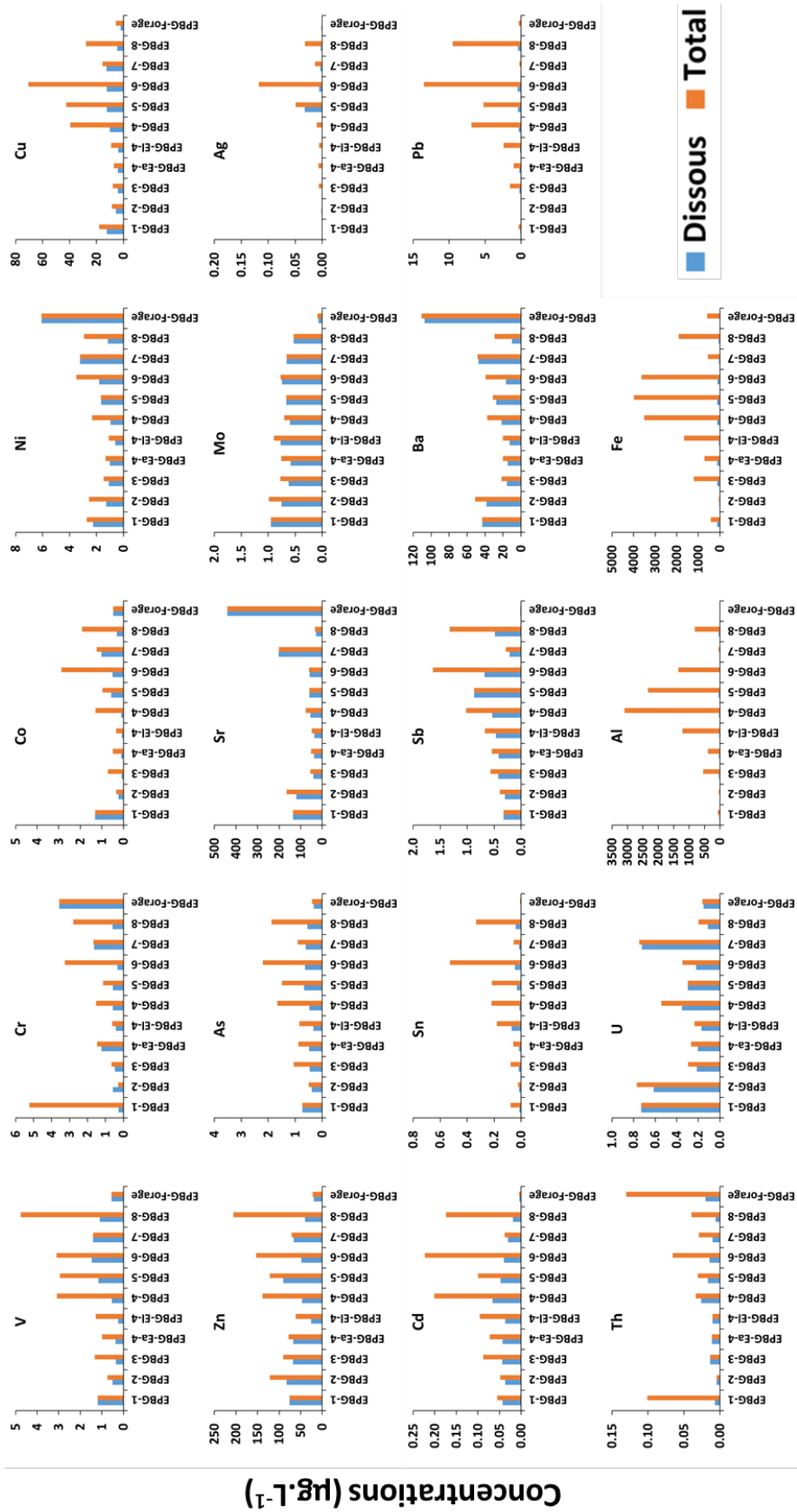


Fig. 4-32 : Concentrations dissoutes (en bleu) et totales (en orange) en ETM mesurées au NBH pour les différentes campagnes et pour les eaux de forages.

Le site de Bois Gramond a accueilli un pilote de traitement des eaux pluviales. Pour régler au mieux ce pilote, il était nécessaire au préalable de caractériser un épisode pluvieux majeur à haute résolution temporelle. Le 13 septembre 2016, un violent épisode orageux, accompagné de fortes averses et de grêle, a affecté l'agglomération bordelaise (cf. Matériels et Méthodes). Pour cela, nous avons prélevé des eaux à haute fréquence temporelle (cf. Matériels et Méthodes) et les avons conditionnées afin de connaître les ETM et REE portés par la phase dissoute et la phase particulaire (MES).

Les valeurs de débits enregistrées, au niveau du site du NBH, ont augmenté jusqu'à atteindre la valeur maximale durant l'événement à 19:42 ($4.40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ – Fig. 4-33). Après 19:42 les valeurs de débits ont diminué, et ce, jusqu'à atteindre la valeur minimale enregistrée à 23:16 ($0.850 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ – Fig. 4-33). Les concentrations en MES ont progressivement diminuées au cours du temps (Fig. 4-33). La concentration la plus forte a été mesurée pour l'échantillon de 19:20 ($696 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), et la plus faible pour l'échantillon de 23:16 ($14.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

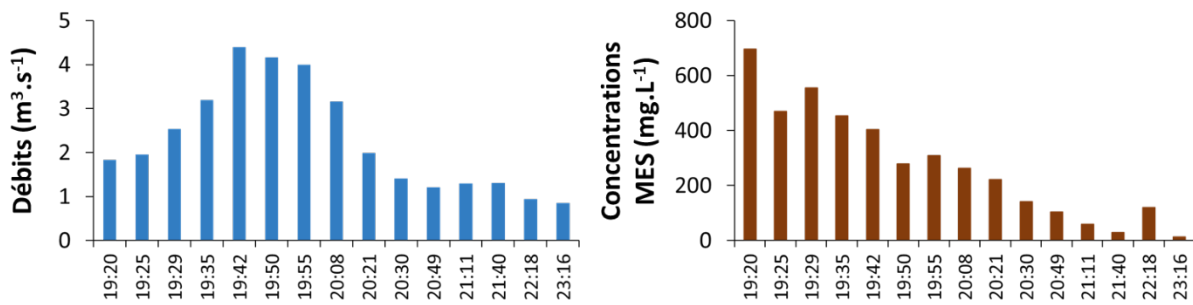


Fig. 4-33 : A gauche, valeurs des débits au niveau du NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016. A droite, concentrations en MES au niveau du NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.

Pour les teneurs en ETM et REE, deux résultats majeurs peuvent être constatés (Fig. 4-34) : i) les concentrations montrent une forte variabilité temporelle au cours de l'épisode pluvieux avec des concentrations cumulées plus élevées au début de l'épisode (de 19:20 à 19:55), surtout pour la fraction particulaire ; et ii) La phase particulaire cumulée (exprimée en $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ par l'intermédiaire de la concentration en MES) est nettement supérieure à la phase dissoute démontrant la dominance de la fraction particulaire pour la plupart des ETM et REE.

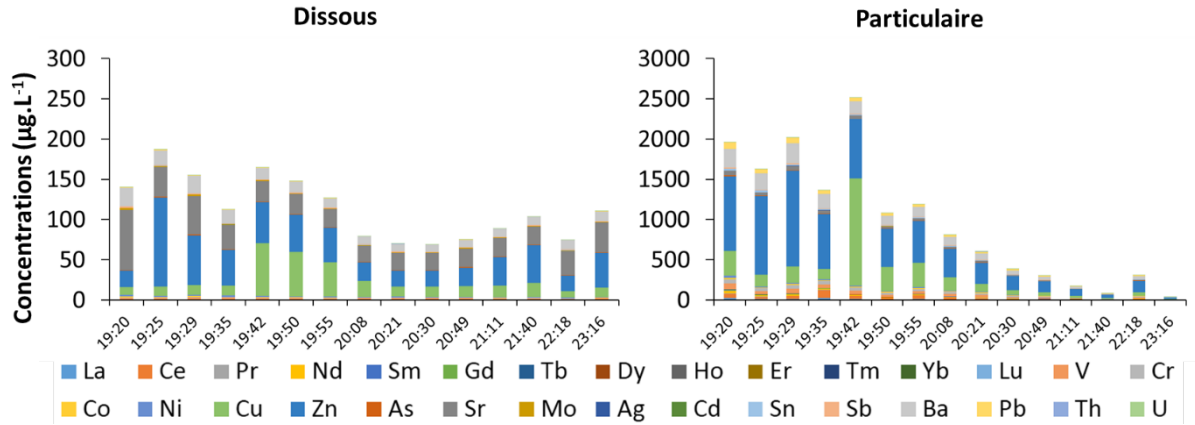


Fig. 4-34 : Teneurs en ETM et REE dissous et particulaires au niveau du site du NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.

Les concentrations en ETM et REE dissous déterminées lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016 sont présentées sur la Fig. 4-35 et la Fig. 4-36. De même, les teneurs en ETM et REE particulaires sont présentés sur la Fig. 4-37 et la Fig. 4-38.

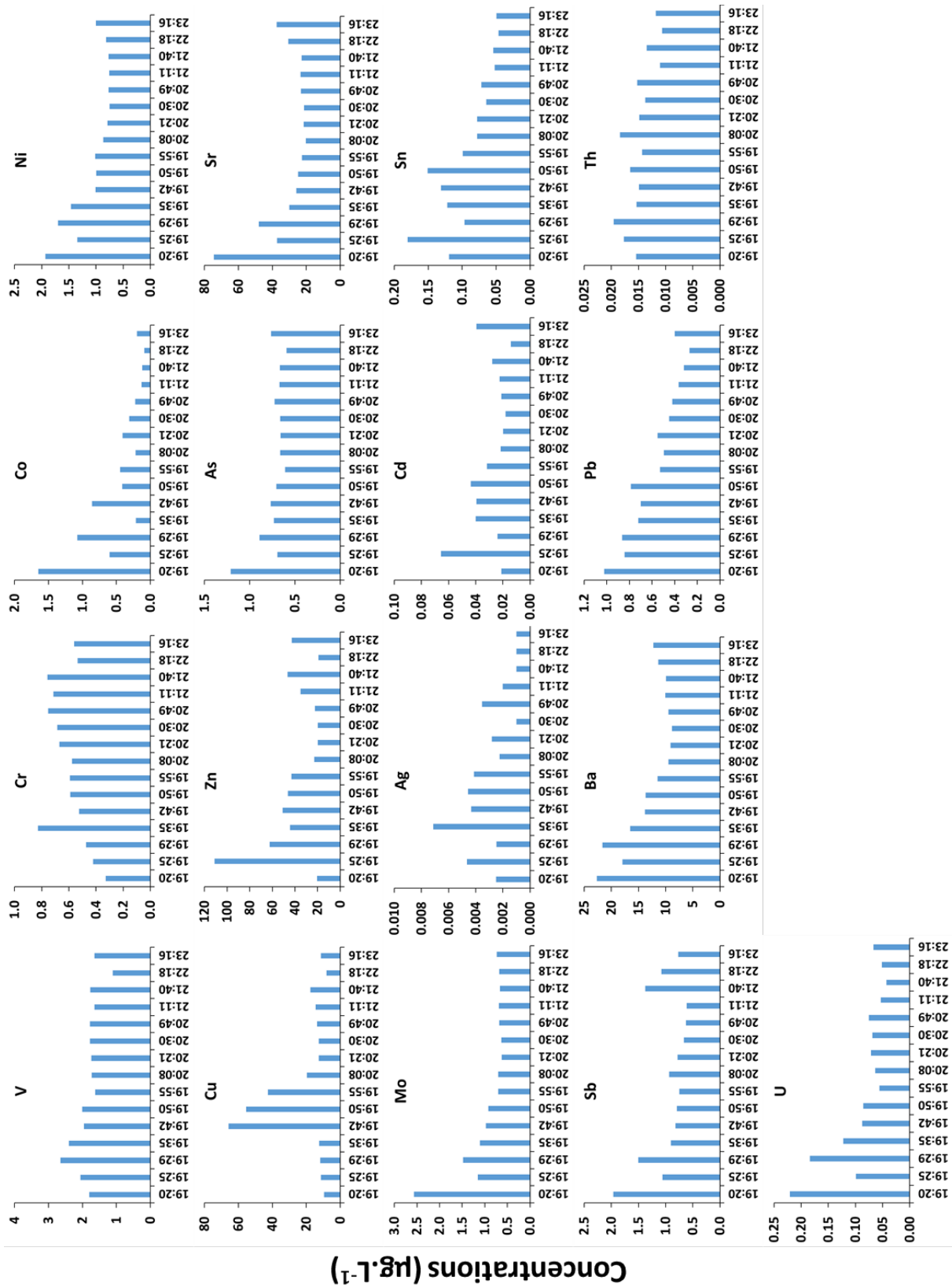


Fig. 4-35 : Concentrations dissoutes en ETM mesurées au NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.

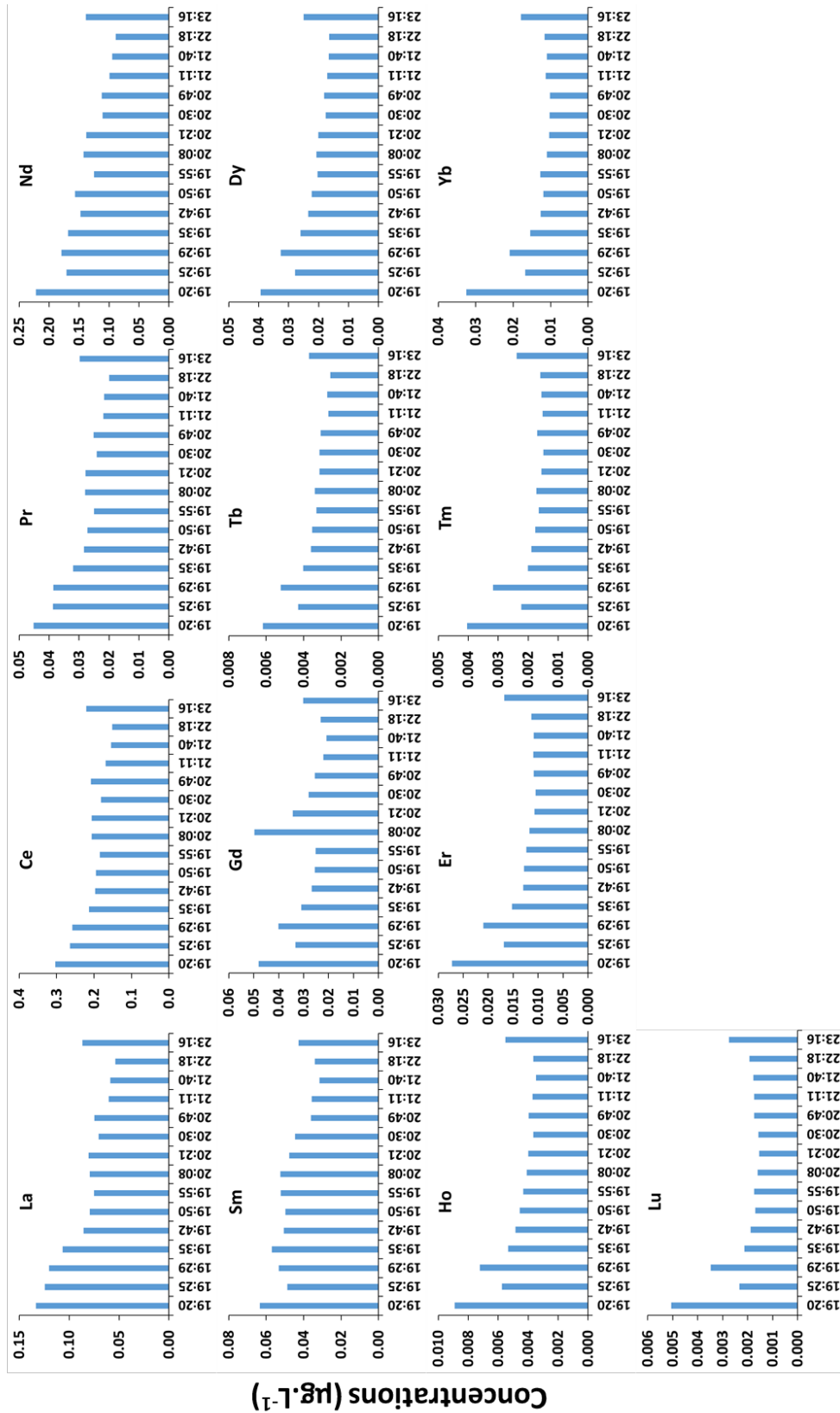


Fig. 4-36 : Concentrations dissoutes en REE mesurées au NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.

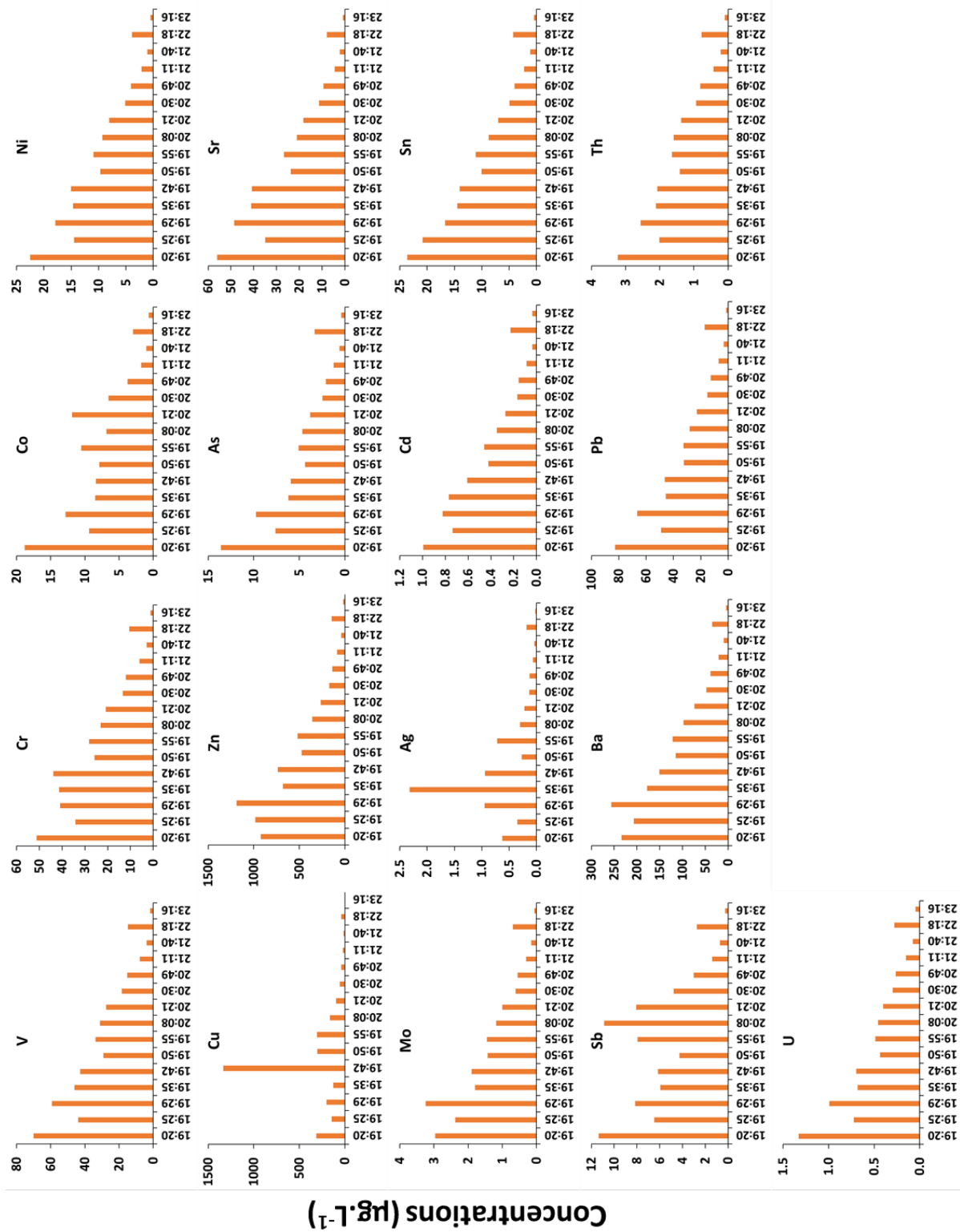


Fig. 4-37 : Concentrations particulières en ETM mesurées au NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.

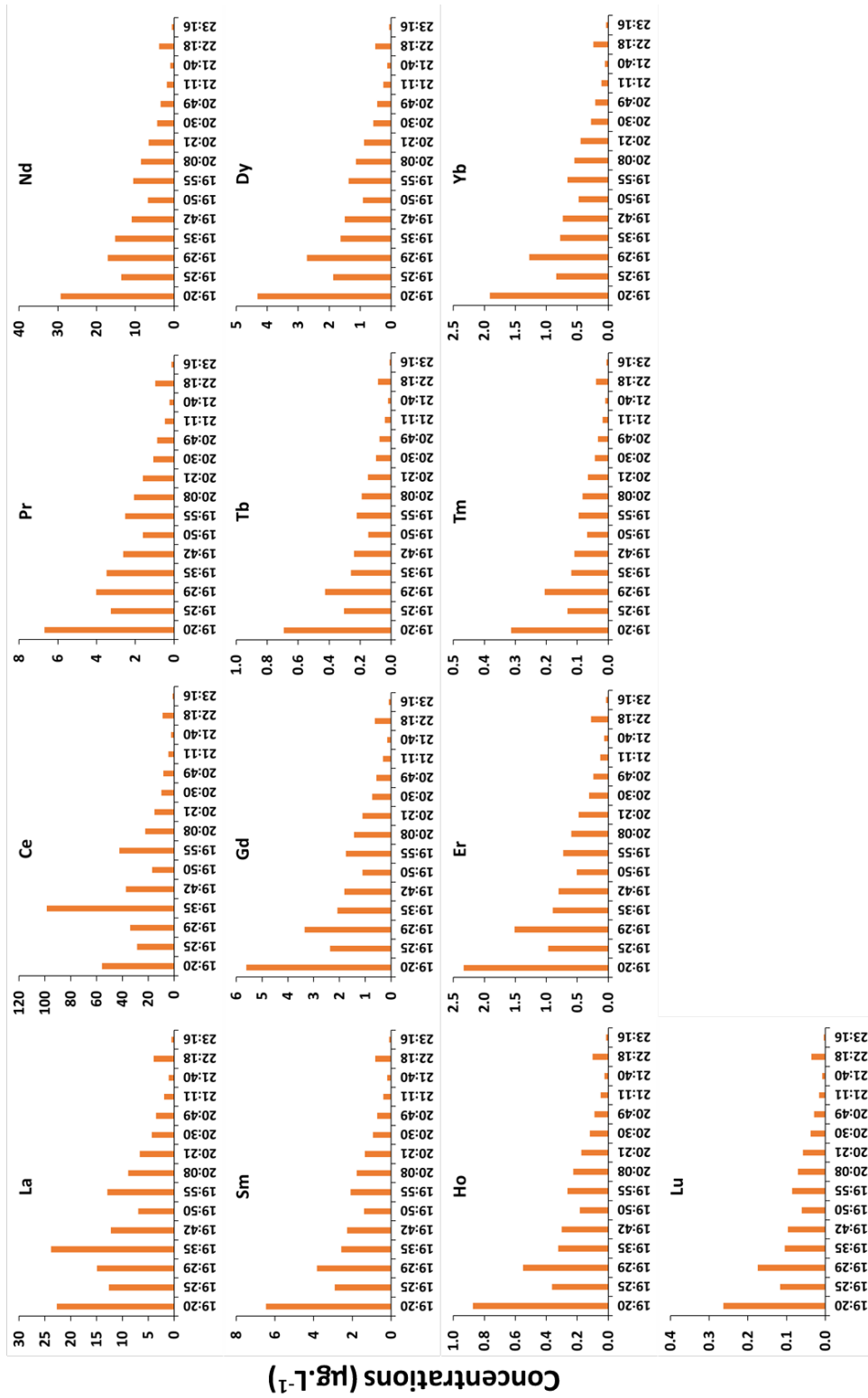


Fig. 4-38 : Concentrations particulières en REE mesurées au NBH lors de l'événement pluvieux du 13 septembre 2016.

Dans le détail, nous avons pu mettre en évidence des comportements très contrastés dans l'évolution des concentrations lors du pollutogramme (Fig. 4-39) :

- Une diminution des concentrations dissoutes au cours de l'évènement puis une stabilisation pour Co, Sr, Ni, As, Mo, Sb, Ba, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu, suggérant un apport précoce, un effet de dilution par les eaux de pluie et/ou un changement de sources (nappes versus eaux de surface) ;
- Une diminution des concentrations totales au cours de l'évènement avec les teneurs en MES pour V, Ni, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sn, Ba, Pb, Th, U, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu ;
- Une augmentation des concentrations dissoutes puis leur stabilisation pour Cr, Cu, Zn, Ag, Cd et Sn en liaison avec des apports anthropiques par des sources successives puisque les pics n'ont pas été observés au même moment selon les éléments. Les mêmes constatations sont possibles pour Cr, Co, Cu, Ag, Sb, La et Ce, pour les teneurs totales.

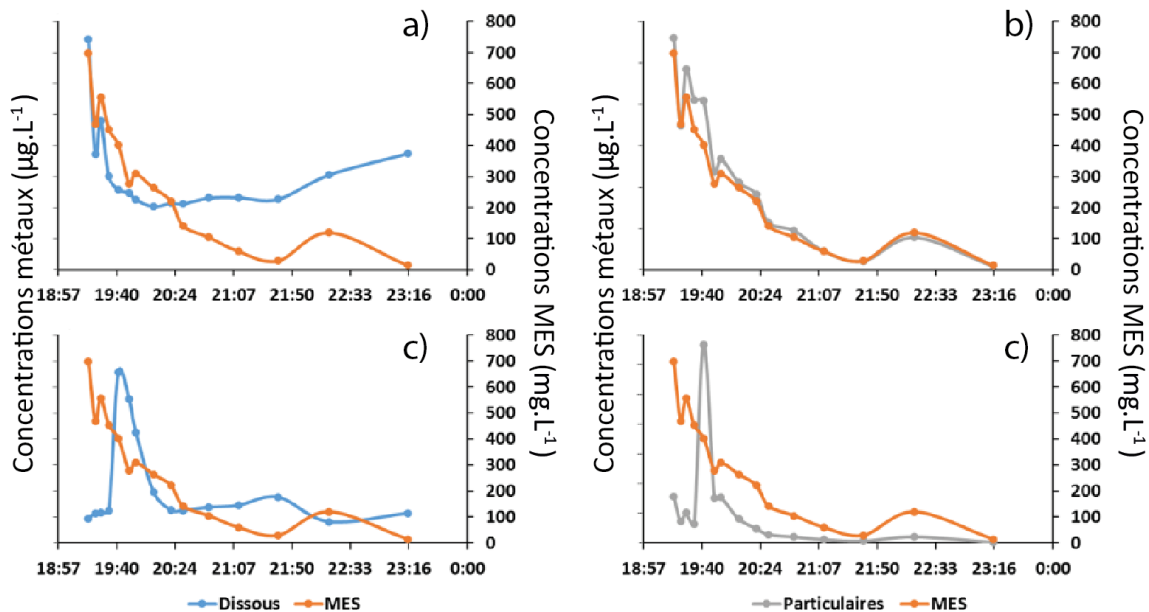


Fig. 4-39 : Schémas d'évolution des concentrations dissoutes et particulaires en ETM et REE durant le pollutogramme.

Synthèse partielle de la Troisième Partie

Le diagnostic des concentrations et flux en ETM sur la métropole de Bordeaux a été réalisé selon deux phases distinctes. Une première qui vise à faire un état des lieux géochimiques des différentes sources urbaines étudiées dans le cadre du projet REGARD, et une seconde qui a pour objectif de déterminer si ces sources urbaines influencent, ou non, le milieu naturel de la Jalle.

Le diagnostic des eaux usées hospitalières a été réalisé à la sortie des différents bâtiments du CHU-Pellegrin. Les ETM qui présentent les plus fortes abondances dans les eaux usées hospitalières sont Fe, Sr, Al et Ba. Les concentrations dissoutes et particulaires en $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou normalisées par les teneurs en MES (mg.kg^{-1}) sont variables, avec des différences notables en fonction de l'ETM et du bâtiment étudiés. Aucun site ne concentre toutes les anomalies, démontrant la diversité des sources et donc des usages au sein du CHU-Pellegrin. Les flux s'échelonnent entre quelques mg.j^{-1} et plusieurs centaines de g.j^{-1} suivant le bâtiment étudié. Le suivi horaire pendant 24 heures des effluents d'un des bâtiments du CHU-Pellegrin a mis en évidence l'existence de cycles journaliers, avec des flux en ETM plus conséquents en journée en lien avec une hausse de l'activité médicale. Le CHU-Pellegrin ne contribue que faiblement aux apports journaliers de la STEU Louis Fargue, à l'exception de Gd dissous (Gd_d) qui apparaît comme un excellent traceur de cette source. **Le cinquième chapitre, et prochain chapitre de ce manuscrit, traitera spécifiquement des concentrations et des flux en Gd dissous dans les rejets du CHU-Pellegrin. Le chapitre permettra également de faire un bilan sur l'évolution temporelle des concentrations et des flux en Gd dissous sur système fluvial de la Garonne.**

Le diagnostic des eaux entrantes d'une STEU, des eaux sortantes d'une STEU et la capacité de rétention des ETM par une STEU ont été réalisés à la STEU de Cantinolle. Le Strontium, Fe, Al et Ba présentent les plus fortes abondances dans les eaux usées entrantes de la STEU de Cantinolle. L'efficacité de rétention des ETM par la STEU de Cantinolle est différente selon la phase porteuse et l'ETM étudié. Ainsi pour la phase particulaire, les taux d'abattement sont proches ou supérieurs à 80% pour V, Cr, Co, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Th, U et Al. Ils sont compris entre 80% et 50% pour Ni, As et Mo. Le fer, quant à lui, ne présente aucun abattement significatif. Le faible taux d'abattement peut être expliqué par l'utilisation du chlorure ferrique (FeCl_3) par la STEU de Cantinolle comme agent de floculation pour piéger les matières en suspension. Les taux d'abattement de la STEU de Cantinolle, pour la phase dissoute, varient selon les éléments. Ils sont les plus importants pour Cr, Cu, Ag, Sn, Ba, Pb, Th et U (>60%). Le strontium, Cd et Al montrent de plus faibles taux d'abattement (<40%). A l'inverse, la STEU agit comme un réacteur géochimique en Co, Ni, Zn, Mo, Sb et Fe et plus faiblement

pour V, Zn et As, avec un possible transfert de la phase particulaire vers la phase dissoute et/ou un ajout d'éléments lors du traitement des eaux usées entrantes dans la STEU de Cantinolle.

Enfin, le diagnostic des eaux de ruissellement autoroutières a été effectué au NBH. Les concentrations en ETM totales sont globalement supérieures aux concentrations en ETM dissous, à la fois par temps sec et par temps humide. Au cours, d'un événement de temps humide les teneurs, pour certains ETM, dissoutes et totales augmentent (e.g. Cu, Zn, Cd et Pb) probablement en lien avec le lessivage de la surface autoroutière. De l'étude à haute fréquence temporelle, réalisée au cours d'un événement pluvieux intense, il en résulte une forte variabilité des concentrations en ETM pour un même événement pluvieux et avec des concentrations plus élevées en début d'événement. Ce constat est notamment observé pour la plupart des ETM particulaires dont les concentrations suivent les variations de concentrations en MES. Parmi les éléments les plus abondants lors de cet épisode, des ETM caractéristiques de l'activité automobile (e.g. Cu et Zn) sont retrouvés. Cependant, les concentrations en ETM n'ont pas tous la même évolution temporelle. Dans le détail, trois comportements très contrastés ont été observés : i) une diminution des concentrations dissoutes au cours de l'évènement puis une stabilisation pour Co, Sr, Ni, As, Mo, Sb, Ba, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu, suggérant un apport précoce, un effet de dilution par les eaux de pluie et/ou un changement de sources (nappes versus eaux de surface) ; ii) une diminution des concentrations totales au cours de l'évènement avec les teneurs en MES pour V, Ni, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sn, Ba, Pb, Th, U, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu ; et iii) une augmentation des concentrations puis leur stabilisation pour Cr_d, Cu_d, Zn_d, Ag_d, Cd_d, Sn_d, Cr_t, Co_t, Cu_t, Ag_t, Sb_t, La_t et Ce_t, en liaison avec des apports anthropiques par des sources successives, puisque les pics n'ont pas été observés au même moment selon les éléments. Les flux en ETM particulaires du NBH lors de l'évènement pluvieux ont modifié la composition chimique des eaux de la Jalle en aval de ce rejet, conséquents aux forts apports en particules provenant du lessivage routier. **Les variations temporelles des concentrations en ETM dissous et particulaires, au cours de l'évènement orageux de septembre 2016, dans les eaux de ruissellement autoroutières seront détaillées dans le Chapitre 6. De plus, ce chapitre visera à évaluer l'impact des eaux provenant du NBH sur la Jalle.**

Le diagnostic géochimique des différentes sources urbaines, étudiées dans le cadre de ces travaux, témoignent de l'ubiquité naturel de certains ETM comme par exemple Sr, Al, Ba liés à la composition géochimique des eaux potables de la métropole bordelaise ; mais aussi de l'ubiquité de certains ETM (e.g. Cu, Zn) qui présentent une origine anthropique liée à nos activités domestiques (e.g. alimentation, canalisation). Un dernier groupe d'éléments apparaît comme étant des traceurs spécifiques d'une source, voire d'un usage au sein de cette source (e.g. Gd comme agent de contraste). Les Fig. 4-40 et Fig. 4-41 présentent les concentrations en ETM dissous pour les différentes sources et

à l'exutoire de la Jalle. Cette représentation graphique des données statistiques permet de visualiser les concentrations en ETM d'une source par rapport à celles du milieu naturel de la Jalle, et ainsi de déterminer si cette source présente un potentiel pouvoir de contamination pour le milieu naturel. Des teneurs équivalentes en V, As, Sr, Mo, Ba Th, U et Al sont observées entre les différentes sources et le milieu naturel. Le CHU-Pellegrin présente des concentrations en Cr, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pb, Fe et Gd supérieures par rapport à la Jalle. Les concentrations en Co, Ni, Ag, Cd, Sn, Fe et Gd du rejet de la STEU de Cantinolle sont supérieures par rapport au milieu naturel. Enfin, le NBH témoigne de teneurs en Co, Cu, Zn, Sn, Sb, Pb et REE (sauf Gd) plus importantes par rapport à la Jalle.

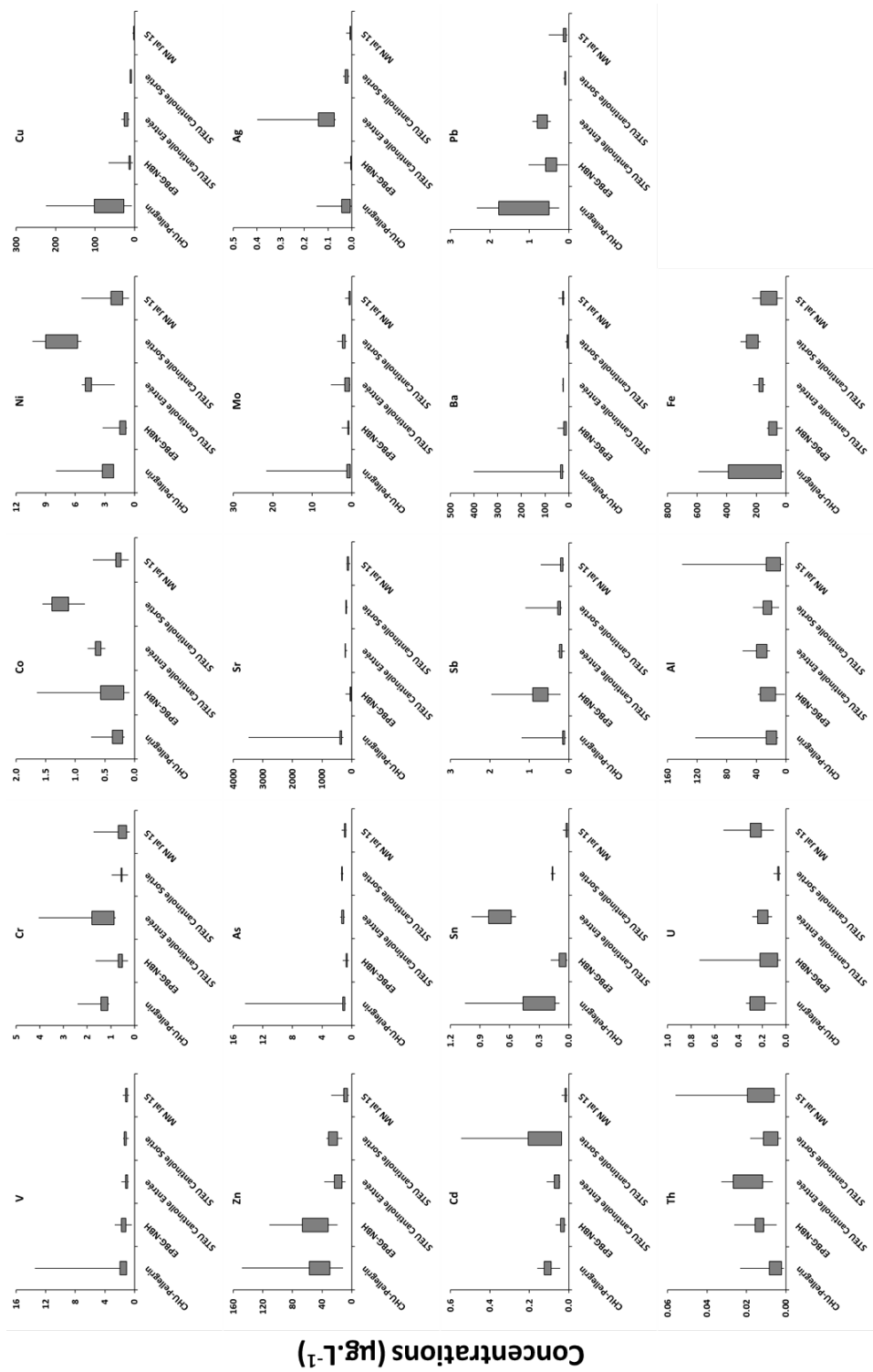


Fig. 4-40 : Boîte à moustaches des concentrations en ETM dissous pour les différents rejets des sources urbaines et à l'exutoire de la Jalle.

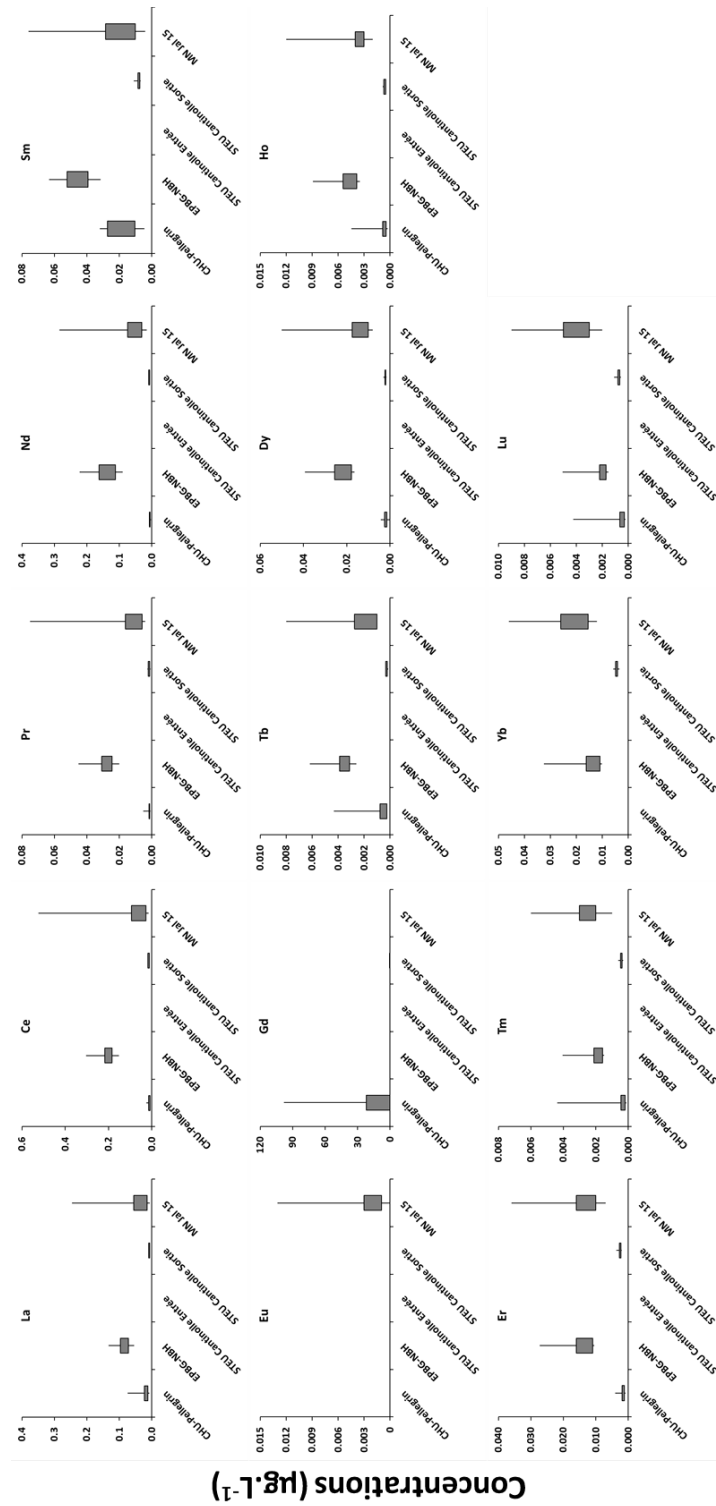


Fig. 4-41 : Boîte à moustaches des concentrations en REE dissoutes pour les différents rejets des sources urbaines et à l'exutoire de la Jalle.

L'étude des concentrations en ETM le long du continuum de la Jalle permet de mettre en évidence : i) une disparité spatiale entre l'amont et l'aval du bassin versant (amont/aval des rejets anthropiques) ; et ii) une disparité temporelle liée aux conditions météorologiques (temps sec/temps humide). La composition géochimique des eaux de la Jalle semble donc influencée par trois pôles géochimiques distincts :

- Influence du bassin versant amont ; des ETM présentent un gradient de décroissance de l'amont vers l'aval suggérant que la source principale semble venir du bruit de fond géochimique des têtes du bassin (e.g. Al, Fe et REE). Cette signature géochimique est particulièrement visible par temps humide alors que par temps sec cette dernière est moindre. Au cours d'un temps sec, les eaux de nappes issues de formations calcaires soutiennent les débits hydriques de la Jalle, ce qui a pour conséquence de modifier la composition géochimique de la Jalle (e.g. Sr) ;
- Influence du rejet de la STEU ; des ETM dont les concentrations augmentent significativement après le rejet de la STEU (e.g. Ag, Sn, Sb, Mo, Cu, Ni et Gd). La tendance est moins visible par temps humide probablement en lien avec un effet de dilution ;
- Influence du NBH ; des ETM montrent une augmentation des concentrations après l'exutoire du collecteur rocade (e.g. Zn, Cu, Sb), et ce, particulièrement par temps humide avec une contribution significative pour la phase particulaire.

Le Chapitre 7 traitera plus précisément la dynamique spatiale et temporelle des ETM classiques et émergents, pour les phases dissoutes et particulaires, dans la Jalle ; rivière urbaine qui est sous l'influence des deux rejets anthropiques précédents.

Quatrième Partie : Discussion

Chapitre 5.

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

Chapitre 6.

Impacts of highway runoff on metal contamination including Rare Earth Elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France)

Chapitre 7.

Sources and dynamics of trace metals in an urban river under geogenic and anthropogenic influences: the Jalle River (Bordeaux Metropole, France)

Chapitre 5. 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

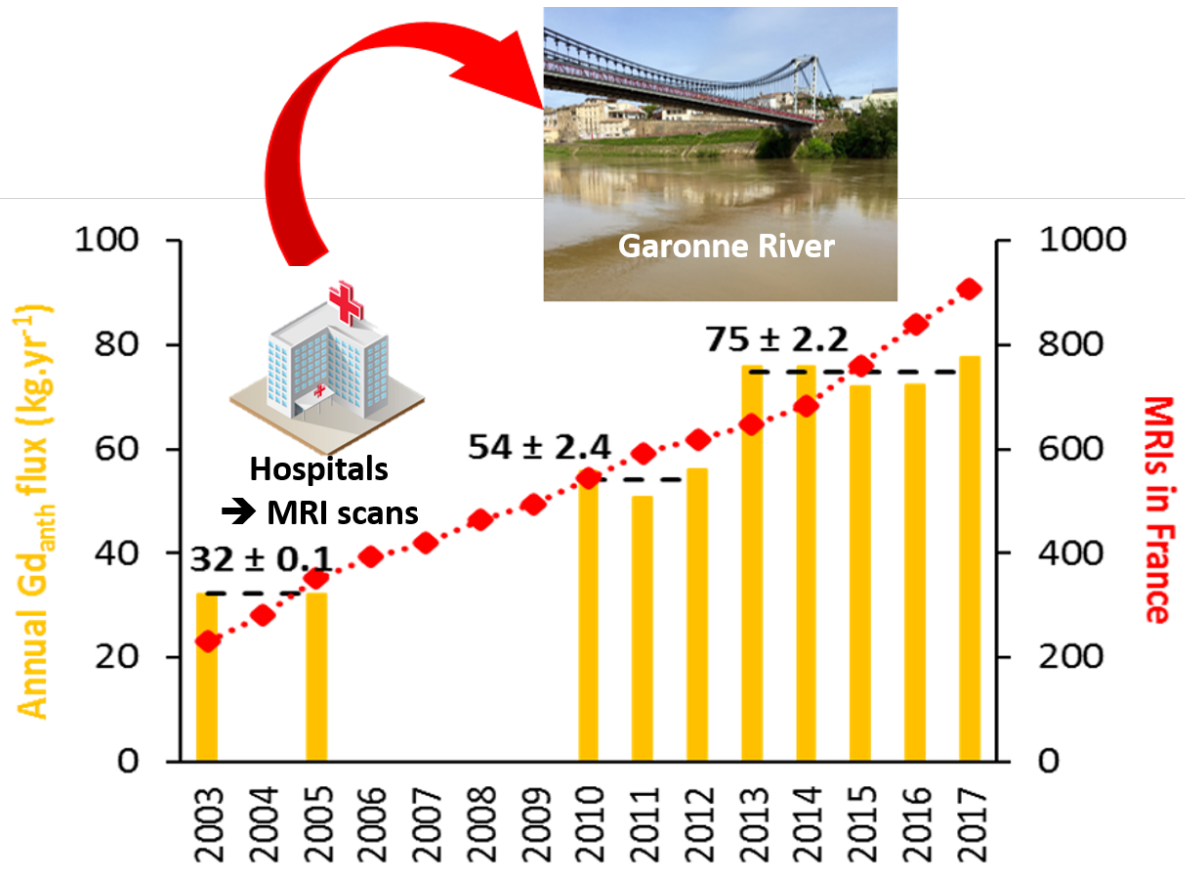
Antoine Lerat-Hardy^a, Alexandra Coynel^a, Lionel Dutruch^a, Clément Pereto^a, Cécile Bossy^a, Teba Gil-Diaz^a, Marion-Justine Capdeville^b, Gérard Blanc^a, Jörg Schäfer^a

^a Université de Bordeaux - UMR CNRS 5805 EPOC, Allée Geoffroy Saint Hilaire Bât NB18 - CS 50023, 33615 Pessac Cedex, France

^b SUEZ – Le LyRE, Domaine du Haut-Carré, Bâtiment C4, 43 rue Pierre Noailles, 33405 Talence Cedex, France

Article publié dans « Science of the Total Environment » 656 (2019) 409-420

Graphical Abstract



Abstract

New and rapidly developing technologies imply the emission of emerging potentially toxic contaminants such as Rare Earth Elements (REEs). Yet, the lithology-derived quantities and anthropogenic contributions, especially from urban areas, to annual REE fluxes into fluvial-estuarine systems remain widely unknown.

The Garonne River drains water from ~20% of the French land surface hosting about 5,200,000 inhabitants and two large cities. Based on long-term monitoring (2003 – 2017) of water discharges and dissolved REEs concentrations at the outlet of the Garonne Watershed upstream from Bordeaux, this study aims at assessing REE anomalies and evaluating temporal evolution of annual dissolved REE fluxes into the Gironde Estuary. Additionally, potential urban sources (e.g. domestic, medical) in the urban area of Bordeaux (1,190,000 inhab.) were analyzed to evaluate respective signatures and contributions. Gadolinium (Gd) showed clear anomalies in all samples, with annual average anthropogenic concentrations ranging from 1.8 to 7.2 ng·L⁻¹ (0.011 to 0.046 nmol·L⁻¹) in the Garonne River. If variations in annual Gd fluxes depend on hydrology, anthropogenic Gd fluxes have shown an overall increasing trend from 32 kg·year⁻¹ (204 mol·year⁻¹) in 2003 to 75 kg·year⁻¹ (475 mol·year⁻¹) in 2017.

Sewer waters from the third largest hospital complex of France, the hospital group Pellegrin, contributed 25% to the incoming daily Gd flux into Bordeaux major Waste Water Treatment Plant (WWTP), owed to Gd use as contrast agent for Magnetic Resonance Imaging (MRI). Due to weak removal efficiency in the WWTP, the Bordeaux Metropole significantly contributes (>27 kg·year⁻¹; 172 mol·year⁻¹) to Gd fluxes in the Gironde Estuary. The temporal evolution of anthropogenic Gd fluxes in the Garonne River may be related with the growing regional population and the increasing number of MRI instruments, highlighting the importance of new high-tech applications in urban areas on contaminant fluxes and their potential harmful effects in fluvial-estuarine systems in the future.

Keywords:

REEs; Anthropogenic Gd flux; Garonne/Gironde Estuary; Bordeaux; Hospital; MRI

5.1 Introduction

Estuaries are important dynamic interfaces linking the continents to the oceans via the transfer of materials from processes of chemical weathering, mechanical soil erosion and products of biological and anthropogenic activities (e.g. Nriagu, 1989; Hochella Jr et al., 1999). They are very specific habitats providing many ecosystem services (Costanza et al., 1997), but they also belong to the world's most threatened ecosystems, being exposed to all the contaminants drained from the watershed (e.g. Meybeck et al., 2007; Horowitz, 2009).

The increase in the global population, together with growing urbanization and the increasing number of cities with >1,000,000 inhabitants (most of them in coastal zones), is leading to rising demand for metals and their use on a global scale. Not only are the classic metals being increasingly used (and therefore extracted), but the advent of new technologies and nano-technologies is also leading to an increase in the number of different metals exploited: from around ten metals used in the 1980s, humankind had expanded the range of metals it uses to over fifty by the 2000s, including the Rare Earth Elements (REEs) (Hocquard, 2011). REEs are a group of metals that encompasses the lanthanides (a series of 15 elements), scandium (Sc) and yttrium (Y) (IUPAC, 1971). With demand growing by ~6% a year (Bru et al., 2015), they have been the subject of intense speculation over the last ten years as they are essential for the transition to a low-carbon economy (electric cars, photovoltaic panels, wind turbines, etc.) and in the new technology industries (e.g. batteries, computers, smartphones, permanent magnets, etc.). REEs have become indispensable to our new ecological, digital society and are now considered as “Technology Critical Elements” (TCEs) by several scientific organizations (e.g. Action TD1407 NOTICE from the European COST network; Cobelo-García et al., 2015) and governments. With the rising use of advanced technologies, the mining and use of REEs will probably lead to profound alterations in their natural distribution at global level. Several as yet isolated studies have shown concentrations increasing recently in different environmental compartments (e.g. soils, sediments), revealing a phenomenon of dispersion and an increased presence in the environment as well as transfer to living organisms (e.g. algae, bivalves, etc.) (Kulaksız and Bau, 2011a; Strady et al., 2015; Weltje et al., 2002). Based on different species (bacteria, algae, crustaceans, rotifer, and cnidarians), González et al. (2015) concluded that the sensitivity to REEs toxicity is dependent on organisms and the toxicity of REEs seems to increase with the increasing atomic number.

The release into the environment of conventional metals is controlled from a regulatory point of view (e.g. European Water Framework Directive, Registration Evaluation Authorization and Restriction of Chemicals), but there have been few studies to quantify the fluxes of REEs and other

TCEs carried by rivers into estuaries. However, forecasts of the use of REEs suggest that it is likely that more and more of them will be released, in particular in large cities, which could lead to new contamination for hydrosystems. It is therefore important to quantify the fluxes exported by hydrosystems, to evaluate the natural and anthropogenic contributions, to identify the sources and to forecast the scenarios of their progression in order to draw up management plans aimed at limiting their impact on the fragile coastal zones.

The fluvial-estuarine system of the Garonne/Gironde (SW France) is the largest on the European Atlantic seaboard. It is of major ecological importance for many migratory, but also sedentary species (Durrieu et al., 2005). The Garonne Watershed is already known for its multimetal pollution (Cd, Zn, Pb), which has led to the waters of the Gironde Estuary being downgraded and oyster farming being completely banned in the estuary. Two large cities located in the watershed (Toulouse upstream and Bordeaux downstream) may be contributing to REE fluxes into the Gironde Estuary. As the REEs released by anthropogenic activities are usually in a more soluble and bioavailable form than naturally occurring REEs (e.g. Merschel and Bau, 2015; Perrat et al., 2017), the present work focuses on characterizing their dissolved concentrations, patterns and fluxes.

The first objective of this study was to quantify and evaluate the temporal variability of the fluxes of dissolved REE transported by the Garonne River upstream of Bordeaux over the period from 2003 to 2017. In addition, specific sampling campaigns were conducted in the Bordeaux conurbation to characterize REE signatures in urban river water and hospital wastewater and to quantify the fluxes released by the main WWTP in order to (i) locate the sources discharging REEs that show anomalies and (ii) evaluate their influence over the medium and long term. The measurements obtained at the Garonne River outlet were then combined with those from the Bordeaux conurbation to establish for the first time the REE fluxes at the watershed-ocean interface.

5.2 Materials and Methods

5.2.1 Presentation of the study sites and the sampling strategy

The Garonne River is the main tributary flowing into the Gironde Estuary and its watershed covers 57,000 km² (Fig. 5-1). The average annual discharge of the Garonne River at the most downstream gauging station is 597 m³·s⁻¹ (1913–2018; French Ministry for Ecology, Sustainable Development and Energy's Banque Hydro platform). The daily discharges over the period 1913–2018 show substantial temporal variability (20–5000 m³·s⁻¹). The population living in the drainage basin is 5,200,000. There are several urban areas in the Garonne Watershed (Fig. 5-1), including Toulouse (approximately 1,330,000 inhabitants) and Bordeaux (approximately 1,190,000 inhabitants), with both cities experiencing strong demographic growth (INSEE, 2017).

The permanent observation station at La Réole, situated ~60 km upstream of Bordeaux, at the upstream limit of tidal influence, was used to provide a measurement integrating all the fluxes from the Garonne Watershed (Fig. 5-1). The La Réole station has been the subject of regular hydrogeochemical monitoring to assess the metal pollution status of the Garonne River for several decades. This observation network has already allowed the long-term evolution of the regulated (Audry et al., 2004a; Dabrin et al., 2009; Masson et al., 2006; Schäfer et al., 2002) or emerging (Ag (Lanceleur et al., 2011), Sb (Gil-Díaz et al., 2018)) metals to be described. For this study, monthly samples were taken manually from the Garonne River in La Réole between 2010 and 2017. Further analyses were also performed on samples collected on previous projects (Coynel et al., 2007), taken monthly and stored in the laboratory in 2003 and 2005 in order to get a longer-term vision of changes in the fluxes. The discharge from Toulouse is integrated into the fluxes estimated in La Réole, whereas Bordeaux is located downstream of La Réole, on the fluvial part of the Gironde Estuary. The Bordeaux urban area consists of 28 municipalities and extends over an area of 580 km². It is drained by a number of peri-urban rivers, including the Peugue River, which extends over a length of 15 km and is covered by urban constructions in its downstream part (Fig. 5-1). The Peugue River is integrated with the sewerage system in a combined system which receives stormwater runoff and the wastewater of a part of the city of Bordeaux, including that of the CHU-Pellegrin University Hospital, but also CHU-St. André and other hospitals. Bordeaux University Hospital (CHU) is the third largest in France; CHU-Pellegrin is the main part of it, which receives 6000 patients a day and accommodates 1500 patients at night. Before being discharged into the Gironde Estuary, the waters of the Peugue River (mixture of river water, rainwater and wastewater) are treated by the Louis Fargue WWTP (Fig. 5-1). The Louis Fargue WWTP is the largest in Bordeaux (470,000 population equivalents): it treats approximately 115,000m³ of wastewater per day.

A spatial sampling campaign was carried out along the Peugue River continuum, including the outlet pipes of the different departments of the CHU-Pellegrin Bordeaux University Hospital discharging effluent into the Peugue River and at the Louis Fargue WWTP in June 2015. This campaign was conducted during a dry period, which explains why the discharge at the Louis Fargue WWTP was so low (83,000 m³ per day). During the campaign, cumulative samples were taken over the course of the day with the volume of the sample depending on the discharge. A second, high frequency campaign (1 sample per hour) was conducted over a 24-hour period in September 2016 at the outlet of the main building at CHU-Pellegrin (CHU 7; Fig. 5-1). Finally, a third campaign consisted of determining the REE concentrations in samples taken at the outlet of the Louis Fargue WWTP under different conditions in 2013 (Deycard et al., 2014) and in 2015. All the samples were taken using ISCO® 3700 auto-samplers. The discharges were logged using Van Esen® TD-Diver submersible data loggers.

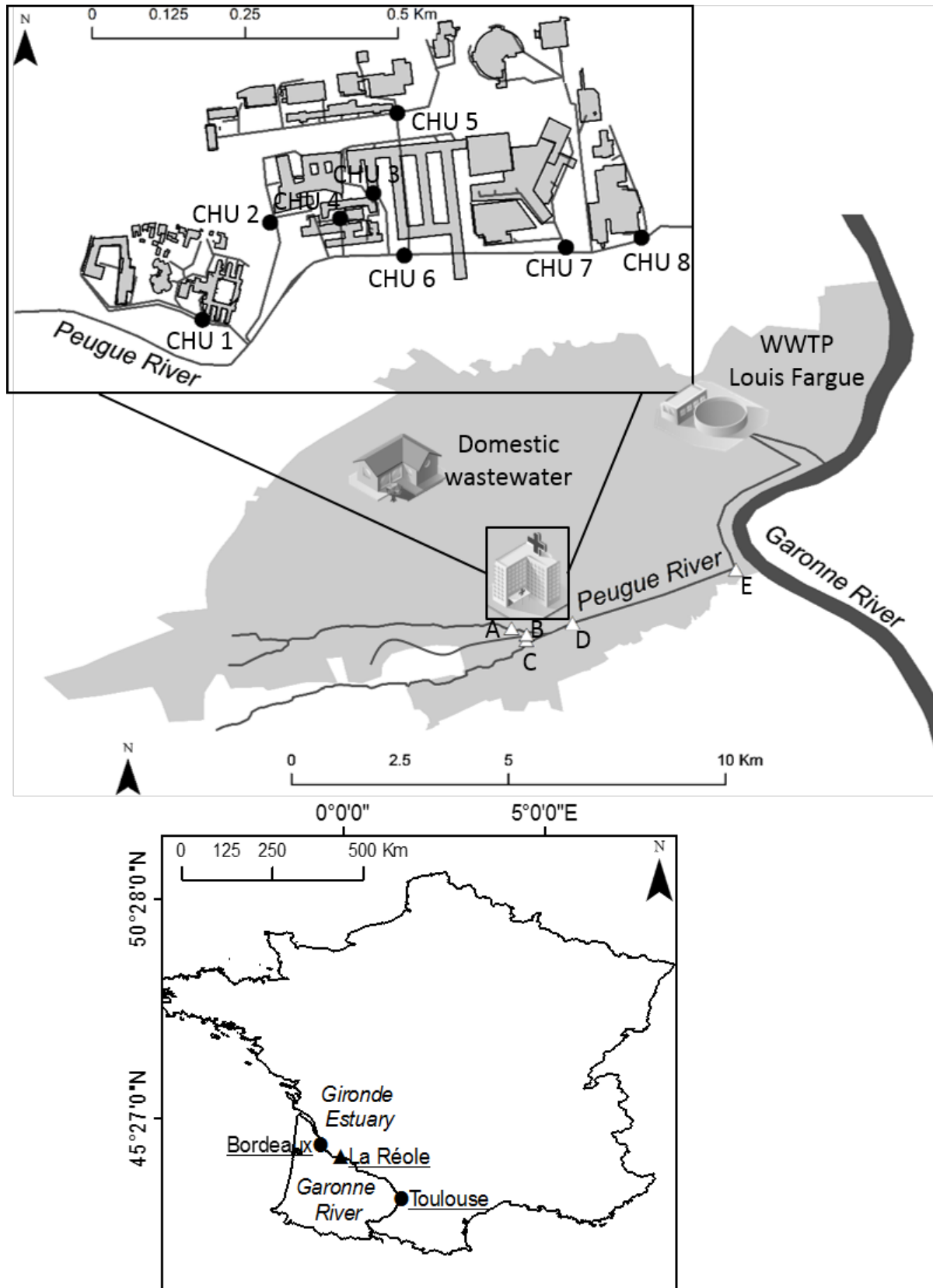


Fig. 5-1: Location of the large cities in the Garonne Watershed (black circles) and the La Réole site (black triangle), sampling sites in Bordeaux conurbation (white triangles) for the Peugeot River, CHU-Pellegrin (black circles) and Louis Fargue WWTP.

5.2.2 Treatment and analysis of the samples

The samples were filtered (Sartorius-Minisart®, porosity of <0.2 µm) and stored in polypropylene bottles (decontaminated beforehand with nitric acid (HNO₃) (Gil-Díaz et al., 2018)). The filtrates were acidified with ultra-pure HNO₃ (J.T. Baker, 14 M) and stored at 4 °C in the dark pending analysis. The samples were analyzed using a Triple-Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Thermo Scientific® iCAP TQ – ICP-MS). For each element, a calibration line was obtained using known standard solutions. Quality control involved measuring a certified reference water (SLRS-6) for which the REE concentrations are known. The accuracy and precision of the analyses are shown in Tab. 5-1.

Tab. 5-1 : Quality control using the SLRS-6 certified reference material (Yeghicheyan et al., 2017).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
CRM	Certified values (ng.L ⁻¹)	207± 12.8	252± 59.7	49.1± 7.20	192± 46.4	33.7± 4.40	26.7± 4.40	3.40± 0.600	19.1± 2.00	3.70± 0.400	10.9± 1.20	1.50± 0.500	10.1± 1.60	1.70± 0.400
	Measured values (ng.L ⁻¹)	224± 4.60	276± 2.75	56.4± 1.07	197± 3.55	33.6± 2.77	25.2± 0.741	3.21± 0.115	17.9± 0.650	3.77± 0.210	10.4± 0.427	1.49± 0.085	9.65± 0.343	1.66± 0.109

With the aim of eliminating interference, single-element solutions were analyzed for each potential interferent, in order to correct each sample according to the following equation:

$$\%Correction X = \frac{(Interference\ cps)_{Sample}}{(Interference\ cps)_{Monoelementary}} \times \frac{(X\ cps)_{Monoelementary}}{(X\ cps)_{Sample}}$$

The minimum, maximum and mean corrections applied for the REEs are: lanthanum-La (2.3% - 25% - 7.8%), cerium-Ce (0.2% - 15% - 3.6%), praseodymium-Pr (0.2% - 18% - 2.4%), neodymium-Nd (0.2% - 11% - 2.3%), samarium-Sm (0.1% - 8% - 2.3%), gadolinium-Gd (0.0% - 4.8% - 2.0%), terbium-Tb (0.9% - 10% - 3.6%), dysprosium-Dy (0.2% - 16% - 1.8%), holmium-Ho (0.8% - 7.5% - 2.8%), erbium-Er (0.1% - 9.6% - 1.8%), thulium-Tm (0.1% - 17% - 1.6%) and lutetium-Lu (0.1% - 12% - 1.9%).

Triple Quadripole (TQ) mode, with dioxygen as the reagent gas (O₂), was preferred so as to eliminate as many interferences as possible before the corrections by means of the single-element solutions. However, depending on the matrix of the samples, TQ-O₂ has not always allowed for quantification of europium (Eu; for the Garonne River and Bordeaux samples) and ytterbium (Yb; for the Bordeaux samples), as these elements do not oxidise easily. As a result, as the interferences cannot be eliminated or reduced, the concentrations for these two elements have not been determined for the Peugue and/or the Garonne Rivers.

5.2.3 Estimation of the REE fluxes

The water discharges for the Garonne River were obtained from the French Ministry for Ecology, Sustainable Development and Energy's Banque Hydro platform. The uncertainty regarding the liquid fluxes at the La Réole station corresponds to an error made in the calculation of the average daily discharge. This uncertainty is generally evaluated at 5% of the relative value for the interpolated part of the rating curve. Earlier studies carried out on large plain basins have shown that the concentrations of dissolved metals do not exceed one order of magnitude. Consequently, a relatively satisfactory assessment of the flux of dissolved REEs can be obtained with 15 analyses a year (Audry et al., 2004a), depending on hydrological conditions. In addition to this minimum frequency, daily samples were analyzed during flood events. The annual REE fluxes were calculated based on average discharge weighted concentrations according to the following equation:

$$\text{Annual REE flux} = \left(\frac{\sum ([REE]_i \times Q_i)}{\sum Q_i} \right) \times Q_{yr} \times T$$

where: $[REE]_i$ are the REE concentrations on sampling days; Q_i the corresponding daily discharges; Q_{yr} the annual discharges, and T is the temporal conversion factor.

5.3 Results

5.3.1 Analyses of the discharges and REE concentration and fluxes in the Garonne River

The sampling campaigns during this study cover a wide range of daily discharges (56–4740 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) and contrasting hydrological years. The annual discharges below 400 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (in 2005, 2011 and 2017) correspond to dry years, and the annual discharges over 630 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (in 2013 and 2014), were typical of wetter years. During our study, the major flood events in the Garonne Watershed took place mainly in winter; however, secondary flooding has occurred during the spring thaw, except in 2005 when the discharges remained very low all through the year.

The concentrations of dissolved REEs varied by a factor of 3 (Lu and Yb) to 10 (Sm) showing strong seasonal variation and significant correlations with river discharges for most of the REEs (i.e. $r > 0.58$ for La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er) and lower ones ($0.24 < r < 0.50$) for Tm, Sm, Yb and Lu. Gadolinium is the only REE that did not show any correlation with the discharge ($r = -0.08$). The annual discharge-weighted REE concentrations are shown in Table 2, accompanied by the annual water discharges for the Garonne River. Based on these two variables, estimated dissolved REE fluxes varied, for 2017, between 5 $\text{kg}\cdot\text{year}^{-1}$ (29.6 $\text{mol}\cdot\text{year}^{-1}$) for Tm and 397 $\text{kg}\cdot\text{year}^{-1}$ (2830 $\text{mol}\cdot\text{year}^{-1}$) for Ce showing annual variations of different magnitudes according to the elements.

In order to smoothen out the effect of their natural abundance, the REE concentrations in the collected samples are commonly normalized by those in a reference geological material such as NASC

(North American Shale Composite). Very recently, Bau et al. (2018) recommended the use of a European Shale (EUS) to normalize water and sediment samples from Europe. The difference between the NASC and EUS is small. However, EUS was used for normalization in this study, because it is more accurate for Ho and Pr (naturally slightly higher in European samples). Fig. 5-2 shows the average spectra obtained at La Réole between 2003 and 2017 using this new reference material. The spectra highlight a tendency towards a slight enrichment in heavy REEs (HREE) and three anomalies: negative anomalies for Ce and positive anomalies for Sm and Gd.

Chapitre 5. 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

Tab. 5-2 : Summary of the database (water discharge, concentration, flux).

		Year	Qa (m ³ .s ⁻¹)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gdanth		
La Réole Garonne River	2003		Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	28.2	47.1	8.42	32.8	8.11	7.88	1.04	6.55	1.27	3.91	0.551	3.72	0.562	1.78		
		544	Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	7.21 - 47.1	11.8 - 83.9	2.15 - 14.0	9.71 - 54.1	2.46 - 13.9	3.61 - 12.9	0.371 - 1.77	2.81 - 10.9	0.620 - 2.09	2.06 - 6.16	0.307 - 0.856	1.66 - 5.72	0.349 - 0.870	0.986 - 3.61		
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ²)	8488	14174	2534	9867	2441	2372	312	1972	383	1178	166	1120	169	535		
	2005		Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	18.1	28.9	4.89	18.7	4.43	6.61	0.628	4.09	0.837	2.84	0.396	2.95	0.494	2.94		
		347	Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	11.9 - 34.1	19.1 - 70.8	3.46 - 9.80	14.0 - 34.5	3.38 - 7.63	4.73 - 11.6	0.457 - 1.02	3.04 - 7.11	0.613 - 1.50	2.03 - 4.81	0.270 - 0.655	1.90 - 5.64	0.324 - 0.814	1.66 - 5.96		
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ²)	3473	5552	940	3598	850	1268	121	785	161	546	76	567	95	565		
	2010		Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	21.1	34.9	5.71	21.8	5.33	8.14	0.758	4.49	0.97	2.96	0.49	3.01	0.578	3.75		
		471	Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	12.7 - 31.0	23.3 - 51.6	3.37 - 8.22	13.2 - 32.1	3.19 - 7.94	5.48 - 11.7	0.478 - 1.06	3.14 - 6.37	0.695 - 1.28	1.97 - 3.99	0.336 - 0.698	2.19 - 3.80	0.363 - 0.751	1.12 - 8.54		
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ²)	5490	9090	1489	5677	1389	2122	197	1171	253	772	128	784	151	977		
	2011		Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	28.6	50.8	7.77	29.8	7.29	10.9	0.97	5.88	1.23	3.62	0.574	3.86	0.627	5.18		
		311	Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	11.8 - 51.3	20.2 - 95.7	3.30 - 13.3	12.7 - 52.5	3.24 - 13.0	6.46 - 17.1	0.503 - 1.55	3.56 - 9.46	0.699 - 1.88	2.25 - 5.21	0.319 - 0.787	2.09 - 5.38	0.470 - 0.884	2.64 - 14.3		
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ²)	4926	8738	1337	5123	1254	1870	167	1012	211	623	99	665	108	891		
	2012		Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	22.5	37.4	6.34	24	5.59	9.35	0.797	4.97	1.05	3.09	0.487	3.08	0.55	4.69		
		378	Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	11.5 - 36.3	17.8 - 65.3	3.08 - 9.56	12.3 - 34.0	3.07 - 7.65	7.80 - 15.7	0.462 - 1.02	3.11 - 6.22	0.713 - 1.32	2.22 - 3.92	0.375 - 0.610	2.31 - 4.20	0.479 - 0.667	3.06 - 12.8		
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ²)	4702	7818	1325	5023	1170	1954	167	1039	219	647	102	644	115	981		

Chapitre 5. 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

		Year	Qa (m ³ .s ⁻¹)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gdanth
La Réole Garonne River	2013	748	Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	28.7	47.4	8.21	31.8	7.88	9.57	1.09	6.59	1.39	4.07	0.582	3.87	0.688	3.21
			Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	9.21 - 43.4	14.3 - 71.6	2.54 - 12.8	9.17 - 51.1	2.50 - 12.3	5.92 - 14.5	0.452 - 1.81	2.77 - 10.6	0.636 - 2.13	2.07 - 6.22	0.331 - 0.832	1.98 - 5.19	0.449 - 0.966	2.26 - 9.05
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ²)	11891	19631	3396	13150	3261	3961	453	2729	574	1683	241	1600	285	1330
	2014	634	Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	34	55.4	9.76	37.8	12.4	11.3	1.29	8.12	1.66	4.75	0.735	4.48	0.771	3.79
			Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	11.1 - 51.1	17.2 - 85.0	3.22 - 14.4	11.5 - 57.1	2.74 - 19.8	5.83 - 18.1	0.566 - 1.83	3.28 - 11.6	0.688 - 2.32	2.21 - 6.52	0.330 - 0.983	2.33 - 5.99	0.462 - 0.953	2.45 - 13.9
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ²)	11937	19423	3422	13266	4341	3967	454	2847	582	1667	258	1570	270	1329
	2015	440	Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	28.6	47.9	8.43	32.4	11.2	11.7	1.12	6.87	1.42	4.14	0.599	3.71	0.688	5.18
			Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	7.98 - 53.0	14.8 - 89.0	2.25 - 15.9	8.04 - 59.9	3.57 - 22.5	6.64 - 17.2	0.245 - 2.01	1.49 - 12.0	0.404 - 2.36	1.26 - 6.61	0.252 - 0.934	1.66 - 5.70	0.332 - 0.950	2.87 - 13.4
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ²)	6967	11672	2052	7899	2732	2848	274	1672	345	1007	146	902	167	1260
	2016	489	Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	21.1	34.1	5.87	22.4	8.07	9.2	0.779	4.56	0.988	3.09	0.476	3.28	0.567	4.69
			Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	11.1 - 25.5	19.0 - 42.7	3.14 - 7.61	12.0 - 28.4	3.23 - 11.3	7.00 - 16.1	0.398 - 1.13	3.07 - 5.75	0.689 - 1.25	2.24 - 3.85	0.333 - 0.667	2.61 - 3.84	0.395 - 0.777	1.35 - 13.8
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ²)	5696	9215	1589	6056	2183	2490	211	1233	267	836	129	887	154	1268
	2017	340	Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	22.6	37	6.22	25.3	10.6	12.1	0.825	4.89	1.04	3.07	0.468	3.26	0.573	7.24
			Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	9.98 - 38.3	13.8 - 55.5	2.55 - 10.1	14.9 - 43.0	3.67 - 24.8	7.92 - 20.0	0.364 - 1.27	3.17 - 7.19	0.629 - 1.54	2.32 - 4.17	0.346 - 0.751	2.09 - 4.95	0.424 - 0.891	3.46 - 16.8
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ²)	4242	6967	1170	4768	1985	2272	155	921	197	577	88	614	108	1362

Chapitre 5. 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

	Site	Q (m ³ .d ⁻¹)	Concentration (ng.L ⁻¹)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gdanth
Bordeaux Peugue River	A	181	Upstream	23.1	21.8	2.46	11.2	29.8	55.8	0.336	1.98	0.696	2.91	0.581	/	1.20	53.8
	B	6882	Upstream	18.9	21.4	3.02	14.6	19.6	518	0.689	6.68	2.52	10.6	1.86	/	3.06	514
	C	9816	Upstream	22.5	35.2	4.71	21.8	21.7	253	0.965	6.52	2.18	9.15	2.08	/	4.64	248
	D	20062	Downstream	17.6	25.6	3.32	17.3	28.5	999	0.873	6.32	1.96	8.83	1.80	/	3.75	994
	E	63187	Downstream	16.9	23.1	2.79	13.9	28.5	695	0.707	4.48	1.60	6.22	1.29	/	2.54	691
	WWTP Louis Fargue	82451	Downstream	19.8	16.7	1.88	9.59	29.2	492	0.384	3.52	1.15	4.62	0.952	/	1.71	490
			Specific flux (ng.yr ⁻¹ .m ⁻²)	9545	8079	910	4630	14108	237618	185	1700	553	2230	459	/	827	236565
Bordeaux	Tap Water	748	Weighted concentration (ng.L ⁻¹)	2.5	1.6	0.7	3.7	1.3	1.0	0.2	1.4	0.4	1.6	0.3	/	0.5	/
			Min - Max concentrations (ng.L ⁻¹)	1.24 - 6.31	1.51 - 2.18	0.143 - 1.89	0.761 - 9.28	0.558 - 2.62	0.239 - 2.36	0.043 - 0.43	0.209 - 3.49	0.053 - 1.08	0.116 - 3.83	0.021 - 0.85	/	0.038 - 1.33	/
Bordeaux CHU-Pellegrin sites	CHU 1	3.56	Administration; Childhood cancer; Nosocomial infection and HIV	13.8	15.5	1.79	9.00	4.53	22841	0.25	1.67	0.407	1.06	0.198	/	0.321	22840
	CHU 2	12	Plastic surgery; Dental and facial surgery; Serious burns and ENT	14.5	8.15	1.37	2.50	29.5	98000	1.02	0.225	0.846	1.21	0.693	/	1.07	97995
	CHU 3	16.5	Administration and Ophthalmology	8.47	6.61	0.808	4.27	32.0	69.3	0.276	1.81	0.479	1.60	0.254	/	0.274	67.8
	CHU 4	33.8	Neurology	16.8	24.2	5.29	5.69	18.5	21485	4.32	3.94	4.47	3.97	4.37	/	4.22	21464
	CHU 5	242	General services	73.9	7.22	0.926	4.39	11.6	45.1	0.212	0.972	0.288	0.875	0.114	/	0.202	43.9
	CHU 6	389	University of Bordeaux	34.2	14.3	1.53	6.82	6.63	64.5	0.256	1.50	0.444	1.49	0.165	/	0.318	63.0
	CHU 7	875	Emergency; Medical imaging and Medical laboratory	19.3	15.1	1.57	5.93	18.1	9348	0.264	2.10	0.478	1.38	0.216	/	0.316	9347
	CHU 8	34.2	Maternity	7.86	8.16	1.38	8.13	26.6	2431	0.679	4.30	0.926	2.98	0.385	/	0.512	2427
	Ratio Specific flux WWTP Louis Fargue / Median Specific flux La Réole	/	/	2	1	1	1	7	102	1	1	2	3	4	/	5	211

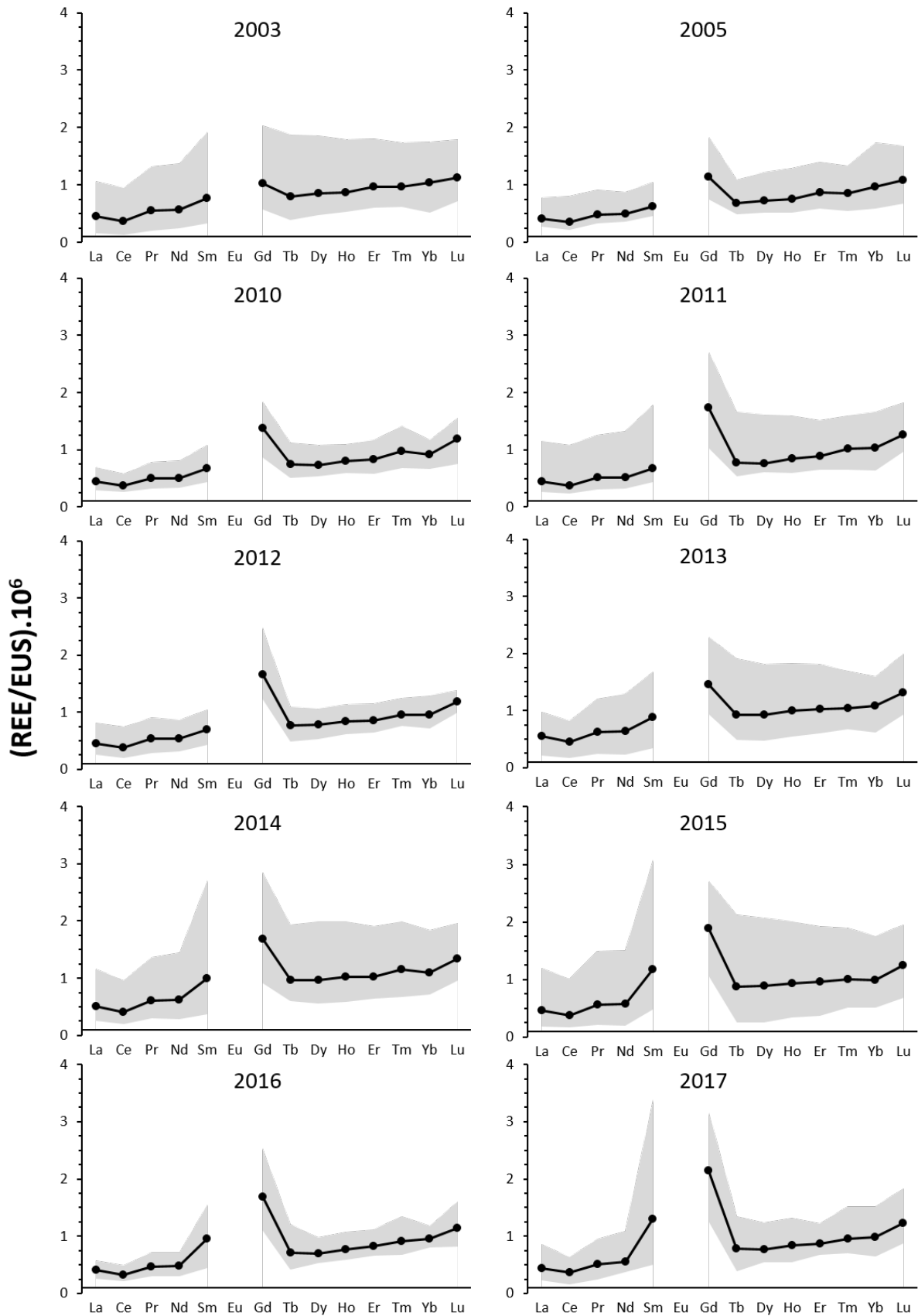


Fig. 5-2: EUS-Normalized concentration spectra for the years 2003, 2005 and 2010–2017 in the Garonne River. The average spectrum for each year is represented by the black curve, the shaded zone corresponds to the minimum-maximum interval where all the patterns of the year are considered.

Although normalization by EUS may be debatable due to regional specificities involving differences in the geochemical background, the Sm and Gd anomalies clearly increase over time. These anomalies become significant from 2013 onwards for Sm (Fig. 5-2). Gadolinium (Gd) shows a significant positive anomaly that increased over the period of the study (Fig. 5-2). The concentrations of anthropogenic Gd (Gd_{anthr}) have been calculated from the difference between the Gd concentration measured $[Gd]$ and the ratio of the Gd concentration measures $[Gd]$ to the value of the Gd anomaly (Gd^*); the Gd^* value corresponds to the ratio of the Gd concentration measured and the interpolation of the natural Gd concentration. There is a positive anomaly when the Gd^* value is over 1. The interpolation of the natural Gd concentration is determined from the concentrations of two other REEs, such as Sm and Tb (Elbaz-Poulichet et al., 2002; Rabiet et al., 2005). However, the presence of a Sm anomaly means that the latter is unsuited to our study case. Therefore, Nd has served for the determination of the Gd_{anthr} concentrations using the following equation (Tab. 5-2):

$$Gd_{anthr} = [Gd] - \frac{[Gd]}{Gd^*} = [Gd] - \frac{[Gd]}{\left(\frac{[Gd]}{([Nd] \times 0.2 + [Tb] \times 0.8)} \right)}$$

The mean Gd^* value is 2.51 with a minimum value of 1.15 and a maximum value of 6.83, which suggests strong anomalies. These spectra have made it possible to determine the natural Gd concentrations. Natural Gd concentrations reveal a strong correlation with the discharges ($r = 0.63$), unlike the Gd_{anthr} concentrations.

5.3.2 REE concentrations and fluxes in the Bordeaux conurbation

The concentrations of the REEs along the continuum of the Peugue River as far as the Louis Fargue WWTP, including the different effluent discharges by the department of CHU-Pellegrin Hospital, are shown in Tab. 5-2. The campaign carried out on the section of the Peugue River revealed that (i) the concentrations for a given element remain of the same order of magnitude, except for Gd where there is a ratio of 1 to 18 between the extreme concentrations; (ii) the lowest concentrations were measured in the waters of the WWTP for Ce, Pr, Nd or at site E for La, i.e. downstream; (iii) conversely, for the HREEs, the lowest values occurred in the headwaters of the Peugue Watershed (Site A for HREE and Gd and Site B for Sm); (iv) the REE concentrations decreased along the section between the site D and the WWTP except for La and Sm; (v) the maximum REE concentrations in the Peugue River are comparable to the respective ranges observed in the Garonne River, except for Gd and more moderately for Er, Tm and Lu; (vi) the highest Gd concentration occurred at site D, downstream the inlet of hospital effluents (Tab. 5-2). As for the Garonne River, the REE distribution pattern (Fig. 5-4) served to estimate the Gd_{anthr} concentrations (Tab. 5-2).

Concerning the discharges from CHU-Pellegrin Hospital, the REE concentrations showed considerable disparities between the departments (Tab. 5-2). The comparison of these concentrations with the average levels in Bordeaux tap water (n=18; Tab. 5-2) reveals some notable enrichments showing that no single department groups together all the REE anomalies. In fact, the neurology building effluent showed clear enrichments in Ce, Pr, Tb, Ho, Er, Tm and Lu compared to the effluent from the other hospital departments. The largest anomalies occurred for Gd with a maximum concentration of $98,000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ($623 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) measured in the effluent from the surgical departments (CHU 2), being almost 4 orders of magnitude greater than the concentrations in the Garonne River.

The daily fluxes of the different REEs increased from upstream to downstream along the Peugue River (site A to site E) relative to the increase in the river discharge before stabilizing or falling at the WWTP, except for La and Ce which continued to increase. This diminution/stability occurred in spite of a supplementary inflow of water of ~25%.

The daily fluxes in the hospital effluent were low (<2%) compared to that of the Peugue River, except for Gd, where the flux reached $10 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ ($0.064 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$) for a flux of $40 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ ($0.254 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$) at the WWTP. Although the CHU 2 site has the highest Gd* and Gdanthr values, it is the CHU 7 site that has the highest daily flux of Gdanthr (Fig. 5-5) contributing 80% to the flux emanating from CHU-Pellegrin. The CHU 7 site benefited from hourly monitoring for 24 h in 2016, highlighting a diurnal cycle: the mean Gdanthr hourly flux value for the daytime was $0.23 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ and $0.03 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ($0.001 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$ and $2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$) during the night. The daily fluxes of Gdanthr discharged by the Louis Fargue WWTP over one week were $16 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ ($0.102 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$) on Saturday and Sunday; $44 \pm 1.7 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ ($0.280 \pm 0.011 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$) on Monday, Thursday and Friday; and $82 \pm 8.4 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ ($0.522 \pm 0.053 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$) on Tuesday and Wednesday.

The Louis Fargue WWTP fluxes have been normalized to the WWTP catchment basin area and extrapolated to the annual scale in order to express them in $\text{ng}\cdot\text{year}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. The latter have been compared to the median area-specific annual fluxes of the Garonne Watershed at La Réole. With a ratio <2, the specific fluxes can be considered as similar for La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy and Ho for both sites, whereas Sm, Er, Tm and Lu specific fluxes were clearly higher (3–7 fold) at the WWTP than at La Réole. Finally, the Louis Fargue WWTP showed a specific Gd flux over 100-fold greater than that of La Réole (Tab. 5-2).

5.4 Discussion

The long-term monitoring of the Garonne River water quality has revealed negative and positive anomalies for certain REEs. The Ce negative anomaly, already observed in other systems, has been attributed to the oxidation of Ce(III) into Ce(IV) leading to transfer from the dissolved phase to the

particulate phase via the process of adsorption (Addy, 1979; Bau et al., 1996). Like the other REEs, the use of Sm is becoming increasingly common, virtually ubiquitous even (e.g. permanent magnet industry, nuclear, petrochemical industry) (e.g. Emsley, 2011; Girard et al., 1980; Hajra et al., 2007; Hammond, 2011). Isolated campaigns (unpublished data) have shown Sm anomalies in the two main tributaries of the Garonne River, for the Temple (Lot River) and Port-Sainte-Marie (Upstream Garonne River) sites, a few months apart, suggesting that this observation does not reflect a singular incident at one specific site, but a more general contamination requiring systematic monitoring. In both, the Garonne Watershed and Bordeaux conurbation, the element showing the largest concentration anomalies is Gd.

The annual REE fluxes in the Garonne River strongly depend on annual water discharges. This trend is all the more marked for the REE without anomalies, such as Lu or Yb, for which mean discharge weighted concentrations show a low coefficient of variation (CV). Low CV may reflect homogeneous spatial distribution across the drainage basin and suggest that these elements almost exclusively derive from natural sources. Thus, whatever the origin of the flooding and the changing contribution of the tributaries, the concentration of these elements would seem to remain relatively stable. Normalization of fluxes over the watershed surface allows for comparison of specific fluxes in watersheds of different size and composition. The estimate of such specific fluxes is particularly useful for elements of dominating natural origin and, taking into account hydrological conditions, may serve as a reference enabling the identification and quantification of potential future anomalies, e.g. due to emerging anthropogenic sources.

The annual dissolved Gd fluxes vary between 72 kg·year⁻¹ (458 mol·year⁻¹) in 2005 and 226 kg·year⁻¹ (~1440 mol·year⁻¹) in 2014 with Gdanthr fluxes estimated from Gd anomalies ranging between 32 and 75 kg·year⁻¹ (204 and 475 mol·year⁻¹) (Fig. 5-3). The Gdanthr fluxes tend to increase in steps over the period with mean fluxes of 32 ± 0.1 kg·year⁻¹ (204 ± 0.3 mol·year⁻¹) in 2003–2005, 54 ± 2.3 kg·year⁻¹ (344 ± 15 mol·year⁻¹) between 2010 and 2013 and 75 ± 2.2 kg·year⁻¹ (475 ± 14 mol·year⁻¹) between 2013 and 2017. The anthropogenic contribution to dissolved Gd fluxes is between 22 and 60% with no direct relation to annual discharge, even though smaller anthropogenic contributions during the wettest years suggest that substantial leaching may increase the natural contribution to Gd fluxes. Indeed, the wet years (2003, 2013 and 2014) show a 30% anthropogenic Gd contribution, whereas as hydrologically average years (2010, 2015 and 2016) or dry years (2005, 2011, 2012 and 2017) show an anthropogenic Gd contribution in the order of 50%.

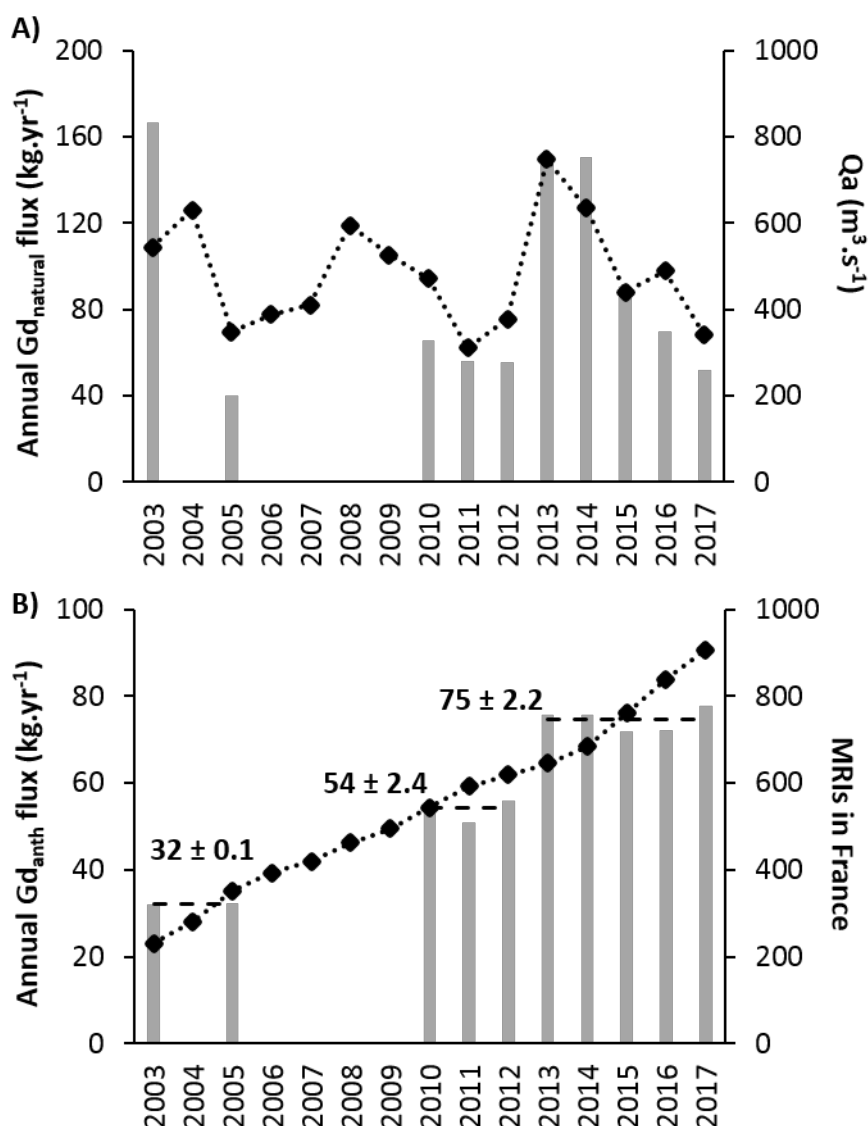


Fig. 5-3: A) Annual natural Gd fluxes (gray histograms) and water discharges (black dots and black diamonds). B) Annual anthropogenic Gd fluxes (gray histograms), mean values of the annual anthropogenic Gd flux for the three periods of time (black dots) and evolution of the number of MRIs in France (black dots and black diamonds).

At the Bordeaux conurbation scale, the mobility of the REEs is influenced by different factors, including pH, temperature, organic matter content, etc. The REE chlorides, nitrates and sulphates are soluble while the carbonates, phosphates and hydroxides are insoluble (Wells and Wells, 2001). These differences in solubility may play a role in the persistence of these compounds in the environment and probably explain the increase (La and Sm) or reduction (all the other REEs) in the dissolved fluxes along the Peugue River as far as the WWTP. Additionally, the hospital effluent from the CHU-Pellegrin shows clear enrichments in certain REEs (e.g. Ce, Gd, Tb, Er, Tm), in particular the water from the neurology department, probably linked to their use in medical imaging and targeted therapies (Dhaouadi, 2014). In spite of these large local anomalies, there was no measurable anomaly in Ce, Tb, Er or Tm fluxes in

the Peugue River because the effluent is strongly diluted by the natural waters. In contrast, there was a clear Gd anomaly in the Peugue River, due to concentrations being orders of magnitude greater in the effluent than in the natural waters.

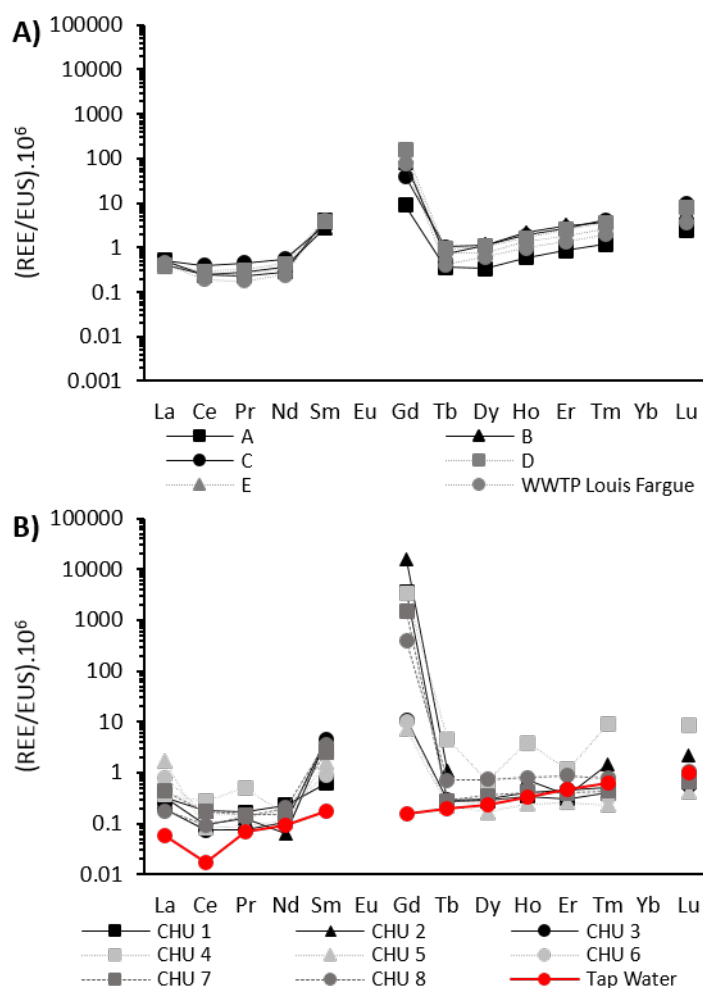


Fig. 5-4: A) Spectra of EUS-normalized REE concentrations for the Peugue River (A–E) and WWTP Louis Fargue. B) Spectra for the CHU-Pellegrin (CHU 1 - CHU 8) departments and Bordeaux tap water.

Several studies have shown Gd anomalies in the rivers due to its use as a paramagnetic contrast agent for medical imaging methods such as magnetic resonance imaging (MRI) (Bau and Dulski, 1996; Elbaz-Poulichet et al., 2002; Hatje et al., 2016; Klaver et al., 2014; Knappe et al., 2005; Kulaksız and Bau, 2011a; Rabiet et al., 2005; Song et al., 2017). The CHU 7 site corresponds to the largest building in the hospital complex in terms of patients and medical specialities; it houses 2 MRI scanners. The temporal variability revealed over the 24-hour cycle shows that the main effluent discharges occur during the day, midmorning, i.e. a few hours after the first examination, which justifies the taking of cumulative samples over the day to better estimate daily fluxes.

On the sampling day, the Louis Fargue WWTP received 40 g·d⁻¹ (0.254 mol·d⁻¹) of Gdanthr (Fig. 5-5). Thus, the effluent from CHU-Pellegrin, estimated at 10 g·d⁻¹ (0.064 mol·d⁻¹) of Gdanthr during

this campaign, would appear to contribute, on its own, 25% of the flux entering at the Louis Fargue WWTP. However, CHU-Pellegrin Hospital is not the only source of Gd in the Peugue River. The difference between the anthropogenic Gd flux estimated in D (without contribution from the CHU-Pellegrin Hospital effluent) and that arriving from upstream cannot be explained by the presence of medical infrastructures using MRI scanners, suggesting one or more additional sources probably connected with domestic wastewater. Although theoretically, the contrast substance should be excreted for the most part in the hours following the examination (often inside the hospital complex), Kümmerer and Helmers (2000) have shown that reminders can be detected, in a patient's urine up to 40 days after the examination. For the D–E section, even though no sampling was done between these two points and without excluding domestic effluent, the additional anthropogenic Gd probably mainly originates from other hospitals in this section, hosting 4 MRI scanners, discharging their wastewater into the Peugue River. A plausibility check has provided the following estimate of the theoretical value of the daily Gd flux in the Peugue River: as the Gd(III) free ion is toxic to humans (Rogosnitzky and Branch, 2016), it is injected into patients in the form of an inert, stable complex that the body can excrete quickly (Bousquet et al., 1988). The active molecule in the contrast agent solution used most often is gadoteric acid (Gd-DOTA). Given the concentration of the solution ($0.28 \text{ gGd-DOTA}\cdot\text{mL}^{-1}$) ($502 \text{ }\mu\text{molGd-DOTA}\cdot\text{mL}^{-1}$), its molar mass ($557.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), and that the recommended medical prescription for a person with a mass of 70 kg is a 15 mL injection, an average patient is injected $\sim 1.2 \text{ gGd}$ ($\sim 7630 \text{ }\mu\text{molGd}$). The product being theoretically excreted rapidly by the body, 80% of this mass (i.e. 0.9 gGd ($\sim 5730 \text{ }\mu\text{molGd}$)) is found in the first urine after the examination. Each of the 7 MRI scanners identified in the Louis Fargue WWTP catchment basin performs about 20–25 examinations a day, of which about one third require a contrast agent. One would then arrive at a theoretical value for the daily Gd flux linked only to the use of the contrast agent of up to $56 \text{ to } 70 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ ($0.356 \text{ to } 0.445 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$), enough to explain the daily Gd fluxes entering the Louis Fargue WWTP (including the value obtained during the campaign, which was $40 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$ ($0.254 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$)). Differences seem to occur between the days of the week – this could reflect the reduced use of the MRI scanners during the weekend leading to lower fluxes at the WWTP on Sundays and Mondays. Such a disparity was already revealed by Goullé et al. (2012) at the Rouen University Hospital (France). By extrapolating the mean fluxes obtained on the respective days of the week, an annual flux discharged by the Louis Fargue WWTP has been estimated at $17 \text{ kg}\cdot\text{year}^{-1}$ ($108 \text{ mol}\cdot\text{year}^{-1}$) of Gd. Given the presence of 11 MRI scanners located in the Bordeaux urban area, the Bordeaux conurbation could be contributing $27 \text{ kg}\cdot\text{year}^{-1}$ ($172 \text{ mol}\cdot\text{year}^{-1}$) of Gd to the Gironde fluvial system, corresponding to an average annual contribution per inhabitant of $\sim 23 \text{ mgGd}\cdot\text{inhab}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$ ($\sim 0.146 \text{ mmolGd}\cdot\text{inhab}^{-1}\cdot\text{year}^{-1}$).

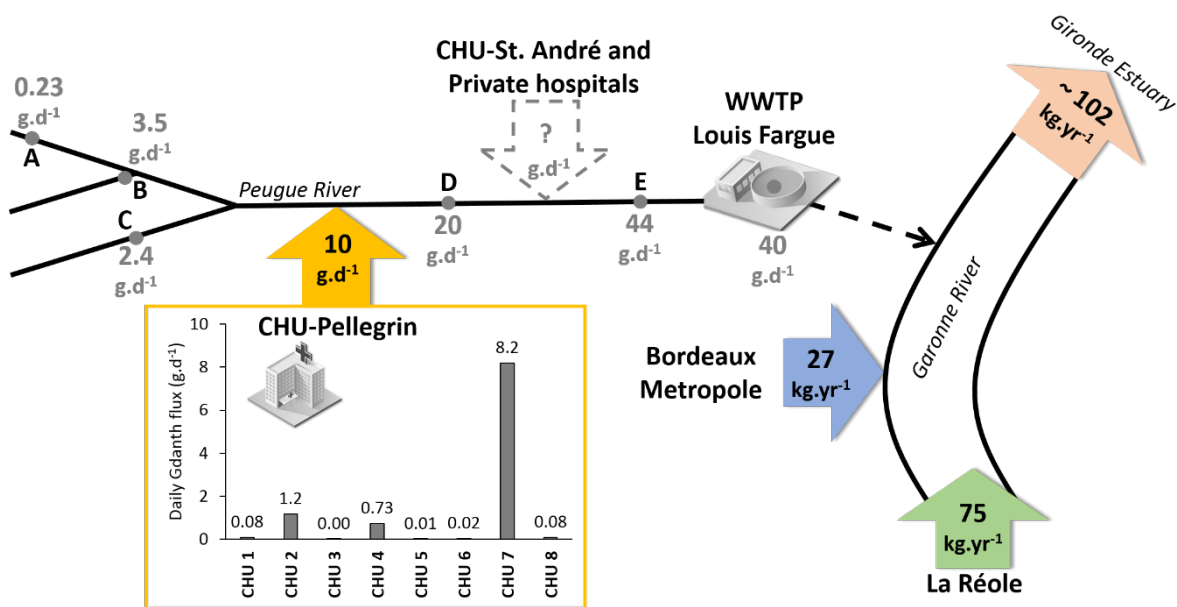


Fig. 5-5: Schematic representation of the daily and annual anthropogenic Gd fluxes in the Bordeaux conurbation area.

Considering a constant population of 2,924,000 inhabitants in the Garonne Watershed upstream of Bordeaux, the specific flux of Gdanthr increased from 11 mgGd·inhab⁻¹·year⁻¹ (0.070 mmolGd·inhab⁻¹·year⁻¹) in 2003–2005, to 18 mgGd·inhab⁻¹·year⁻¹ (0.115 mmolGd·inhab⁻¹·year⁻¹) in 2010–2012 and then to 25 mgGd·inhab⁻¹·year⁻¹ (0.159 mmolGd·inhab⁻¹·year⁻¹) in 2013–2017. The increase in the fluxes observed in the Garonne River cannot be attributed to the increase in population across the entire basin as the latter only increased by 0.5%, while the specific flows have doubled over the observation period. The annual Gdanthr contribution per inhabitant at the level of the drainage basin for the most recent period (2013–2017) is therefore similar to the value obtained for Bordeaux. The increasing presence of Gdanthr probably has its origin in the wastewater discharged into the Garonne River, mainly via WWTP. Better access to healthcare, combined with an increase in the number of MRI scan-type examinations and therefore increased use of Gd as a paramagnetic contrast agent could explain the increase in Gdanthr concentrations between 2003 and 2017. This progression “in steps” of the annual Gdanthr fluxes can be explained by the number of MRI scanners installed in the Garonne Watershed. Accordingly, a stable value from one year to the next may indicate that there was no change in the number of MRI scanners in use in the drainage basin. Conversely, an increase in the annual Gdanthr fluxes from one year to the next may reflect the presence of extra scanners in the upstream part of the Garonne Watershed. This means that the increase in the annual Gdanthr fluxes transported by the Garonne River is probably parallel to that in other French Basins (Fig. 5-3). Each year in France, the medical need for MRI scans increases by 14% due to the ageing of the population and increasing frequency of Alzheimer's disease, cancer and stroke. In 2004 and 2005, the number of MRI scanners installed in France saw its biggest increase, rising by 25% compared to the previous years

with the Cancer Plan 1 (2003–2005). A second Cancer Plan (2009–2013) aimed to deal with the shortage of medical imaging equipment in France compared to the needs which reached 10 MRI scanners per million inhabitants. These objectives can partly explain the strong and stepwise progression in Gdanthr fluxes as observed at the Garonne River watershed scale, where the average annual increase the number of MRI scanners is 10%. In addition, the interannual average of the Garonne River water discharge during our study period ($470 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) has been considerably ($\sim 20\%$) lower than that defined for 1913–2018 ($597 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), which confirms a general trend towards lower discharges since the 1990s (Etcheber et al., 2013). This trend of decreasing freshwater transport has been attributed to relatively high temperatures, leading to an increase in evapotranspiration, and/or to growing use of river water, mainly for maize agriculture (Etcheber et al., 2013). At the same time, the Bordeaux conurbation area has, over the last few years, seen some of the strongest demographic growth in France (1.5% a year) (INSEE, 2017). As a result, the urban pressure exerted on the Garonne fluvial-estuarine system will continue to increase in the near future. Finally, a third Cancer Plan is currently being implemented (2014–2019) with the aim of reducing territorial variations in MRI scan accessibility. The combination of decreasing river discharges, growing urban pressure and an increase in the number of MRI scanners can be expected to lead to further increase the fluxes of Gdanthr in the Garonne fluvial-estuarine system.

5.5 Conclusion

The evaluation of the current and future impacts of urban zones on estuarine water resources appears to be a major scientific and societal issue. This study on the Garonne Watershed is the first investigation on the dissolved REEs in this major French river model system, focusing on the identification of sources and the quantification of REE fluxes and their progression over time.

The characterization of REE concentrations and fluxes at two spatial scales: The Garonne Watershed and the Bordeaux conurbation area, has revealed anomalies of Sm in the Garonne River and, to a much larger extent, Gd. Within the Bordeaux conurbation, effluents from one hospital accounted for 25% of the Gdanthr transport in an urban river to the WWTP, most likely followed by exportation into the Gironde Estuary. The annual Gdanthr contribution per inhabitant is similar in the Bordeaux urban watershed and in the much larger Garonne Watershed ($23 \text{ mgGd} \cdot \text{inhab}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$ ($0.146 \text{ mmolGd} \cdot \text{inhab}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$)). The doubling of Gdanthr per inhabitant in only 10–15 years clearly relates to increasing number of patients undergoing MRI scans with an injection of Gd-DOTA in line with the growing number of scanners. This upward trend can be expected to continue to accelerate in the years to come due to the increase in the population and the rapid development of MRI scanning.

In a context of increasingly long periods of low flow, the proportion of dissolved Gdanthr transported by the Garonne River into the Gironde Estuary is prone to continue to rise. Increased stability of anthropogenic Gd species (Möller et al., 2002), compared to natural species, may have yet unknown effects on aquatic ecosystems, causing future ecotoxicological impacts on the Garonne/Gironde fluvial-estuarine system and on other hydrosystems around the world (Perrat et al., 2017).

At the dawn of the 4th industrial revolution, where there is a global consensus emerging on the need for durably exiting the era of intensive exploitation of carbon resources, the energy transition will need to address new issues relating to the environmental consequences of the massive use of new resources such as the REEs.

Acknowledgments

This study is based on a biogeochemical observation network funded by the Regional Water Agency (Agence de l'Eau Adour-Garonne – AEAG) and supported by UMR EPOC (TGM Team). This work has also benefited from the support by the AEAG and “Agence Française pour la Biodiversité” with the National Project REGARD: “Comprehensive and integrated programme against micropollutants (city of Bordeaux)”. The authors acknowledge Sophie Boulanger, Jean-Yves Cendrey, Master's and PhD students that have contributed along these years to field work. Antoine Lerat-Hardy thanks the French Ministry of “Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation” for his PhD grant. The authors are grateful to the two anonymous reviewers for their constructive comments.

Supplementary Data

Supplementary Data 1: Quality control using the SLRS-6 certified reference material expressed in nmol.L⁻¹ (Yeghicheyan et al., 2017).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
CRM	Certified values (nmol.L ⁻¹)	1.49± 0.092	1.80± 0.426	0.348± 0.051	1.33± 0.322	0.224± 0.029	0.170± 0.028	0.021± 0.004	0.118± 0.012	0.022± 0.002	0.065± 0.007	0.009± 0.003	0.058± 0.009	0.010± 0.002
	Measured values (nmol.L ⁻¹)	1.61± 0.033	1.97± 0.020	0.400± 0.008	1.37± 0.025	0.223± 0.018	0.160± 0.005	0.020± 0.001	0.110± 0.004	0.023± 0.001	0.062± 0.003	0.009± 0.001	0.056± 0.002	0.009± 0.001

Chapitre 5. 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

Supplementary Data 2: Summary of the database (water discharge, concentration, flux). Expressed in nmol.L^{-1} and $\text{nmol.yr}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

		Year	Qa ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gdanth		
La Réole Garonne River	2003	544	Weighted concentration (nmol.L^{-1})		0.203	0.336	0.060	0.227	0.054	0.050	0.007	0.040	0.008	0.023	0.003	0.022	0.003	0.011		
			Min - Max concentrations (nmol.L^{-1})		0,052 - 0,339	0,084 - 0,599	0,015 - 0,099	0,067 - 0,375	0,016 - 0,092	0,023 - 0,082	0,002 - 0,011	0,017 - 0,067	0,004 - 0,013	0,012 - 0,037	0,002 - 0,005	0,010 - 0,033	0,002 - 0,005	0,010 - 0,023	0,002 - 0,023	0,006 - 0,023
			Specific flux ($\text{nmol.yr}^{-1}.\text{m}^{-2}$)		61.1	101	18.0	68.4	16.2	15.1	1.96	12.1	2.32	7.04	0.983	6.47	0.966	3.40		
	2005	347	Weighted concentration (nmol.L^{-1})		0.130	0.206	0.035	0.130	0.029	0.042	0.004	0.025	0.005	0.017	0.002	0.017	0.003	0.019		
			Min - Max concentrations (nmol.L^{-1})		0,086 - 0,246	0,136 - 0,505	0,025 - 0,070	0,097 - 0,239	0,022 - 0,051	0,030 - 0,074	0,003 - 0,006	0,019 - 0,044	0,004 - 0,009	0,012 - 0,029	0,002 - 0,004	0,011 - 0,033	0,002 - 0,005	0,011 - 0,038	0,002 - 0,038	0,011 - 0,038
			Specific flux ($\text{nmol.yr}^{-1}.\text{m}^{-2}$)		25.0	39.6	6.67	25.0	5.65	8.07	0.761	4.83	0.976	3.26	0.450	3.28	0.543	3.59		
	2010	471	Weighted concentration (nmol.L^{-1})		0.152	0.249	0.041	0.151	0.035	0.052	0.005	0.028	0.006	0.018	0.003	0.017	0.003	0.024		
			Min - Max concentrations (nmol.L^{-1})		0,091 - 0,223	0,166 - 0,368	0,024 - 0,058	0,092 - 0,223	0,021 - 0,053	0,035 - 0,074	0,003 - 0,007	0,019 - 0,039	0,004 - 0,008	0,012 - 0,024	0,002 - 0,004	0,013 - 0,022	0,002 - 0,004	0,013 - 0,022	0,002 - 0,004	0,007 - 0,054
			Specific flux ($\text{nmol.yr}^{-1}.\text{m}^{-2}$)		39.5	64.9	10.6	39.4	9.24	13.5	1.24	7.21	1.53	4.61	0.758	4.53	0.863	6.22		
	2011	311	Weighted concentration (nmol.L^{-1})		0.206	0.363	0.055	0.207	0.048	0.069	0.006	0.036	0.007	0.022	0.003	0.022	0.004	0.033		
			Min - Max concentrations (nmol.L^{-1})		0,085 - 0,369	0,144 - 0,683	0,023 - 0,094	0,088 - 0,364	0,022 - 0,086	0,041 - 0,109	0,003 - 0,010	0,022 - 0,058	0,004 - 0,011	0,013 - 0,031	0,002 - 0,005	0,012 - 0,031	0,003 - 0,005	0,017 - 0,091	0,003 - 0,091	0,017 - 0,091
			Specific flux ($\text{nmol.yr}^{-1}.\text{m}^{-2}$)		35.5	62.4	9.49	35.5	8.34	11.9	1.05	6.23	1.28	3.72	0.586	3.84	0.617	5.67		
	2012	378	Weighted concentration (nmol.L^{-1})		0.162	0.267	0.045	0.166	0.037	0.059	0.005	0.031	0.006	0.018	0.003	0.018	0.003	0.030		
			Min - Max concentrations (nmol.L^{-1})		0,083 - 0,261	0,127 - 0,466	0,022 - 0,068	0,085 - 0,236	0,020 - 0,051	0,050 - 0,100	0,003 - 0,006	0,019 - 0,038	0,004 - 0,008	0,013 - 0,023	0,002 - 0,004	0,013 - 0,024	0,003 - 0,004	0,019 - 0,081	0,003 - 0,081	0,019 - 0,081
			Specific flux ($\text{nmol.yr}^{-1}.\text{m}^{-2}$)		33.9	55.8	9.40	34.8	7.78	12.4	1.05	6.39	1.33	3.87	0.604	3.72	0.657	6.24		

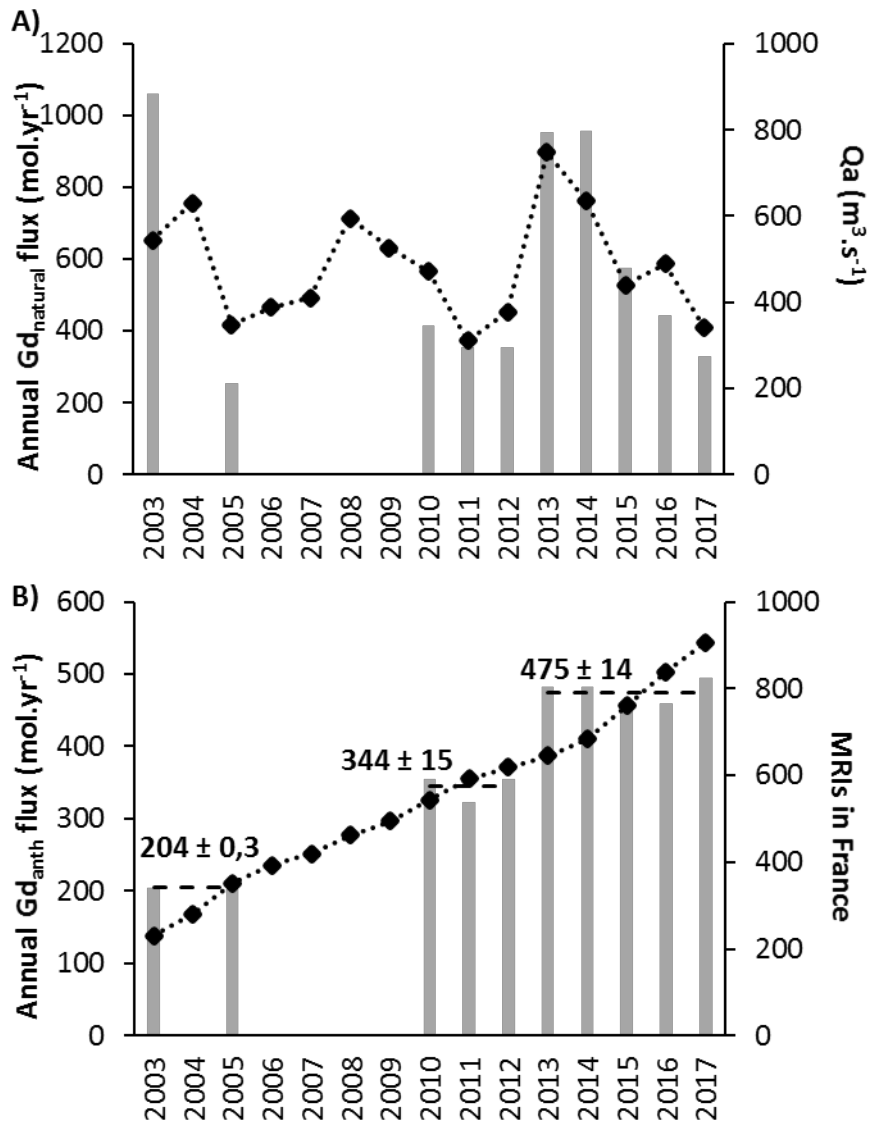
Chapitre 5. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies

		Year	Qa (m ³ .s ⁻¹)		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gdanth
La Réole Garonne River	2013	748	Weighted concentration (nmol.L ⁻¹)		0.207	0.338	0.058	0.221	0.052	0.061	0.007	0.041	0.008	0.024	0.003	0.022	0.004	0.020
			Min - Max concentrations (nmol.L ⁻¹)		0,066 - 0,312	0,102 - 0,511	0,018 - 0,091	0,064 - 0,354	0,017 - 0,082	0,038 - 0,092	0,003 - 0,011	0,017 - 0,065	0,004 - 0,013	0,012 - 0,037	0,002 - 0,005	0,011 - 0,030	0,003 - 0,006	0,014 - 0,058
			Specific flux (nmol.yr ⁻¹ .m ⁻²)		85.6	140	24.1	91.2	21.7	25.2	2.85	16.8	3.48	10.1	1.43	9.25	1.63	8.46
	2014	634	Weighted concentration (nmol.L ⁻¹)		0.245	0.395	0.069	0.262	0.082	0.072	0.008	0.050	0.010	0.028	0.004	0.026	0.004	0.024
			Min - Max concentrations (nmol.L ⁻¹)		0,080 - 0,368	0,123 - 0,607	0,023 - 0,102	0,080 - 0,396	0,018 - 0,132	0,037 - 0,115	0,004 - 0,012	0,020 - 0,071	0,004 - 0,014	0,013 - 0,039	0,002 - 0,006	0,013 - 0,035	0,003 - 0,005	0,016 - 0,088
			Specific flux (nmol.yr ⁻¹ .m ⁻²)		85.9	139	24.3	92.0	28.9	25.2	2.86	17.5	3.53	10.0	1.53	9.08	1.54	8.45
	2015	440	Weighted concentration (nmol.L ⁻¹)		0.206	0.342	0.060	0.225	0.074	0.074	0.007	0.042	0.009	0.025	0.004	0.021	0.004	0.033
			Min - Max concentrations (nmol.L ⁻¹)		0,057 - 0,382	0,106 - 0,635	0,016 - 0,113	0,056 - 0,415	0,024 - 0,150	0,042 - 0,109	0,002 - 0,013	0,009 - 0,074	0,002 - 0,014	0,008 - 0,040	0,001 - 0,006	0,010 - 0,033	0,002 - 0,005	0,018 - 0,085
			Specific flux (nmol.yr ⁻¹ .m ⁻²)		50.2	83.3	14.6	54.8	18.2	18.1	1.72	10.3	2.09	6.02	0.864	5.21	0.954	8.02
	2016	489	Weighted concentration (nmol.L ⁻¹)		0.152	0.243	0.042	0.155	0.054	0.059	0.005	0.028	0.006	0.018	0.003	0.019	0.003	0.030
			Min - Max concentrations (nmol.L ⁻¹)		0,080 - 0,184	0,136 - 0,305	0,022 - 0,054	0,083 - 0,197	0,021 - 0,075	0,045 - 0,102	0,003 - 0,007	0,019 - 0,035	0,004 - 0,008	0,013 - 0,023	0,002 - 0,004	0,015 - 0,022	0,002 - 0,004	0,009 - 0,088
			Specific flux (nmol.yr ⁻¹ .m ⁻²)		41.0	65.8	11.3	42.0	14.5	15.8	1.33	7.59	1.62	5.00	0.764	5.13	0.880	8.07
	2017	340	Weighted concentration (nmol.L ⁻¹)		0.163	0.264	0.044	0.175	0.070	0.077	0.005	0.030	0.006	0.018	0.003	0.019	0.003	0.046
			Min - Max concentrations (nmol.L ⁻¹)		0,072 - 0,276	0,099 - 0,396	0,018 - 0,072	0,103 - 0,298	0,024 - 0,165	0,050 - 0,127	0,002 - 0,008	0,020 - 0,044	0,004 - 0,009	0,014 - 0,025	0,002 - 0,004	0,012 - 0,029	0,002 - 0,005	0,022 - 0,107
			Specific flux (nmol.yr ⁻¹ .m ⁻²)		30.5	49.7	8.30	33.1	13.2	14.5	0.975	5.67	1.19	3.45	0.521	3.55	0.617	8.66

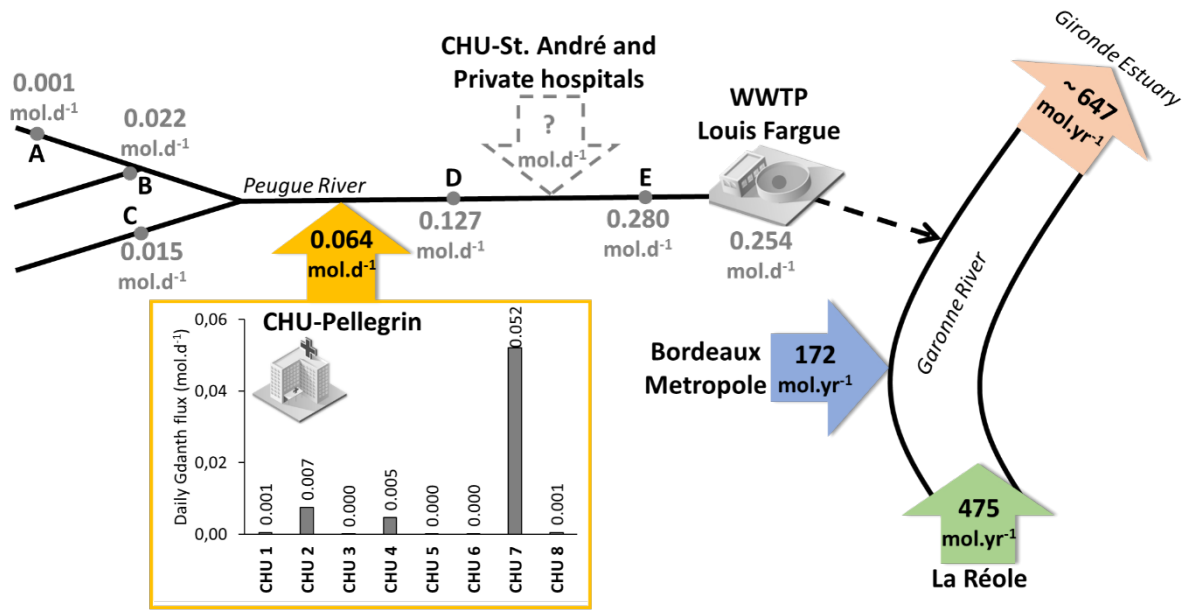
Chapitre 5. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies

	Site	Q (m ³ .d ⁻¹)	Concentration (nmol.L ⁻¹)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gdanth	
Bordeaux	Peugue River	A	181	Upstream	0.167	0.156	0.018	0.078	0.198	0.355	0.002	0.012	0.004	0.017	0.003	/	0.007	0.34
		B	6882	Upstream	0.137	0.153	0.021	0.101	0.130	3.30	0.004	0.041	0.015	0.063	0.011	/	0.017	3.27
		C	9816	Upstream	0.162	0.251	0.033	0.151	0.144	1.61	0.006	0.040	0.013	0.055	0.012	/	0.027	1.58
		D	20062	Downstream	0.127	0.183	0.024	0.120	0.190	6.36	0.005	0.039	0.012	0.053	0.011	/	0.021	6.32
		E	63187	Downstream	0.122	0.165	0.020	0.096	0.190	4.43	0.004	0.028	0.010	0.037	0.008	/	0.015	4.40
		WWTP Louis Fargue	82451	Downstream	0.142	0.120	0.013	0.067	0.194	3.13	0.002	0.022	0.007	0.028	0.006	/	0.010	3.12
			Specific flux (nmol.yr ⁻¹ .m ⁻²)	68.7	57.7	6.46	32.1	93.8	1512	1.17	10.5	3.36	13.3	2.72	/	4.73	1505	
Bordeaux	Tap Water	748	Weighted concentration (nmol.L ⁻¹)	0.018	0.011	0.005	0.026	0.008	0.006	0.001	0.008	0.002	0.009	0.002	/	0.003	/	
			Min - Max concentrations (nmol.L ⁻¹)	0,009 - 0,045	0,011 - 0,016	0,001 - 0,013	0,005 - 0,064	0,004 - 0,017	0,002 - 0,015	3X10 ⁻⁴ - 0,003	0,001 - 0,021	3X10 ⁻⁴ - 0,007	0,001 - 0,023	1X10 ⁻⁴ - 0,005	/	2X10 ⁻⁴ - 0,008	/	
Bordeaux	CHU-Pellegrin sites	CHU 1	3.56	Administration; Childhood cancer; Nosocomial infection and HIV	0.099	0.111	0.013	0.062	0.030	145	0.002	0.010	0.002	0.006	0.001	/	0.002	145
		CHU 2	12	Plastic surgery; Dental and facial surgery; Serious burns and ENT	0.104	0.058	0.010	0.017	0.196	623	0.006	0.001	0.005	0.007	0.004	/	0.006	623
		CHU 3	16.5	Administration and Ophthalmology	0.061	0.047	0.006	0.030	0.213	0.441	0.002	0.011	0.003	0.010	0.002	/	0.002	0.432
		CHU 4	33.8	Neurology	0.121	0.173	0.038	0.039	0.123	137	0.027	0.024	0.027	0.024	0.026	/	0.024	137
		CHU 5	242	General services	0.533	0.052	0.007	0.030	0.077	0.287	0.001	0.006	0.002	0.005	0.001	/	0.001	0.280
		CHU 6	389	University of Bordeaux	0.246	0.102	0.011	0.047	0.044	0.410	0.002	0.009	0.003	0.009	0.001	/	0.002	0.401
		CHU 7	875	Emergency; Medical imaging and Medical laboratory	0.139	0.108	0.011	0.041	0.120	59.5	0.002	0.013	0.003	0.008	0.001	/	0.002	59.5
		CHU 8	34.2	Maternity	0.057	0.058	0.010	0.056	0.177	15.5	0.004	0.027	0.006	0.018	0.002	/	0.003	15.4
	Ratio Specific flux WWTP Louis Fargue / Median Specific flux La Réole	/	/	2	1	1	1	7	102	1	1	2	3	4	/	5	211	

Supplementary Data 3 : A) Annual natural Gd fluxes (gray histograms; expressed in mol.yr⁻¹) and water discharges (black dots and black diamonds). B) Annual anthropogenic Gd fluxes (gray histograms; expressed in mol.yr⁻¹), mean values of the annual anthropogenic Gd flux for the three periods of time (black dots; expressed in mol.yr⁻¹) and evolution of the number of MRIs in France (black dots and black diamonds).



Supplementary Data 4: Schematic representation of the daily and annual anthropogenic Gd fluxes in the Bordeaux conurbation area expressed in mol.d⁻¹ and mol.yr⁻¹



Synthèse récapitulative du Chapitre 5

Ce chapitre correspond à un article publié en 2019 dans « *Science of the Total Environment* » et est intitulé « *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* ». Il est dans la continuité des travaux réalisés par la communauté scientifique récemment qui ont caractérisé des concentrations en REE croissantes dans différents compartiments environnementaux (e.g. sols, sédiments), mettant en évidence une dispersion et une présence accrue dans l'environnement ainsi qu'un transfert vers les organismes vivants (e.g. algues, bivalves etc.) (Kulaksız and Bau, 2011a; Strady et al., 2015; Weltje et al., 2002). Cependant, peu d'études ont quantifié les flux des REE transportés par les fleuves dans les estuaires. Or, les projections de l'utilisation des REE laissent présager des rejets de plus en plus importants, en particulier dans les grandes métropoles, qui pourraient induire de nouvelles contaminations pour les hydrosystèmes.

Le système fluvio-estuarien de la Garonne/Gironde (Sud-Ouest de la France) est le plus vaste de la façade atlantique européenne et est déjà connue pour une contamination polymétallique (Cd, Zn, Pb) qui a déclassé les eaux de l'estuaire (Audry et al., 2004a; Dabrin et al., 2009; Masson et al., 2006; Schäfer et al., 2002). Depuis plusieurs décennies, cinq stations sur la Garonne font l'objet d'un suivi hydrogéochimique régulier pour évaluer cette contamination, dont une à son exutoire en amont de Bordeaux. Afin d'intégrer les deux grandes métropoles du bassin versant de la Garonne dans les bilans exportés dans l'estuaire de la Gironde, une campagne a été réalisée sur les effluents de l'agglomération bordelaise. Cette étude s'est focalisée sur la caractérisation des teneurs dissoutes car les REE générées par les activités anthropiques se manifestent généralement sous une forme plus soluble et plus biodisponible que les REE naturelles.

Le premier objectif de cette étude a été de quantifier les teneurs en REE dissoutes dans les échantillons recoltés à l'exutoire de la Garonne et d'évaluer la variabilité temporelle des flux en REE dissous exportés par la Garonne sur la période 2003 et 2017. En parallèle, une campagne d'échantillonnage spécifique a été menée sur l'agglomération bordelaise pour : i) caractériser les eaux usées domestiques et surtout les eaux usées hospitalières, et ii) quantifier les flux rejetés par la station de traitement des eaux usées de Louis Fargue et extrapoler à l'ensemble des stations de traitement des eaux usées de Bordeaux Métropole.

Le suivi long terme de la qualité des eaux de la Garonne a mis en évidence des anomalies négatives (Ce) et positives (Sm et Gd) en REE. L'anomalie négative en Ce, déjà observée sur d'autres systèmes, a été attribuée à l'oxydation de Ce(III) en Ce(IV) entraînant un passage de la phase dissoute

à la phase particulière par le biais de processus d'adsorption. Des campagnes ponctuelles ont montré des anomalies en Sm sur les deux affluents principaux de la Garonne, pour les sites Temple et Port-Sainte-Marie, à quelques mois d'intervalles suggérant qu'il ne s'agit pas d'une pollution ponctuelle avec l'implantation d'un site spécifique mais d'une pollution plus générale qu'il sera nécessaire de mieux documenter. En effet, l'utilisation de Sm est de plus en plus fréquente et ubiquiste (e.g. industrie des aimants permanents, industrie nucléaire, industrie pétrochimique - Emsley, 2011; Girard et al., 1980; Hajra et al., 2007; Hammond, 2011). A l'échelle du bassin versant de la Garonne et de la ville de Bordeaux, l'élément présentant les plus fortes anomalies est Gd. Les concentrations en REE naturelles et anthropiques, pour ceux qui présentaient des anomalies positives, ont été déterminées ainsi que les flux.

Les flux annuels de REE naturelles de la Garonne sont fortement dépendants des débits annuels. L'origine des REE est quasi exclusivement naturelle et ces dernières présentent une distribution spatiale homogène sur le bassin versant. Ainsi, quelle que soit l'origine des crues et la contribution changeante des affluents, la concentration en ces éléments reste relativement stable. Les flux naturels des REE ont été normalisés par la superficie du bassin versant pour définir des flux spécifiques. Ces flux spécifiques, dépendants des conditions hydrologiques, peuvent et pourront servir de référence dans les années à venir afin de déceler et quantifier tout écart à la tendance qui suggérerait l'apparition de sources anthropiques. Les flux annuels en Gd dissous ne montrent pas de corrélation avec les débits annuels du fait, de la forte contribution du Gd anthropique.

Les flux annuels en Gd dissous ont varié de 72 kg.an⁻¹ en 2005 et 226 kg.an⁻¹ en 2014 avec des flux de Gd_{anthr} compris entre 32 et 75 kg.an⁻¹. Les flux de Gd_{anthr} tendent à augmenter sur la période d'étude par paliers avec des flux moyens de 32±0.1 kg.an⁻¹ en 2003-2005, 54±2.3 kg.an⁻¹ entre 2010-2013 et 75±2.2 kg.an⁻¹ entre 2013-2017 (Fig. 5-6). La contribution anthropique est comprise entre 22% et 60% sans lien net avec la situation hydrologique même si les années les plus humides montrent une plus faible contribution anthropique en raison d'importants lessivages contribuant à un apport naturel élevé. En effet, les années humides (2003, 2013 et 2014) montrent une contribution d'environ 30% de Gd anthropique alors que les années moyennes (2010, 2015 et 2016) ou sèches (2005, 2011, 2012 et 2017) présentent une contribution de l'ordre de 50% de Gd d'origine anthropique. Considérant une population constante d'environ 3 000 000 habitants sur le bassin versant de la Garonne en amont de Bordeaux, le flux spécifique en Gd_{anthr} est donc passé de 11 mgGd.hab⁻¹.an⁻¹ en 2003-2005, à 18 mgGd.hab⁻¹.an⁻¹ en 2010-2012 puis à 25 mgGd.hab⁻¹.an⁻¹ en 2013-2017.

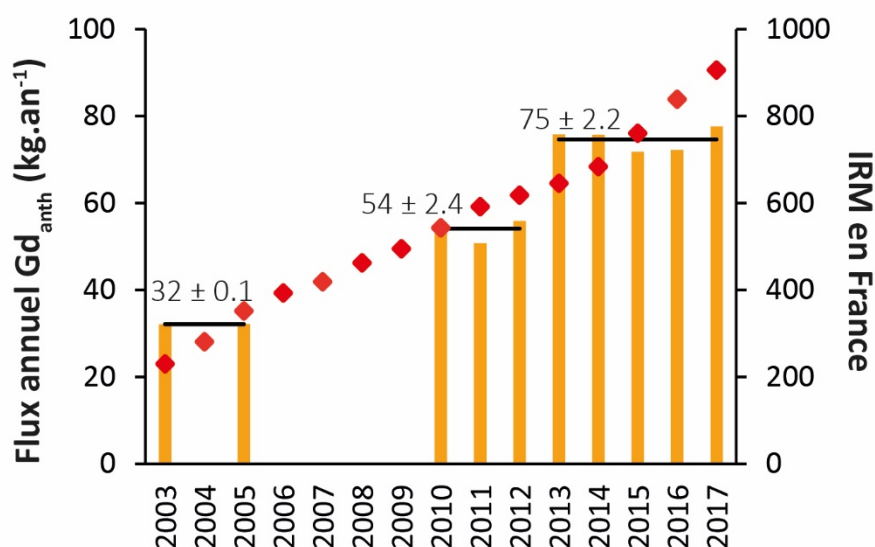


Fig. 5-6 : Évolution temporelle du flux annuel (histogrammes orange) de Gd anthropique à l'exutoire de la Garonne et du nombre d'appareils IRM en France (losanges rouges).

A l'échelle de Bordeaux, les rejets hospitaliers du CHU-Pellegrin contribuent à faire augmenter de manière significative les flux de Gd dans le Peugue. Plusieurs études ont montré des anomalies en Gd dans les fleuves et rivières en raison de son utilisation comme agent de contraste paramagnétique pour l'imagerie médicale de type imagerie par résonance magnétique (IRM). Pour étayer notre hypothèse de l'impact de l'usage d'agent de contraste sur les rejets en Gd anthropique via les rejets des hôpitaux, nous avons estimé la valeur théorique du flux journalier de Gd_{anthr} (56 à 70 g.j⁻¹) à partir :

- de la concentration de la molécule la plus fréquemment utilisée,
- de sa masse molaire,
- de la prescription médicale recommandée pour une personne ayant une masse de 70 kg,
- du pourcentage d'excrétion de la molécule dans les premières urines, et
- du nombre journalier d'IRM nécessitant l'usage d'un agent de contraste.

Ainsi, les flux journaliers de Gd_{anthr} entrant à la STEU de Louis Fargue (40 g.j⁻¹) peuvent s'expliquer grâce à ce modèle. En extrapolant ce flux journalier à l'ensemble des 11 STEU de l'aire urbaine de Bordeaux, la contribution de Bordeaux à la Garonne est de 27 kg.an⁻¹ de Gd_{anthr}, soit un flux spécifique par habitant de $\sim 23 \text{ mgGd.hab}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Ce flux spécifique à l'échelle de Bordeaux est donc similaire à celui trouvé à l'exutoire de la Garonne (2013-2017) suggérant une homogénéité à l'échelle du Bassin versant. Ainsi, la Garonne exporte environ 100 kg.an⁻¹ de Gd_{anthr}.

Cette étude a également montré que l'augmentation des flux observés sur la Garonne ne peut être attribuée à la croissance de la population sur l'ensemble du bassin puisque cette dernière n'augmente que de 0.5% alors que les flux spécifiques ont doublé. Un meilleur accès aux soins, associé à une augmentation du nombre d'exams de type IRM et donc à une utilisation croissante de Gd comme agent de contraste paramagnétique, peut expliquer l'augmentation des concentrations en

Gd_{anthr} entre 2003 et 2017. Cette évolution en « paliers » des flux annuels de Gd_{anthr} peut s'expliquer par le nombre d'appareils de type IRM installés sur le bassin versant de la Garonne. Ainsi, une valeur stable entre deux années indique qu'il n'y a pas eu d'évolution sur le nombre d'appareils IRM en fonctionnement sur le bassin versant. A l'inverse, une augmentation des flux annuels de Gd_{anthr} entre deux années indique la présence d'appareils supplémentaires sur le bassin versant de la Garonne amont. Ainsi, la tendance à l'augmentation des flux annuels de Gd_{anthr} transportés par la Garonne est probablement identique sur d'autres bassins français. En effet, chaque année en France, les besoins médicaux en IRM augmentent de 14 % en raison du vieillissement de la population et de l'accroissement de certaines pathologies comme la maladie d'Alzheimer, les cancers et les AVC. Cependant, le parc ne croît que de 10 % par an malgré la mise en œuvre de plans de santé publique. En 2004 et 2005, le nombre d'IRM installés en France a montré la plus forte augmentation avec une hausse de 25% par rapport aux années précédentes en relation avec le Plan Cancer 1 (2003-2005) correspondant au premier palier observé sur la Garonne (Fig. 5-6). Le second palier sur la Garonne coïncide avec le deuxième Plan Cancer (2009-2013) qui visait à lutter contre les insuffisances en matière d'équipement en imagerie médicale en France par rapport aux besoins en atteignant 10 IRM par million d'habitants (Fig. 5-6).

Ce travail a permis, de façon inédite, d'observer l'évolution croissante des flux en Gd dissous en moins de 15 ans (2003-2017), et ce, pour un système fluvio-estuarien majeur. A l'issue de cette étude, il apparaît nécessaire de mieux comprendre le comportement géochimique des molécules de Gd anthropique dans les environnements fluvio-estuariens, et de déterminer leurs éventuelles biodisponibilités pour les organismes aquatiques.

Le prochain chapitre (Chapitre 6) du manuscrit de thèse traitera de la source autoroutière. Pour cela, les variations temporelles des concentrations en ETM dissous et particulaires, au cours de l'événement orageux de septembre 2016, dans les eaux de ruissellement autoroutières seront détaillées. De plus, ce chapitre visera à évaluer l'impact de la source autoroutière provenant du NBH sur la Jalle.

Chapitre 6. Impacts of highway runoff on metal contamination including Rare Earth Elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France)

Antoine Lerat-Hardy^a, Alexandra Coynel^a, Jörg Schäfer^a, Antoine Marache^b, Clément Pereto^a, Cécile Bossy^a, Marion-Justine Capdeville^c, Damien Granger^c

^a Univ. Bordeaux, CNRS, EPOC, EPHE, UMR 5805, F-33600 Pessac, France.

^b University of Bordeaux, CNRS, Arts et Metiers Institute of Technology, Bordeaux INP, INRAE, I2M Bordeaux, F-33400 Talence, France.

^c SUEZ – Le LyRE, Domaine du Haut-Carré, Bâtiment C4, 43 rue Pierre Noailles, 33405 Talence Cedex, France.

Article publié dans l'édition spéciale « Environmental Fate and Effects of Road Runoff » de « Archives of Environmental Contamination and Toxicology »

Abstract:

High temporal resolution sampling of runoff (15 samples/4h) and river water (24 samples/24h) was performed during a major rainstorm (41mm/4h) in the Bordeaux Metropole, after a dry and high vehicle-density period. Runoff was sampled at the outlet of one collector draining Northern Bordeaux Highway (NBH; 80,000-93,000 vehicles/day) and river water in the downstream Jalle River. The studied metals, including priority and emergent (Rare Earth Elements - REEs) contaminants showed major temporal and spatial variations in the dissolved and particulate concentrations. Hierarchical cluster analyses distinguished metal groups, reflecting different: i) sources (i.e. automotive traffic: Zn-Cu-Ce and wastewater treatment plant: Cd-Ag-Gd) and/or ii) processes (i.e. groundwater dilution by rainwater and sorption processes). The contribution of the particulate fraction to total metal fluxes was predominant in the NBH collector (except for Sr and Mo) and highly variable in the Jalle River, where the highest particulate metal loads were due to the export of road dusts exported by the NBH collector. Metal fluxes from the NBH collector represented highly variable fractions of daily fluxes into the Gironde Estuary at the outlet of the Jalle River, depending on elements and partitioning. The resulting relative contributions ranged from: 5%(Sr)-40%(Cu) for dissolved phases and 30%(As)-88%(Cu) for particulate phases. The first forty minutes of the event accounted for 65% of the suspended particulate matter flux (and associated particulate metals) exported by the NBH collector, whereas the respective water flux contribution was 35%. This finding clearly demonstrates the importance of monitoring the first minutes of rainy events when establishing mass balances in urban systems.

Keywords:

Road Dust; Trace metals; Rare Earth Elements; Runoff; Highway

6.1 Introduction

Along with increasing world population and urban growth (increasing number of urban agglomerations with more than 1,000,000 inhabitants), cities have sprawled outwards, further and further from city centers which accentuates the mobility of inhabitants. The insufficient improvement of public transport systems has made private motor vehicles the most widely used transport mode (Marks 2016). Automotive industry has been undergoing considerable change in the recent years including safety features and electronic systems, and the development of hybrid and electric cars, etc. (Brauer 2015). Both, higher traffic density and technological development require increasing exploitation and use of classic metals but also the massive use of different metals with specific properties in new car technology: from around a dozen metals in the 1980s to over fifty metals since the early 2000s (Hocquard 2011). Among these new metals considered as critical for our technological society are Rare Earth Elements (REE - Cobelo-García et al., 2015) composed of lanthanides ($n = 15$), scandium (Sc) and yttrium (Y) (IUPAC 1971).

Traffic-related emissions are concentrated in road dusts (Shi et al. 2010) which are the receptacle for multiple natural and anthropogenic organic and inorganic micropollutants, including metals (Eriksson et al. 2007; Smullen et al. 1999). These road dusts have a high toxicity potential for aquatic ecosystems, when they are transported by runoff waters (Ellis and Revitt 1982; Kayhanian et al. 2008; Yousef et al. 1984). If most studies reported on selected metals (e.g. Cu, Zn, Cd, Pb, and Ni), limited data is available for other metals (e.g. As, Co, and Sb; e.g. Kayhanian, 2012; Legret and Pagotto, 1999; Wilson, 2006). Additionally, new car technology (e.g. introduction of catalytic converters in cars since the mid-1970s) has generated new emissions into environmental compartments, releasing emerging metallic contaminants, such as the Platinum Group Elements (PGE; Schäfer and Puchelt, 1998; Wiseman et al., 2016) and a number of other elements such as REEs (Ce, La, Nd) which are emitted together with PGE from car catalysts (Wiseman et al. 2016). As the emission of these elements under their application-specific forms is relatively recent, their environmental behavior and fate still remain widely under-documented (COST NOTICE - 2015).

Urban roads and car parks (industrial and commercial areas) respectively occupy 15% and 46% of the total drained urban area (Bannerman et al. 1993). Metals settled on such urban surfaces during dry periods may tend to be carried away with the early portion of storm runoff causing a first flush of pollutants (Kim et al. 2005; Kim et al. 2006; Lee et al. 2004; Li et al. 2005; Sansalone and Buchberger 1997; Schueler 1987). Because of their limited surface and thus their supposedly low potential contributions (Shelley et al. 1987), urban highways have been less documented in the literature. However, it is essential to characterize runoff from urban highways because they can carry a large

quantity of metals due to their specific characteristics (e.g. safety fences, noise barriers). The stormwater quality from highway leaching/runoff can impact the water quality in receiving water bodies and contribute to river degradation. Sampling strategies addressing the impacts of highway runoff on peri-urban rivers need high temporal resolution monitoring. Because metals are transported either in dissolved phase or in particulate phases of runoff waters and partitioning may change with oxidation-reduction reactions and pH (Ball 2002; Han et al. 2006), there may be rapid changes in speciation with a transition from the particulate phase to the dissolved phase and vice versa (Kayhanian et al. 2007; Lau et al. 2009; Westerlund and Viklander 2006). Unfortunately, not all studies address dissolved and particulate fractions, separately, as most studies have focused on the total phase (dissolved plus particulate – Huber et al., 2016). However, partitioning plays a major role in aqueous contaminant transport and dispersion (e.g. sedimentation vs dilution), and knowledge on metal partitioning is important to determine or optimize the most effective stormwater treatment strategies (Li et al. 2008; Li et al. 2006; Maniquiz-Redillas and Kim 2014).

Based on a geochemical monitoring on two strategic sites (stormwater collector of highway and outlet of a river) on the urban Jalle River, draining part of the Bordeaux Metropole, this study aims at evaluating the impact of highway runoff during a summer rainstorm in September 2016 on the metal transport in a small urban watershed. The main objectives are: i) to analyze temporal variability of the dissolved and particulate trace metals during different periods of the rainy event with a focus on REEs, ii) to assess trace metal profiles of road dust and other urban metal sources by comparison between both sites, iii) to evaluate the contribution of the metal fluxes from stormwater collected of highway to those exported by the Jalle River during this major rainy event, focusing on the role of the first flush (<40 minutes), and, iv) to address the potential of runoff water treatment to limit river pollution.

6.2 Materials and Methods

6.2.1 Presentation of the study sites and the sampling strategy

The Bordeaux urban highway is the longest in France (~ 45 km), has an average annual daily traffic (AADT) of 250,000 vehicles and is the second most congested after the Paris urban highway. Indeed, the large number of commuters and the fact that the Bordeaux highway is a major traffic knot in southwest France (holiday region and main axis between France and Spain) cause high motor vehicle densities and frequent traffic congestion. The Bordeaux highway pavement is asphalt surface and speed limit is 90 km.h⁻¹ in normal condition. The Bordeaux highway is bordered by "natural" noise barriers made of walls of soil or constructions. Surfaces close to the Bordeaux highway are mainly covered by urban fabric, industrial and/or commercial zones. Runoff waters from the Bordeaux highway are channeled to stormwater collectors before being discharged into urban rivers tributary to

the Gironde Estuary. The Northern Bordeaux Highway (NBH) collector is one of the most important collectors of the Bordeaux highway drainage system, draining $\sim 18.2 \text{ km}^2$ (Fig. 6-1) with an AADT comprised between 80,000 and 93,000 vehicles, of which 6.5% are trucks.

The Jalle Watershed covers an area of 330 km^2 , i.e. $\sim 57\%$ of the Bordeaux Metropole area making it the most important tributary of the Garonne Branch of the Gironde Estuary within the Bordeaux agglomeration (Fig. 6-1). The Jalle River receives the water from i) a less urbanized upper watershed mainly characterized by agricultural surfaces, ii) mixed urban areas (e.g. wastewater treatment plant (WWTP) effluents) and iii) the NBH collector (Fig. 6-1). In its central part, the Jalle River consists of two main branches, with the southern branch receiving the WWTP effluents (Fig. 6-1). The average annual precipitation value for Bordeaux Metropole is 944 mm (1981-2010 - Météo France 2019). The average annual discharge at the outlet of the Jalle River is $1.80 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ with high temporal variations (e.g. from 0.40 to $44.0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in 2016-2017). The banks of the Jalle River are mainly vegetated (prairies and forests), including a natural reserve in the downstream part (Fig. 6-1).

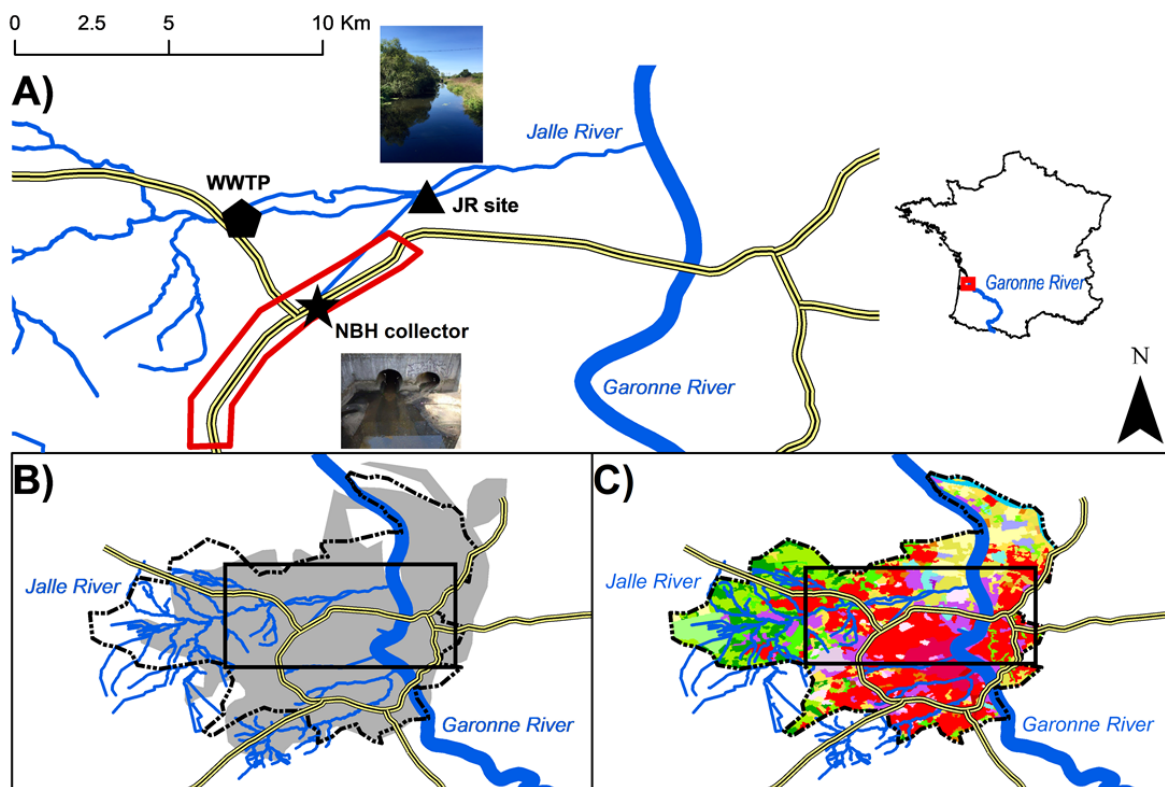


Fig. 6-1 : A) Location of the sampling sites (NBH collector and JR site) and the WWTP on the Jalle River watershed. The red frame delimits the part of the highway whose runoff water goes to the NBH collector. B) Presentation of the extent of the urban area of Bordeaux (grey background), the main rivers crossing it and its highway system (yellow/black line). The administrative boundaries of Bordeaux Metropole are represented by a dotted black line. The black frame delimits the zoom of map A). C) Presentation of the land use of Bordeaux Metropole. The yellow/green shades represent forest and agricultural surfaces. The red/purple shades represent urbanized surfaces. The black frame delimits the zoom of map A).

In the night of September 13 to 14, 2016 an intense rain event (41 mm in ~4 hours corresponding to 63% of the monthly precipitation) occurred after two months of dry weather with intense road traffic due to summer holidays. Sampling was performed at two sites during the rain event to characterize both, runoff waters in the NBH collector and waters transported by the Jalle River downstream near the natural reserve (JR site; Fig. 6-1). The JR site is located on the southern branch, upstream of the limit of tidal influence (6 kilometers upstream of the confluence with the Garonne Branch of the Gironde Estuary) and integrates the main water masses of the Jalle River watershed including WWTP and NBH collector effluents.

For the NBH collector site, high frequency sampling was conducted on September 13, 2016 between 07:30 PM and 11:30 PM (15 samples in 4 hours). The sampling intervals gradually increased from 5 minutes at the beginning of the event (first flush) to 1 hour at the end of the event. The samples were taken manually using a clean plastic bucket, previously rinsed with water from the site. From September 13 noon to September 14 noon, parallel hydrogeochemical monitoring was conducted on the Jalle River with hourly sampling (each sample integrating 3 samples every 20 min) during 24 hours using previously acid-cleaned bottles in an automatic sampler (SIGMA 900P) on the south river bank. Samples were collected close to the bank (~ 1 meter) in the stream. The discharge of the NBH collector is located 250 meters upstream of the sampling point on the Jalle River allowing a good mixing of the two water masses.

6.2.2 Water discharge, SPM concentrations, physical and chemical parameters

The discharges at the NBH collector and JR sites were obtained via the Suez research and expertise center, the LyRE (Hydreka® Doppler flowmeters, model "Mainstream", associated with piezometric sensors). For both sites, Suspended Particulate Matter (SPM) concentrations were determined in the laboratory by filtering a known volume of water through pre-weighed filters with a porosity of 0.7µm (glass microfibre, Xilab®). Once dried, the filters were re-weighed. The difference between the final weight and the initial weight brought back to the filtered water volume gives the SPM concentration.

For NBH collector site, in-situ sampling was carried by the LyRE. The nitrogen concentration (NTK method), dissolved organic carbon concentration (DOC), biological oxygen demand (X5-BOD) and chemical oxygen demand (COD) of the samples were determined in laboratory by the LyRE. At the JR site, probes installed as part of the SIRENE network by the LyRE have recorded the water temperature (Temp), dissolved oxygen concentration (O₂), pH and conductivity (Cond) every 15 minutes.

6.2.3 *Sample treatment and analysis*

The samples for dissolved metal analyses were filtered (Sartorius-Minisart®, <0.2µm) into previously decontaminated polypropylene bottles, acidified (ultra-pure HNO₃; J.T. Baker®, 14M) and stored at 4°C in the dark, pending analysis. Raw water samples for SPM recovery were collected in 6 L containers at NBH collector and in 1 L containers at the JR site. Due to the relatively low SPM concentrations in the Jalle River, the 24 hourly samples were pooled to form 4 composite samples (covering 7, 3, 6 and 6 hours each), in order to obtain enough material to carry out the acid digestion, except two hourly samples which were individually digested. Once in the laboratory, the samples were centrifuged in a cooled centrifuge (4,000 rpm, Jouan®) and the retrieved SPM were subsequently dried to constant weight at 50 °C in an oven and crushed in an agate mortar. Two different acid digestions of sample aliquots were performed in polypropylene tubes (DigiTUBEs®, SCP SCIENCE) using i) Aqua Regia (5 mL Suprapure HCl 10M, Merck® and 3 mL Suprapure HNO₃ 14M, Merck®); and ii) HCl/HNO₃/HF (1.5 mL Suprapure HCl 10M, Merck®; 0.75 mL Suprapure HNO₃ 14M, Merck® and 2.5 mL Suprapure HF 29M Fisher®) in a heating block (2 hours – 110°C). The complete detailed protocols are described in Abdou et al. (2016) and Gil-Díaz et al. (2018).

Trace elements were analyzed with an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Thermo Scientific® X-SERIES 2 ICP-MS) and REE concentrations were determined with a Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Thermo Scientific® iCAP TQ - ICP-MS). For each element, a calibration line was obtained using known standard solutions. For REE concentrations, Triple Quadrupole (TQ) mode, with dioxygen as the reagent gas (O₂), was preferred so as to eliminate as many interferences as possible. In addition, for REEs single-element solutions were analyzed for each potential interferent in order to correct each sample. The corrections applied are less than 8%. The analytical methodology for REEs is detailed more specifically in Lerat-Hardy et al. (2019).

Analytical quality monitoring was performed by measuring certified reference water and sediments. The accuracy and precision of the analyses are shown in Tab. 6-1. For CRM water (NRC SLRS-6), results showed average recoveries of 91% with typical precision of 9% RSD for all REEs and for all other trace metals recoveries averaged 96% with mean a precision of 8% RSD (Supplementary Data 1). For CRM sediments (BCR 667, NIST 8704 and NIST 1646a), results showed mean recoveries of 86% with a mean precision of 4% RSD for all REEs and mean recoveries of 97% with mean precision of 11% RSD for all other trace metals (Supplementary Data 1).

Tab. 6-1 : Analytical quality monitoring using some certified reference materials for water (NCR SLRS-6) and sediments (BCR 667, NIST 8704, NIST 1646a). N.D. corresponds to undefined elements.

	Values	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
NRC SLRS-6 (mg.L-1)	Measured	0.359 ±0.024	0.255 ±0.022	0.053 ±0.002	0.597 ±0.051	22.3 ±1.16	1.71 ±0.406	0.573 ±0.054	38.2 ±1.83	0.184 ±0.009	N.D.	0.007 ±0.001	N.D.	0.32 ±0.02	13.2 ±0.527	0.157 ±0.01	N.D.	0.061 ±0.004	N.D.	N.D.
	Certified	0.351 ±0.006	0.252 ±0.012	0.053 ±0.012	0.616 ±0.022	23.5 ±1.8	1.76 ±0.12	0.57 ±0.08	40.66 ±1.826	0.215 ±0.018	N.D.	0.0063 ±0.0014	N.D.	0.3372 ±0.0058	14.28 ±0.48	0.17 ±0.026	N.D.	0.0698 ±0.0034	N.D.	N.D.
BCR 667 (mg.kg-1)	Measured	N.D.	174 ±14	22.1 ±1.6	127 ±12	61.6 ±5.3	161 ±24	17.8 ±2.5	222 ±11	N.D.	N.D.	0.65 ±0.056	N.D.	0.82 ±0.063	N.D.	30.4 ±1.16	9.1 ±0.93	1.98 ±0.122	N.D.	N.D.
	Certified	N.D.	178 ±16	23 ±1.3	128 ±9	60 ±9	175 ±13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.67 N.D.	N.D.	0.96 N.D.	N.D.	N.D.	10 ±0.5	2.26 ±0.15	N.D.	N.D.
NIST 8704 (mg.kg-1)	Measured	92.2 ±5.4	112 ±7.02	12.8 ±0.75	41.5 ±3.3	N.D.	366 ±51	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.20 ±0.22	N.D.	2.68 ±0.27	398 ±28	141 ±14	8.39 ±1.3	2.76 ±0.18	N.D.	N.D.
	Certified	94.6 ±4	121.9 ±3.8	13.57 ±0.43	42.9 ±3.7	N.D.	408 ±15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.94 ±0.29	N.D.	3.07 ±0.32	413 ±13	150 ±17	9.07 ±0.16	3.09 ±0.13	N.D.	N.D.
NIST 1646a (mg.kg-1)	Measured	41.5 ±3.14	36.0 ±2.74	N.D.	N.D.	10.2 ±0.97	49.3 ±4.5	6.46 ±0.37	N.D.	N.D.	N.D.	0.201 ±0.17	N.D.	N.D.	N.D.	11.5 ±1.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Certified	44.84 ±0.76	40.9 ±1.9	N.D.	N.D.	10 ±0.34	48.9 ±1.6	6.23 ±0.21	N.D.	N.D.	N.D.	0.148 ±0.007	N.D.	N.D.	N.D.	11.7 ±1.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NRC SLRS-6 (mg.L-1)	Measured	235 ±19.0	281 ±22.5	58.6 ±4.96	221 ±12.7	38.4 ±2.31	6.23 ±0.71	28.1 ±1.72	3.46 ±0.25	19.5 ±1.39	3.93 ±0.39	11 ±0.76	1.56 ±0.17	10.2 ±1.04	1.59 ±0.28					
	Certified	248 ±12.1	292 ±15.1	59.1 ±1.9	227 ±9.4	39.5 ±1.7	7.26 ±0.35	31.6 ±2.5	4.07 ±0.27	21.9 ±1.1	4.3 ±0.3	12.4 ±0.7	1.79 ±0.18	11.2 ±0.7	1.91 ±0.23					
BCR 667 (mg.kg-1)	Measured	25.1 ±1.62	50.6 ±3.47	6.08 ±0.44	22.6 ±0.55	4.64 ±0.13	0.902 ±0.03	3.79 ±0.14	0.543 ±0.02	3.35 ±0.07	0.662 0.02	1.84 ±0.04	0.265 ±0.01	1.68 ±0.05	0.245 ±0.01					
	Certified	27.8 ±1.0	56.7 ±2.5	6.1 ±0.50	25 ±1.4	4.66 ±0.20	1 ±0.05	4.41 ±0.12	0.682 ±0.017	4.01 ±0.14	0.8 ±0.06	2.35 ±0.15	0.326 ±0.025	2.2 ±0.09	0.325 ±0.02					

6.2.4 Evaluation of Rare Earth Element anomalies

The dissolved and particulate patterns are using the European Shale Composite (EUS) as a reference for normalization (Bau et al. 2018). Lanthanum, Ce and Gd anomalies (La^* , Ce^* and Gd^*) were calculated as follow (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 2002; Kulaksız and Bau, 2011b; Lerat-Hardy et al., 2019; Song et al., 2017) and there is a positive anomaly when the value of La^* , Ce^* and Gd^* is greater than 1.8:

$$[La_{nat}] = 10^{(3 \times \log(Pr_{SN}) - 2 \times \log(Nd_{SN}))} \times [La_{EUS}] \quad (1)$$

$$[Ce_{nat}] = 10^{(0.5 \times \log(La_{SN}) + 0.5 \times \log(Pr_{SN}))} \times [Ce_{EUS}] \quad (2)$$

$$[Gd_{nat}] = 10^{(0.2 \times \log(Nd_{SN}) + 0.8 \times \log(Tb_{SN}))} \times [Gd_{EUS}] \quad (3)$$

$$[REE_{anthr}] = [REE_{measured}] - [REE_{nat}] \quad (4)$$

$$[REE^*] = \frac{[REE_{SN}]}{[REE_{SN}^{nat}]} \quad (5)$$

Where: REE_{SN} is the concentration of a REE normalized by the concentration of the same REE of the EUS; $[REE_{nat}]$ represents the natural concentration of the REE studied; $[REE_{EUS}]$ is the REE concentration studied for EUS; $[REE^*]$ represents the anomaly value of the REE studied.

6.2.5 Estimation of trace metal and REE fluxes

Metal fluxes at the NBH collector site were calculated from the following equations:

$$X_{dissolved\ flux} = \sum (V_i \times [X_{dissolved}]_i) \times T_i \quad (6)$$

Where: V_i is the water volume at a sampling time; $[X_{dissolved}]_i$ the dissolved concentration of the element expressed in $\mu g \cdot L^{-1}$; T_i is the sampling duration at a sampling time.

$$X_{particulate\ flux} = \sum \left([SPM]_i \times V_i \times [X_{particulate}]_i \right) \times T_i \quad (7)$$

Where: $[SPM]_i$ is the SPM concentration at a sampling time; V_i the corresponding water volume at a sampling time; $[X_{particulate}]_i$ the concentration of the particulate element expressed in $mg \cdot kg^{-1}$; T_i is the sampling duration at a sampling time.

Metal fluxes at the JR site were calculated from the following equations:

$$X_{dissolved\ flux} = \sum (Q_h \times [X_{dissolved}]_h) \quad (8)$$

Where: Q_h is the hourly discharges at a sampling time and $[X_{dissolved}]_h$ the mean hourly concentrations of the element.

$$X_{particulate}flux = \sum \left([SPM]_h \times Q_h \times [X_{particulate}]_h \right) \quad (9)$$

Where: $[SPM]_h$ is the mean hourly SPM concentration; Q_h the hourly discharge; and $[X_{particulate}]_h$ the mean hourly particulate concentration of the element expressed in $mg.kg^{-1}$.

6.2.6 Data treatment

Given the large number of elements, a statistical approach using hierarchical cluster analysis was carried out in order to identify and quantify the complex relationships between trace metals, and analyze their evolution during the hydrological event. A heatmap was performed using hierarchical cluster analysis from the standardized variables, with Euclidean distances and Ward's linkage criteria. This method is performed for individuals (sampling periods) and variables (physical and-chemical parameters, trace metal and REE concentrations in dissolved and particulate expressed in $\mu g.L^{-1}$), allowing to obtain 2 dendrograms. From these dendrograms, a heatmap can be drawn to characterize clusters: red tones identify clusters with high values for the corresponding variables, whereas low values tend to blue tones.

6.3 Results

6.3.1 Water discharge, SPM concentrations, physical and chemical parameters

The base level of discharge at the NBH collector site in dry weather is $0.015 m^3.s^{-1}$ (data not shown). During the rainy event, instantaneous discharge (Q_i) showed high temporal variability increasing from $1.60 m^3.s^{-1}$ at 7:20 PM to a peak of $4.40 m^3.s^{-1}$ at 7:42 PM, followed by a decrease to $0.90 m^3.s^{-1}$ at 11:30 PM (Fig. 6-2). The hourly Jalle River discharges at the JR site generally increased between 6:30 PM and 2:30 AM with a temporary maximum of $4.05 m^3.s^{-1}$ at 8:30 PM (Fig. 6-2) and slowly decreased between 2:30 AM and 12:30 PM to its base level of $0.26 m^3.s^{-1}$.

Compared to the low SPM concentration usually measured during low water conditions ($\sim 4.0 mg.L^{-1}$; data not shown), instantaneous SPM concentrations at the NBH collector site were extremely high ($700 mg.L^{-1}$) at 7:20 PM, i.e. at the beginning of the first flush and then gradually decreased by a factor 50 until the end of the event ($14.0 mg.L^{-1}$ at 11:30 PM – Fig. 6-2). The SPM concentration at the JR site remained relatively low ($\sim 2.50 mg.L^{-1}$) throughout the event, except for a sharp SPM peak at 8:30 PM ($630 mg.L^{-1}$) followed by a rapid decrease to baseline values (Fig. 6-2).

At the NBH collector site, nitrogen concentrations decreased from the beginning of the event to the end (from 6.40 to $<1.00 mg.L^{-1}$ – Supplementary Data 2). Similarly, biological oxygen demand (X5-BOD) and chemical oxygen demand (COD) levels decreased by one order of magnitude throughout the rain event (X5-BOD: from 42.0 to $4.00 mg.L^{-1}$, COD: from 265 to $27.6 mg.L^{-1}$ – Supplementary Data 2).

Finally, dissolved organic carbon (DOC) concentrations, at the NBH collector site, decreased during the event (23.5 – 7.00 mg.L⁻¹), except for one sample (8:30 PM), where DOC temporarily reached a concentration similar to those at the beginning of the observation period (Supplementary Data 2).

At the JR site, temperature (Temp) slightly decreased stepwise: from 21.6±0.3°C before the rainy event to 20.4±0.1°C between 8:30 PM and 4:30 AM and to 19.5±0.1°C between 8:30 and 11:30 AM (Supplementary Data 2). Dissolved oxygen concentrations (O₂) showed diel variations with highest values during daytime, mainly increasing during the afternoon (from 6.00 mg.L⁻¹ at 1:30 PM to 7.90 mg.L⁻¹ at 6:30 PM – Supplementary Data 2), and lowest values (3.60 mg.L⁻¹) during the night at 4:30-5:30 AM (Supplementary Data 2). The pH values increased from 7.58 at 4:30 PM to 7.81 at 8:30 PM, then decreased to ~7.42±0.01 from 4:30 AM until the end of the monitoring (Supplementary Data 2). Conductivity (Cond) showed distinct temporal evolutions with a baseline of ~532±3.00 μS.cm⁻¹ before the rainy period, a decline to 245±17.0 μS.cm⁻¹ from 8:30 PM to 11:30 PM, an increase to 410±17.0 μS.cm⁻¹ at 3:30-4:30 AM and then remained stable ~290±1.00 μS.cm⁻¹ (Supplementary Data 2).

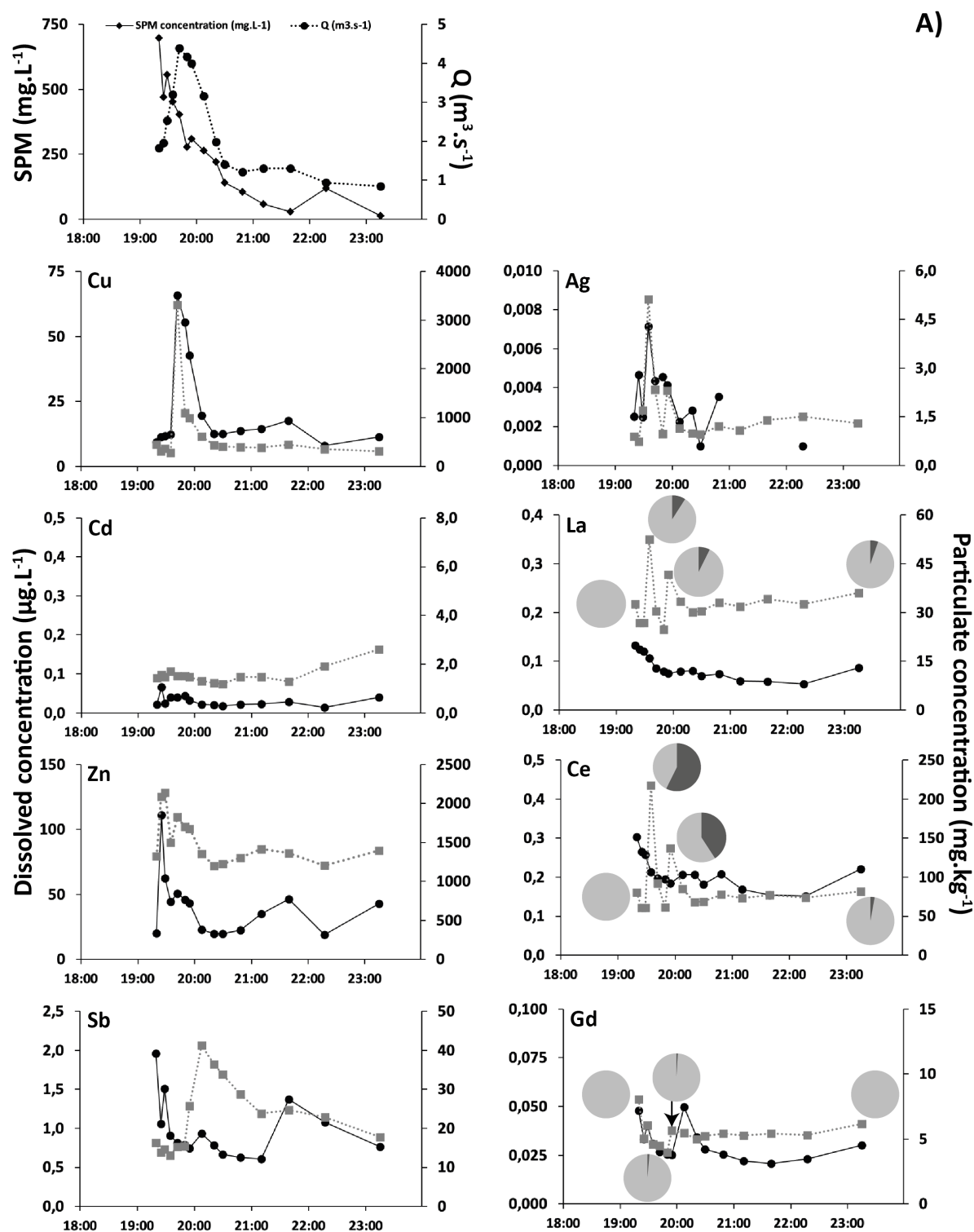


Fig. 6-2 : Temporal evolution of water discharges (Q) and SPM concentrations in A) the NBH collector and B) the Jalle River during the rainstorm. Chemographs of Cu, Cd, Zn, Sb, Ag, La, Ce and Gd for the dissolved phase (black line and black circle on y-axis) and particulate phase (dotted gray and gray square on secondary y'-axis) for both sites. REE partitioning for La, Ce, and Gd indicated by pie charts with the portion of Aqua Regia extraction represented by light gray – the dark gray portions represent the residual fraction defined by the difference between HCl/HNO₃/HF and Aqua Regia fraction.

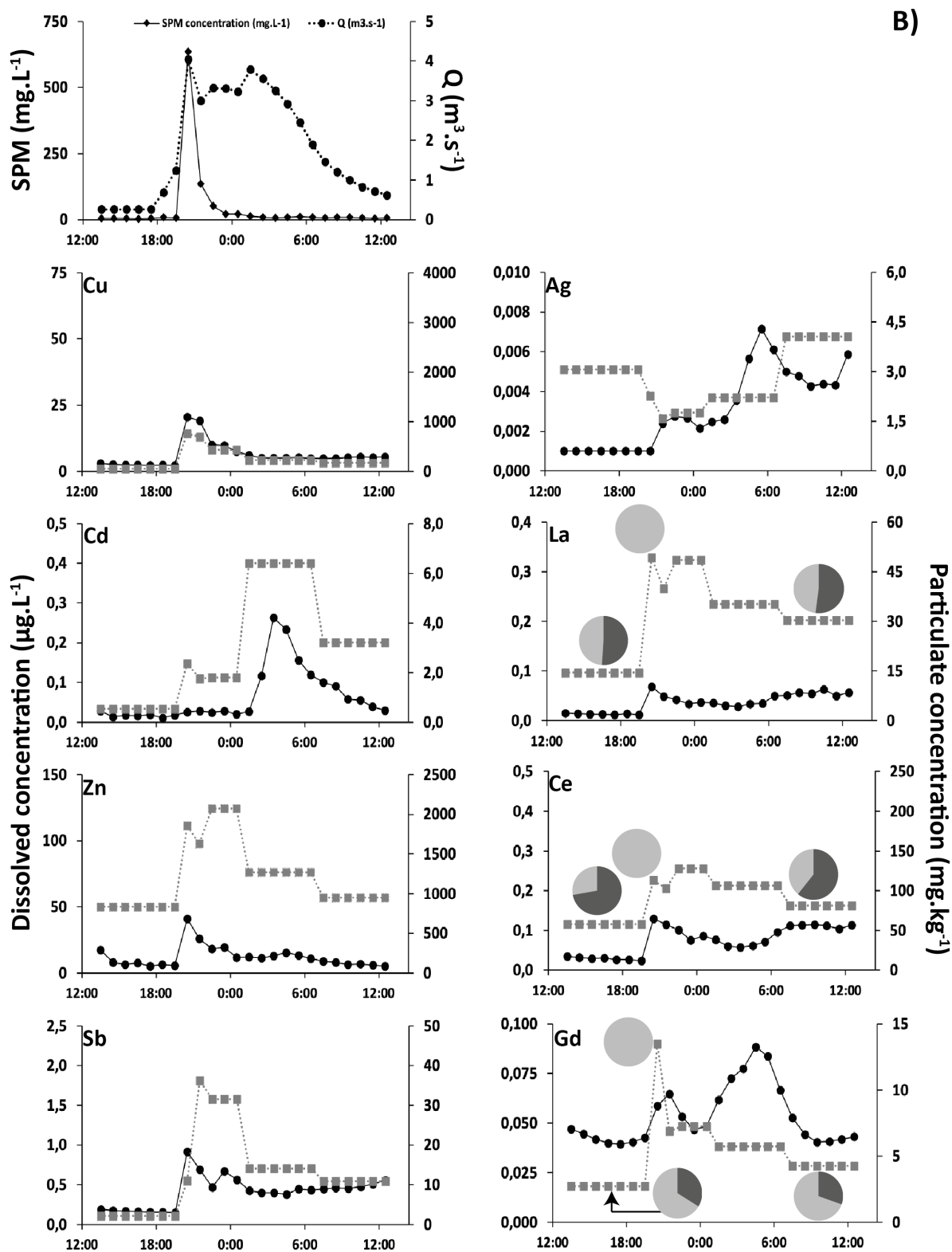


Fig. 6-2: Continued.

6.3.2 Metal concentrations at the Northern Bordeaux Highway (NBH) collector site

The summary of the statistical parameters (minimum, maximum, median and mean values) of dissolved and particulate metal concentrations measured at the NBH collector site are shown in Tab. 6-2. Dissolved and particulate concentration amplitudes (defined as the ratio of the maximum over the minimum values) covered more than one order of magnitude with different patterns depending on the element. The obtained concentration ratios ranged from 1.8 (Th) to 19 (Co) in the dissolved phase, and from 1.3 (Ni) to 12 (Cu) in the particulate phase. When regarding the particulate loads, i.e. the particulate fraction including SPM concentrations and expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the ratios varied from 27 (Cd) to 305 (Cu) (Tab. 6-2).

Chapitre 6. Impacts of highway runoff on metal contamination including Rare Earth Elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France)

Tab. 6-2 : Summary of the statistical parameters (minimum, maximum, median and mean values) of the metal concentrations (dissolved and particulate phases) measured at the NBH collector and the JR sites. For both sampling sites, and for both phases, the max/min concentration ratio was determined, and the elements were then ordered in increasing order.

NBH collector										JR Site																		
Dissolved (µg/L)					Particulate (mg/L)					Dissolved (µg/L)					Particulate (mg/L)													
Min	Max	Median	Mean	Max/Min	Min	Max	Median	Mean	Max/Min	Min	Max	Median	Mean	Max/Min	Min	Max	Median	Mean	Max/Min									
La	0.05	0.13	0.079	0.086	Th	1.8	24.8	52.6	32.6	33.2	La	0.51	23.8	6.91	9.11	La	0.012	0.069	0.056	0.036	La	14.6	49.3	37.6	38.4	Sr	1.3	
Ce	0.15	0.3	0.206	0.208	Al	1.9	60.8	217	76.8	87.6	Ce	1.15	98.5	17.0	23.7	Ce	0.024	0.130	0.076	0.075	Ce	58.1	128	104	98.2	Ba	1.7	
Pr	0.02	0.05	0.028	0.029	Ce	2.0	5.8	9.59	7.85	7.74	Pr	0.13	6.68	1.61	2.11	Pr	0.005	0.024	0.011	0.012	V	3.61	14.5	8.97	9.10	Ce	2.2	
Nd	0.09	0.22	0.138	0.14	Sm	2.0	24.2	42	32.1	31.9	Nd	0.51	29.3	6.72	8.89	Gd	0.027	0.123	0.055	0.057	Gd	14.8	65.4	35.3	36.8	Ni	2.4	
Sm	0.03	0.06	0.048	0.047	As	2.0	5.01	9.27	6.71	6.67	Sm	0.11	6.46	1.39	1.86	As	0.014	0.040	0.021	0.022	Sr	3.6	15.0	7.49	7.95	U	2.5	
Gd	0.02	0.05	0.028	0.031	V	2.3	3.98	8.06	5.29	5.41	Gd	0.09	5.61	1.11	1.54	Al	0.039	0.088	0.047	0.053	Ba	2.6	27.5	13.5	6.32	Zn	2.5	
Tb	0	0.01	0.003	0.004	V	2.4	0.53	0.995	0.699	0.700	Tb	0.01	0.693	0.150	0.197	V	0.001	0.005	0.002	0.002	Tb	0.372	1.64	0.779	0.84	Ag	2.6	
Dy	0.02	0.04	0.021	0.023	Gd	2.4	3.26	6.19	4.25	4.28	Dy	0.07	4.32	0.906	1.22	Fe	0.009	0.035	0.014	0.015	Sm	2.9	21.5	10.2	4.80	Th	2.8	
Ho	0	0.01	0.004	0.005	Dy	2.4	0.663	1.25	0.843	0.853	Ho	0.01	0.874	0.184	0.243	Cr	0.002	0.009	0.003	0.003	Ni	3.1	0.439	2.08	0.911	1.02	Sn	3.0
Er	0.01	0.03	0.012	0.014	Tb	2.4	1.82	3.35	2.26	2.31	Er	0.04	2.34	0.506	0.658	Ni	0.006	0.031	0.009	0.011	Al	3.1	1.20	5.73	2.50	2.79	Cr	3.1
Tm	0	0	0.002	0.002	La	2.5	0.243	0.45	0.308	0.316	Tm	0.01	0.314	0.067	0.089	Sb	0.001	0.005	0.001	0.002	Tb	3.6	0.156	0.782	0.347	0.384	La	3.4
Yb	0.01	0.03	0.012	0.014	Nd	2.5	1.71	2.74	2.01	2.02	Yb	0.03	1.91	0.478	0.572	La	0.007	0.042	0.010	0.014	Dy	3.7	1.09	4.89	2.05	2.35	Pr	4.0
Lu	0	0.01	0.002	0.002	Cr	2.5	0.219	0.378	0.270	0.277	Lu	0	0.264	0.061	0.078	Mo	0.001	0.007	0.002	0.002	Ho	4.0	0.137	0.718	0.309	0.342	As	4.1
Ba	1.11	2.65	1.77	1.84	Ba	2.6	93.5	145	118	118	V	1.9	70.1	29.3	29.7	Pr	1.08	1.74	1.57	1.52	U	4.1	29.5	151	104	102	Pb	4.3
Ho	0.33	0.83	0.591	0.601	Ho	2.6	72.7	115	91.3	91.4	Cr	1.25	51.2	23.0	23.7	Sn	0.397	0.596	0.488	0.480	Fe	4.4	45.8	142	94.1	93.9	Tb	4.4
Co	0.09	1.65	0.309	0.463	Ni	2.6	18.8	53.7	28.3	31.3	Co	0.67	18.8	7.87	7.45	Pb	0.109	0.684	0.166	0.196	Co	10.3	65.2	33.2	35.6	Nd	4.4	
Ni	0.75	1.93	0.994	1.07	Er	2.6	30.8	38.7	35.4	34.8	Ni	0.5	22.5	9.32	9.28	Nd	0.995	3.05	1.64	1.74	Pb	4.7	24.8	58.9	44.8	44.5	Yb	4.5
Cu	0.06	65.7	12.6	21.2	Tm	2.7	283	3306	404	675	Cu	4.37	1332	128	211	Sn	2.23	20.6	5.07	6.08	Er	4.8	47.5	759	332	388	Ho	4.7
Zn	19.1	111	42.8	40.5	Yb	3.2	1201	2138	1395	1514	Zn	19.6	1189	357	448	Lu	5.31	41.3	9.95	12.2	Tm	4.9	836	2075	1452	1486	Dy	4.7
As	0.59	1.21	0.695	0.734	Sb	3.2	13.7	29.9	17.5	19.00	As	0.42	13.6	4.36	4.74	Yb	0.731	1.06	0.954	0.922	Th	5.1	11.2	45.6	24.9	26.2	Sm	4.8
Sr	20.3	74.4	24.8	30.9	Lu	3.3	65.6	101	80.7	81.5	Sr	0.93	56.1	21.1	23.2	Sr	62.8	152	87.5	102	Pr	5.2	91.5	122	104	104	Er	4.8
Mo	0.62	2.56	0.706	0.955	Sr	3.7	3.97	5.83	4.70	4.87	Mo	0.07	3.24	1.18	1.31	Zn	0.447	1.23	0.628	0.626	Ce	5.4	1.24	6.76	3.92	3.98	Gd	4.9
Ag	0	0.01	0.003	0.003	Pb	3.8	0.741	5.12	1.20	1.58	Ag	0.02	2.32	0.269	0.483	Tm	0.001	0.007	0.003	0.003	La	5.6	1.59	4.06	2.25	2.50	Tm	5.0
Cd	0.01	0.07	0.024	0.03	Sn	3.9	1.19	2.61	1.48	1.55	Cd	0.04	0.994	0.347	0.41	Ba	0.011	0.263	0.029	0.064	Yb	5.8	0.534	6.42	2.08	2.68	V	5.1
Sn	0.05	0.18	0.078	0.093	Mo	4.1	30	44.3	34.9	35.4	Sn	0.45	23.6	8.71	9.57	Er	0.033	0.247	0.090	0.108	Lu	6.0	22.9	69.1	41.1	42.4	Lu	5.2
Sb	0.61	1.96	0.817	0.975	Fe	4.1	13.1	41.3	22.8	22.9	Sb	0.25	11.4	5.93	5.48	Ho	0.150	0.917	0.439	0.410	Sb	6.1	2.16	36.3	12.5	17.6	Mo	5.5
Ba	8.86	22.7	11.5	13.2	Cd	4.6	294	460	367	365	Ba	4.16	256	97.5	106	Tb	12.3	32.0	16.0	17.0	Co	6.3	391	650	418	466	Co	6.4
Pb	0.27	1.02	0.530	0.582	U	5.1	100	142	114	113	Pb	1.5	82.6	28.2	30.9	Dy	0.070	0.324	0.236	0.208	Ag	7.1	36.1	155	116	111	Cd	12
Th	0.01	0.02	0.015	0.015	Zn	5.8	4.29	7.76	6.05	5.9	Th	0.1	3.23	1.41	1.42	Gd	0.007	0.035	0.014	0.016	Sn	7.4	4.26	11.8	8.16	8.12	Cu	16
Ag	0.04	0.22	0.072	0.09	Ag	7.1	1.5	3.36	1.82	2.04	U	0.076	0.313	0.117	0.155	Zn	0.076	0.313	0.117	0.155	Zn	7.8	1.13	2.8	2.61	2.28	Sb	17
Al	26.7	50.4	37.4	36.8	Cu	8.1	41481	72979	57071	54821	Al	885	31073	13355	13255	Ag	136	42.0	23.1	22.3	Cd	9.2	Al	N.D.	N.D.	N.D.	Al	N.D.
Fe	51.1	210	83.8	92.2	Co	19	33181	51940	40731	41488	Fe	729	27924	9768	10514	Cu	280	123	59.3	69.6	Cd	23.4	Fe	N.D.	N.D.	N.D.	Fe	N.D.

In the dissolved phase, classical trace metals showed one (e.g. Cu_d) or more (e.g. Sb_d) peaks at different sampling times (Fig. 6-2). Dissolved REE concentrations, except Gd_d , continuously decreased during the rainy event (Fig. 6-2). Particulate V and Th_p were negatively correlated with SPM ($R^2 = -0.87$ and -0.90) and showed low concentrations during the first minutes of the rain event. For these elements, concentrations increased during the event. Other elements showed one (e.g. Cu_p) or more peaks (e.g. Ag_p) at different sampling times, largely independent from the SPM concentrations (Fig. 6-2). In contrast, particulate REEs except La_p and Ce_p continuously decreased throughout the sampling period as observed for SPM concentrations (Fig. 6-2).

At the NBH collector site, the dissolved patterns showed a slight enrichment towards Heavy Rare Earth Elements (HREEs) (Fig. 6-3). Conversely, particulate patterns showed a slight depletion towards HREEs (Fig. 6-3). With maximum values of 1.6, 1.8 and 2.2 for La_d^* , Ce_d^* , and Gd_d^* and 2.2, 2.6 and 1.2 for La_p^* , Ce_p^* , and Gd_p^* at the NBH collector site, there are clear anomalies for La_p and Ce_p , whereas Gd_d , only showed an anomaly in one sample (at 8:08 PM, sample 8).

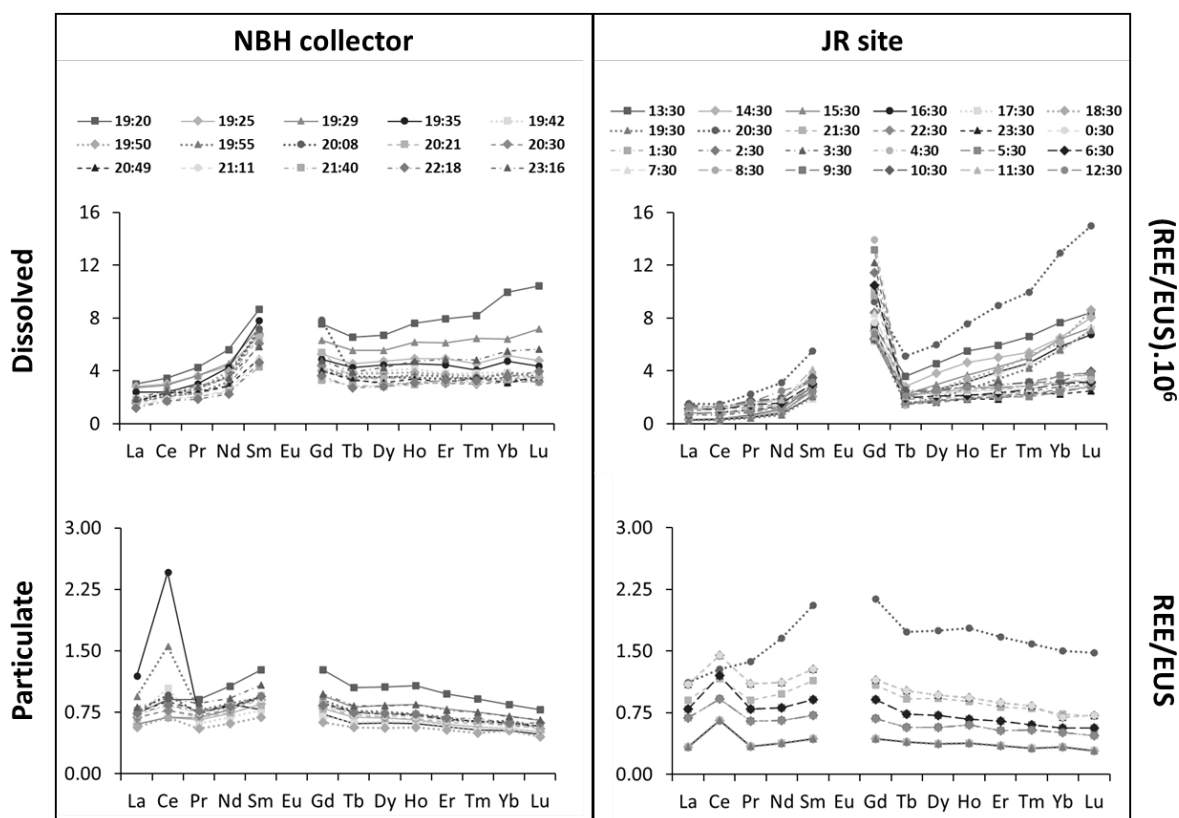


Fig. 6-3 : EUS-normalized concentration patterns for dissolved and particulate phases at the NBH collector and the JR sites.

For each sample, particulate metal concentrations were compared to total (particulate + dissolved) metal concentrations establishing statistical (Boxplot) distributions (Fig. 6-4). At the NBH collector site, the particulate phase was largely dominant. In fact, median values ranged from 84.3%

to 99.7% for all classic trace metals and REEs, except for Mo (60.8%) and Sr (46.0%) (Fig. 6-4). However, partitioning varied throughout the event, with the highest particulate proportion occurring during the first flush.

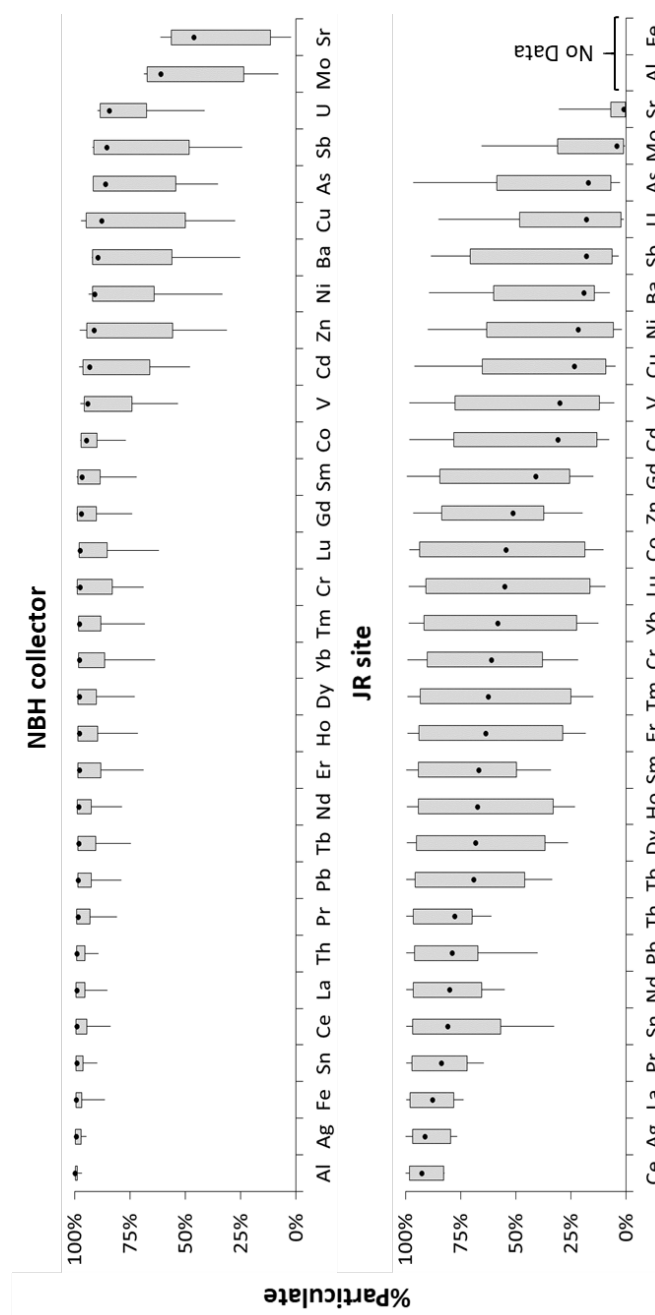


Fig. 6-4 : Distribution of the relative particulate metal contributions for the NBH collector and the JR sites.

6.3.3 Metal concentrations in the Jalle River (JR site)

The summary of the statistical parameters (minimum, maximum, median and mean values) of dissolved and particulate metal concentrations measured at the JR site are presented in Tab. 6-2. At the Jalle River site, temporal variability (expressed as the ratio of the maximum over the minimum

values) strongly differed from one element to another. The obtained concentration ratios ranged from 1.4 (As) to 23 (Cd) in the dissolved phase, and from 1.3 (Sr) to 17 (Sb) in the particulate phase expressed in mg.kg^{-1} . The particulate loads expressed in $\mu\text{g.L}^{-1}$ showed ratios from 159 (Ba) to $\sim 4,000$ (Cu) (Tab. 6-2).

Dissolved Cu, Zn_d , Sb_d , La_d , and Ce_d showed a peak at 8:30 PM (Fig. 6-2). Conversely, Cd_d , Ag_d and Gd_d showed their highest levels later in the night (Fig. 6-2). For most elements, the highest particulate concentrations occurred together with the maximum SPM concentration (e.g. Cu_p , Zn_p , Sb_p , La_p , Ce_p and Gd_p – Fig. 6-2). In contrast, Ag_p concentrations showed lowest values with the maximum SPM concentration (Fig. 6-2). Similar to Cd_d , Cd_p reached its maximum later in the night (Fig. 6-2).

At the JR site, the dissolved REE patterns showed a slight enrichment towards HREEs (Fig. 6-3). This trend is more pronounced for samples before 9:30 PM (before and during the rainy event). Particulate patterns showed a slight depletion towards HREEs (Fig. 6-3). The JR site was characterized by high Gd_d^* (maximum value = 10) and Ce_p^* (maximum value = 2.0). Similarly, the JR site presented moderate La_p^* (maximum value = 1.8).

As for the NBH collector site, particulate concentrations were compared to total (particulate + dissolved) concentrations (Fig. 6-4). At the JR site, statistical distribution displayed full range of variations with variable particulate contribution depending on the sample and the element. Median values were $>50\%$ for Ag, Sn, Pb, Th, Cr, Co, Zn and all REEs, except Gd (Fig. 6-4). In contrast, Gd, Cd, V, Cu, Ni, Ba, Sb, U, As, Mo and Sr had median values $<40\%$ (Fig. 6-4). As a result, the dissolved phase was dominant throughout nearly the whole rain event, except at the time of the SPM peak (8:30 PM and 9:30 PM; Fig. 6-2), when the particulate phase was dominant for all classic trace metals (except Sr) and REEs.

6.4 Discussion

6.4.1 Impact of rainy events on SPM and trace metals transport at the NBH collector site

The hierarchical cluster analysis was interpreted from the variables (e.g. classical trace metal and REE concentrations) to identify the existence/dominance of common metal sources and/or transport during the rainy event. The hierarchical cluster analysis at the NBH collector site suggests 3 distinct clusters.

The cluster 1 regroups X5-BOD, DOC, Ce_d , La_d , Pr_d , As_d , Mo_d , U_d , Co_d , Ni_d , Ba_d , Yb_d , Sr_d , Lu_d , Dy_d , Tb_d , Tm_d , Er_d , Ho_d , Sb_d and Fe_d (Fig. 6-5). Elements belonging to this cluster show the highest concentrations at the beginning of the monitoring and a general decrease during the rainy event (Ce_d , La_d , Pr_d , As_d , Mo_d , U_d , Co_d , Ni_d , Ba_d , Yb_d , Sr_d , Lu_d , Dy_d , Tb_d , Tm_d , Er_d , Ho_d and Sb_d ; Fig. 6-2), with possible

moderate peaks at different sampling times depending on the element (i.e. La_d, Ce_d and Sr_d; Fig. 6-2). The maximum values observed at the beginning of the rainy event were similar to recent mean values (unpublished data) observed in dry conditions. As the NBH collector site does not only receive rainwater but has a low water support related to groundwater (mainly from calcareous aquifers), the observed decrease during the event suggests an effect of dilution of groundwater by rainwater, less concentrated in dissolved metals/REEs.

The second cluster (Cluster 2) can be subdivided into 2 sub-clusters (Fig. 6-5):

- Sub-cluster 2A represented by COD, TKN, SPM, Pb_d, Nd_d, Sm_d, Cd_p, Sn_p, Mo_p, Ba_p, Zn_p, Cr_p, V_p, Th_p, Sr_p, Ni_p, Al_p and La_p;
- Sub-cluster 2B represented by DOC, Tb_p, Dy_p, Gd_p, Sm_p, Ho_p, Tm_p, Er_p, Yb_p, Lu_p, Nd_p, Pr_p, U_p, Pb_p, As_p, Co_p, Sb_p, Fe_p and Gd_d.

For the parameters grouped in Cluster 2, the concentrations are increasing to reach a peak at the beginning of the event and then decrease. Both sub-clusters of the Cluster 2 showed distinct behaviors with the highest concentrations with the SPM peak suggesting additional sources and/or sorption processes. The negative correlation between V_p and Th_p concentrations and SPM concentrations during the first flush suggests that the first flush is associated with coarse sediment transport leading to low concentrations of geogenic elements as previously shown in other systems (Furumai et al. 2002). Indeed, previous studies have shown that V and Th are clearly influenced by grain size at the regional scale (Coynel et al. 2016; Coynel et al. 2007). A chemical property of the lanthanides may explain the decrease of particulate REE concentrations as their atomic numbers increase. The ionic radius of REEs decreases from Light REEs (LREEs) to Heavy REEs (HREEs), resulting in an increase in the solubility constant from LREEs to HREEs (Sholkovitz 1992). As a result, LREEs are preferentially adsorbed to the surface of particles, whereas HREEs are preferentially present in the dissolved phase (Sholkovitz 1995).

The third cluster (Cluster 3) reflects the differences in temporal variability of Sn_d, Ag_d, Cd_d, Zn_d, V_d, Th_d, Cr_d, Cu_d and Al_d compared to other dissolved elements (Fig. 6-5). Also, this cluster regroups Ce_p, Ag_p and Cu_p. Even if there is no obvious common trend for these elements, their highest concentrations did not occur during the first sampling but when water discharges (Q) were high, as illustrated previously by Cu_d and Cu_p (Fig. 6-2).

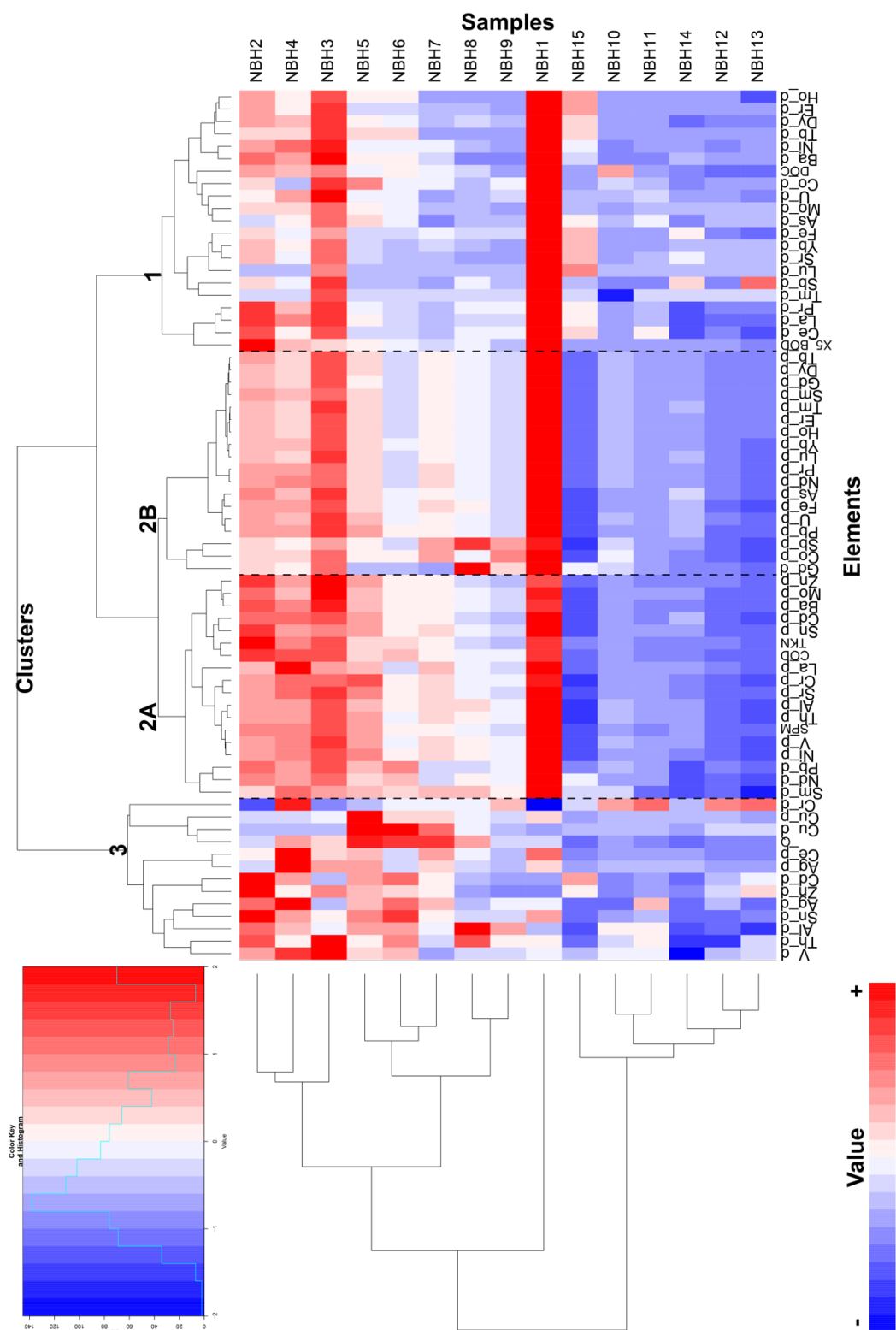


Fig. 6-5 : Statistical approach (Heatmap) for samples collected at the NBH collector site. Red tones identify clusters with high values for the corresponding variables, whereas low values tend to blue tones. The dashed lines are provided to separate the different clusters.

As the drainage area of NBH collector site is large, the different peaks of dissolved and particulate metals could indicate the rinsing of several areas (from proximal to most distal) with different characteristics. Indeed, the metals and their concentrations in road dust are highly dependent on the road surface and road traffic (vehicle speed, traffic intensity, proximity to acceleration, braking or congestion zones; Padoan et al., 2018). With a high temporal follow-up, successive emissions of road dust can be observed.

At the NBH collector site, the percentage of REEs extracted from Aqua Regia relatively to HCl/HNO₃/HF concentrations differ from an element to another. The Aqua Regia fraction was ~100% for LREE and decreased with HREEs from 100% (Tb) to 82% (Lu). It is interesting to note that samples 4 and 7 for Ce_p show a gap between the two attacks in favor of the HCl/HNO₃/HF digestion (Fig. 6-2). This difference can be explained by two distinct hypotheses: i) the Aqua Regia digestion is insufficient to extract the high quantity of Ce. ii) The second hypothesis is that Ce in the catalytic converters is present in the form of nanoparticles (CeO₂ - Montini et al., 2016) fixed on a mineral structure (cordierite body and washcoat). Due to mechanical stress during operation, Ce is emitted together with washcoat and/or cordierite debris. As a result, the presence of hydrofluoric acid in the triacid attack could be more effective in extracting this form of Ce.

6.4.2 Impact of rainy events on SPM and trace metals transport in Jalle River

Unlike the NBH collector site, the hierarchical cluster analysis for the JR site was interpreted from the individuals (samples) to highlight the temporal variability of the flood event in the Jalle River (Fig. 6-6). The hierarchical cluster analysis at the JR site shows 4 distinct clusters, each reflecting a different period during the flood event.

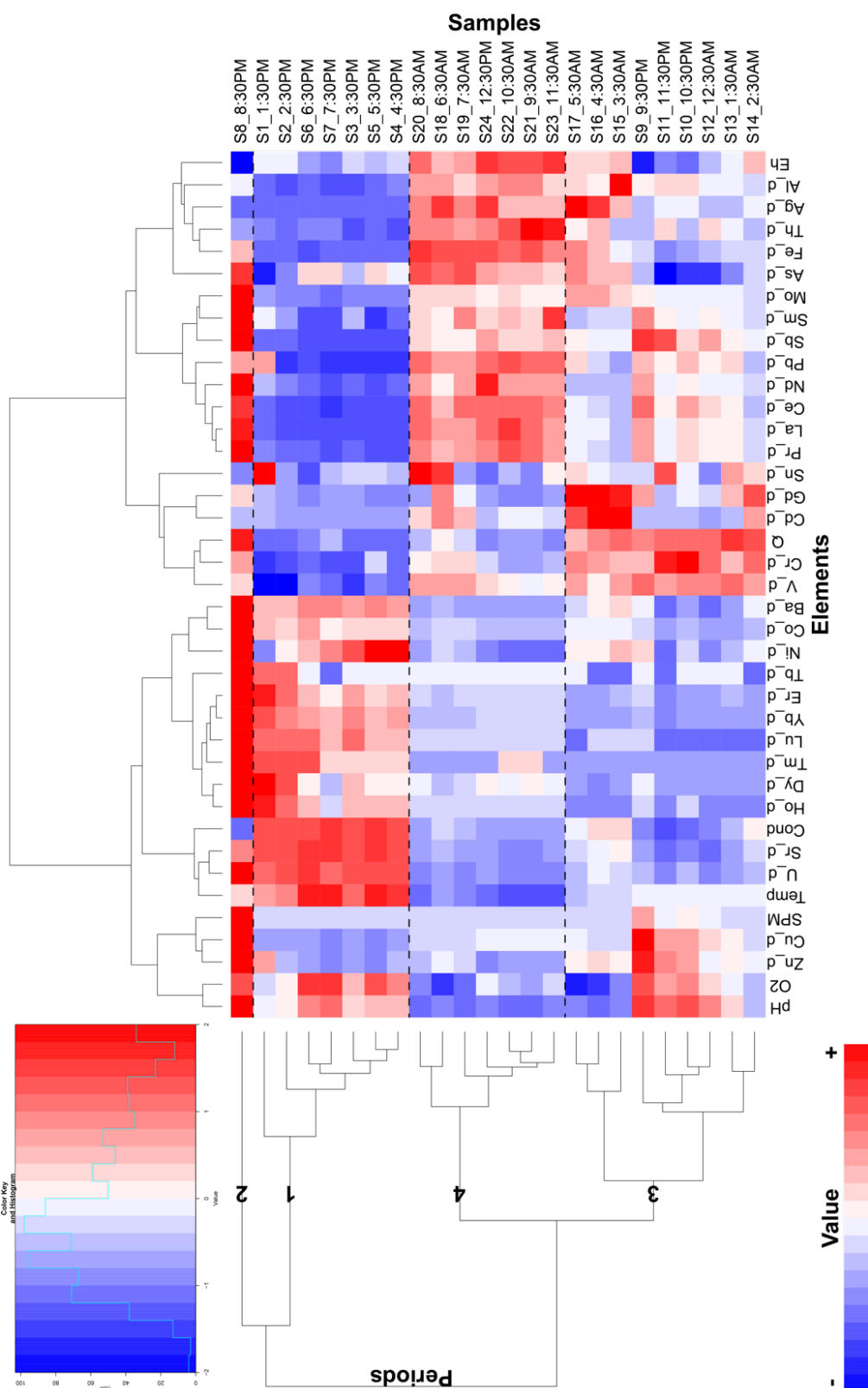


Fig. 6-6 : Statistical approach (Heatmap) for samples (marked by an S on the figure) collected in the Jalle River (JR site). Red tones identify clusters with high values for the corresponding variables, whereas low values tend to blue tones. The hierarchical cluster analysis shows 4 distinct clusters, each reflecting a different period during the flood event. The dashed lines are provided to separate the different periods.

6.4.2.1 Period 1: Basic discharge signature in low water condition

The first period covers the samples 1 to 7 (1:30 PM to 7:30 PM), when Co_d, Ba_d, Lu_d, Er_d, Ni_d, U_d, Sr_d, and, to a lesser extent, Tb_d displayed high concentrations at the beginning and a decrease during the flood event (Fig. 6-6). The samples from the first period show the geochemical signature of the Jalle River in low water conditions prior to the flood event. This is supported by the high Sr_d concentrations which show a hydrological support of the calcareous aquifers in the downstream watershed (Arrouays et al. 2015).

6.4.2.2 Period 2: Signals from trace metals associated with motor vehicle traffic

4.2.2 Period 2: Signals from trace metals associated with motor vehicle traffic

The second period represent one isolated sample (sample 8 – 8:30 PM) showing the highest dissolved classical trace metal and REE concentrations, especially for Zn_d, Cu_d, Ce_d or La_d (Fig. 6-6) concomitant with the peak of water discharge and SPM concentrations (except for Cd_d, Sn_d, Th_d, Ag_d and Al_d). These high values coincided with the maximum NBH collector inputs at the JR site (8:30 PM). In fact, the Jalle River is a slightly erosive system with low SPM concentrations, as observed for the SPM concentrations before/after the 8:30 PM peak. Therefore, it can be assumed that particulate metals associated with the SPM peak are mainly derived from road dust runoff (composed of a mixture of natural and anthropogenic sources) from NBH collector site. Accordingly, the NBH collector inputs have a real impact on the Jalle River metal transport for Cu, Zn, Sb, Pb, Co, Cd, La and Ce. These metals, identified as markers of the automotive activity, displayed concentrations similar to those reported for urban highways (Huber et al. 2016). Copper and Zn are present in several structural elements of motor vehicles such as: brake pads, tires, batteries, oils and greases of engines (Ball et al. 1998; Davis et al. 2001; Martínez and Poleto 2014; McKenzie et al. 2009; Sternbeck et al. 2002; von Uexküll et al. 2005); Zn is also used for the manufacture of safety fences (Dierkes and Geiger 1998) and asphalt (Martínez and Poleto 2014). Antimony is regularly studied to describe the highway source because of its frequent use for: brake pads, lubricants, tires and in engine alloys (Fujiwara et al. 2011; von Uexküll et al. 2005). Lead is used in various automotive parts, in paints and has served for decades as an additive in gasoline for its anti-knocking power, although Pb concentrations have continuously decreased during the last two decades due to its substitution in different emitting sources (e.g. Ball et al., 1998; Berbee et al., 1999; Legret and Pagotto, 1999; Kayhanian, 2012; Mangani et al., 2005). Cobalt is poorly documented in environmental studies. However, in the present study, the mean total Co (dissolved + particulate) concentration at the NBH collector site was 7.90 µg.L⁻¹, which is similar in magnitude as values reported for runoff water in Sweden (13.3 µg.L⁻¹; Bäckström et al. 2003). Cobalt is used in steel, paint and as an additive in diesel (Makepeace et al. 1995; Roeva 1996), supporting the idea that Co is a good marker of traffic-related emission. Cadmium can be used for the manufacture of few components of

motorized vehicles such as brake pads and may reflect inputs by automobile use. However, during the event, the NBH collector site contributes few to daily Cd_d flux of the Jalle River (5% - Fig. 6-7), suggesting that other sources prevail.

At the beginning and the end of the flood event on the Jalle River, the percentages of particulate REEs extracted by Aqua Regia were relatively low, i.e. ranging from 28% (Ce) to 75% (Tb) and from 39% (Ce) and 68% (Tb), compared to the samples showing the SPM peak. In fact, at 8:30PM the percentages were $\sim 100\%$ whatever the REEs (Fig. 6-2). The REE content in the 8:30 PM sample from JR site obtained from selective extraction is roughly identical to that of the NBH collector site, supporting the idea that the particulate metals (classical trace metals and REEs) at the JR site come from the NBH collector.

The knowledge on the presence of traffic-emitted REEs in the environment is extremely limited, particularly for runoff waters. Lanthanum and Ce are more and more used as additives in the oil industry (Fluid catalytic cracking, Innocenzi et al., 2015; Krishnamurthy and Gupta, 2015). Cerium is also used, along with the Platinum Group Metals (PGM) in catalytic converters (Montini et al. 2016; Wiseman et al. 2016). All these metals are preferably used in the form of nanoparticles (Montini et al. 2016). If the signals of these elements during the event may be attributed to traffic-related sources, the low Gd (dissolved and particulate) contribution of the NBH collector to the Jalle River suggest that automotive activity is not responsible of the Gd anomalies observed at the JR site.

6.4.2.3 Period 3: Signals from trace metals associated with the upstream watershed and/or WWTP

The third period covers samples 9 to 17 (9:30 PM to 5:30 PM) showing high Cr_d and V_d concentrations associated with high/moderate water discharges (Fig. 6-6). These are the first samples after the NBH collector contribution period, probably carrying signals from the upstream watershed. However, in this group, samples 15 to 17 (3:30 AM to 5:30 AM) had the highest concentrations of Gd_d , Cd_d measured at the JR site throughout the rain event, as well as relatively high Ag_d concentrations (Fig. 6-6). This signal cannot be explained by the NBH collector supply, but suggests urban wastewater inputs into the Jalle River, as Gd_d and Ag_d are known to be good tracers for urban wastewater. Several studies have related Gd_d anomalies in different aquatic systems to its use in medical structures (Hatje et al. 2016; Lerat-Hardy et al. 2019; Pereto et al. 2020; Song et al. 2017), as Gd serves as a contrast agent for MRI (Bau and Dulski 1996; Elbaz-Poulichet et al. 2002; Kulaksız and Bau 2011a). Furthermore, the normalized REE profile supports that the Gd_d peak at 4:30 AM is to 90% of anthropogenic origin. Silver is used by the medical industry, but also clothing and plastic industry, for its biocidal power (Blaser et al. 2008; Vance et al. 2015). The use of Cd is more ubiquitous, including i) the manufacture of car batteries; ii) the manufacture of plastics, where it serves as a stabilizer (ATSDR 2012; Sahmoun et al. 2005). During the 4 hours of the event, a WWTP located in the Jalle watershed upstream of the

JR site discharged $\sim 2,360 \text{ m}^3$ of treated wastewater but also had to bypass $\sim 3,700 \text{ m}^3$ of untreated wastewater directly into the river. The WWTP contributed up to 46% of the discharge of the Jalle River during the by-pass period, while during the low-water period (without storms) it contributed 32%. The by-pass can be explained by the fact that the WWTP was no longer able to treat the wastewater directly or to store more wastewater for post-event treatment. Previous work on several influent and effluent samples ($n = 6$) from this WWTP (REGARD project), has shown mean Cd_d and Ag_d concentrations of $0.194 \pm 0.27 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ and $0.038 \pm 0.018 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ in influent waters, respectively, and in effluent waters the respective mean concentrations of Cd_d , Ag_d and Gd_d were $0.146 \pm 0.201 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, $0.021 \pm 0.01 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ and $0.326 \pm 0.11 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Likewise, for influent waters, the mean concentrations of Cd_p and Ag_p are $0.033 \pm 0.038 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ and $0.080 \pm 0.048 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; for effluent waters, the mean concentration of Cd_p and Ag_p are $0.018 \pm 0.021 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ and $0.042 \pm 0.025 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. From these concentrations, the volume of treated wastewater discharged into the Jalle River and the volume of wastewater that has been by-passed, it is possible to estimate the dissolved and particulate metal fluxes from the WWTP. During the 4 hours of the event, the dissolved Cd , Ag_d and Gd_d fluxes were respectively 1.06 g, 0.19 g and 0.77 g. The particulate Cd and Ag_p fluxes are respectively 0.16 g and 0.40 g. The annual contribution per inhabitant to Cd_d reaching the WWTP is $0.002 \text{ g.inhab}^{-1}.\text{yr}^{-1}$, this flux estimate is of the same order of magnitude than that of a previous study carried out for main WWTPs of Bordeaux Metropole ($0.002 \text{ g.inhab}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ – Deycard et al., 2014). Also, the annual Cd_p contribution per inhabitant ($0.001 \text{ g.inhab}^{-1}.\text{yr}^{-1}$) of the Jalle River WWTP is of the same order of magnitude than that reported in the previous study ($0.001 \text{ g.inhab}^{-1}.\text{yr}^{-1}$). Finally, the annual contributions per inhabitant of Ag_d ($0.001 \text{ g.inhab}^{-1}.\text{yr}^{-1}$) and Ag_p ($0.003 \text{ g.inhab}^{-1}.\text{yr}^{-1}$) of the Jalle River WWTP are lower than previously estimated for the main WWTPs of Bordeaux Metropole (Ag_d : $0.01 \text{ g.inhab}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ and Ag_p : $0.006 \text{ g.inhab}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ – Deycard et al., 2017). This discrepancy may be due to the fact that, contrary to the Jalle River WWTP, the main Bordeaux Metropole WWTPs, located in the North and the South of the city, receive more wastewater from several hospitals.

The dissolved Cd and Cd_p fluxes estimated for the Jalle River WWTP were lower than that at the JR site (Supplementary Data 3), suggesting that the WWTP contributes 8.3% of dissolved inputs and 0.8% of particulate inputs transported at the JR site, which implies the presence of additional source(s) (e.g. leaching of upstream agricultural soils on which phosphate fertilizers containing cadmium are applied). During the 4 hours of the event, the WWTP contributed 37.1% of the Ag_d input to the Jalle River, making it a major source, whereas Ag_p flux in the WWTP was negligible, representing only 2.3% of that at the JR site (Supplementary Data 3). Finally, during the event, treated wastewater emitted by the WWTP contributed to 8.1% of Gd_d fluxes in the Jalle River (Supplementary Data 3), suggesting that the whole Gd_d flux might be roughly two-fold greater, because there is no data on the Gd_d

concentrations in the influent water, and therefore it is impossible to estimate the bypass flux. It will be interesting to determine this value in the future.

6.4.2.4 Period 4: Influence of the upstream watershed

The fourth and last period includes the samples 18 to 24 (6:30 AM to 12:30 PM) showing high values for Al_d, Fe_d, Ag_d, Th_d, As_d, Sm_d, Nd_d, Sb_d, Ce_d, La_d, and Pb_d (Fig. 6-6), interpreted as the geochemical signature of the upstream Jalle River watershed becoming dominant. Indeed, the pedology of the upstream part of the watershed is of the podzol type, which explains the increase of some metal concentrations such as Al and Fe as already observed in other systems (Viers et al. 2009). A better characterization of the influence of the watershed, according to the hydrological conditions, will have to be carried out.

6.4.3 Metal contribution by highway runoff water and importance of the first flush

Previous studies have developed formulae to determine the fluxes of dissolved and particulate metals exported per unit of road surface area and per year (Legret and Pagotto 1999; Schueler 1987). These methods are frequently used in the scientific literature (e.g. Barrett et al., 1998; Prestes et al., 2006). However, they require the monitoring of several rainfall events. For the present study, these methods are not applicable because only one event was monitored. Although this major event most likely represents an important part of annual fluxes, these fluxes cannot be extrapolated to the annual scale as they probably are not representative of lower intensity rainfall events during the year.

In general, gross fluxes provide information on the overall element budget at a given site, whereas specific fluxes (gross element fluxes divided by watershed surface area) allow for a direct comparison between sites of the transport derived from different watershed areas. A summary of gross fluxes and specific fluxes for both sites (NBH collector and JR site) are presented in the Supplementary Data 3.

The estimated water and SPM flux from the NBH collector site was 23,200 m³ and 4,900 kg during the 4 hours monitoring, accounting respectively for ~15% and 60% of the daily SPM flux of the Jalle River (158,000 m³ and 8,200 kg). The NBH collector metal contribution covers a wide range, depending on elements and partitioning, i.e. from 5% (Sr) to 40% (Cu) for the dissolved phase and from 30% (As) to 88% (Cu) for the particulate phase, note that the NBH collector site contribute to 78% for Sb_p (Fig. 6-7). The highest dissolved and particulate metal contributions are not only due to water and SPM contribution, suggesting that water and particles are enriched in these metals compared to the Jalle River, especially for dissolved and particulate Cu, Sb_p and Zn_d, Ce_d and Pb_d.

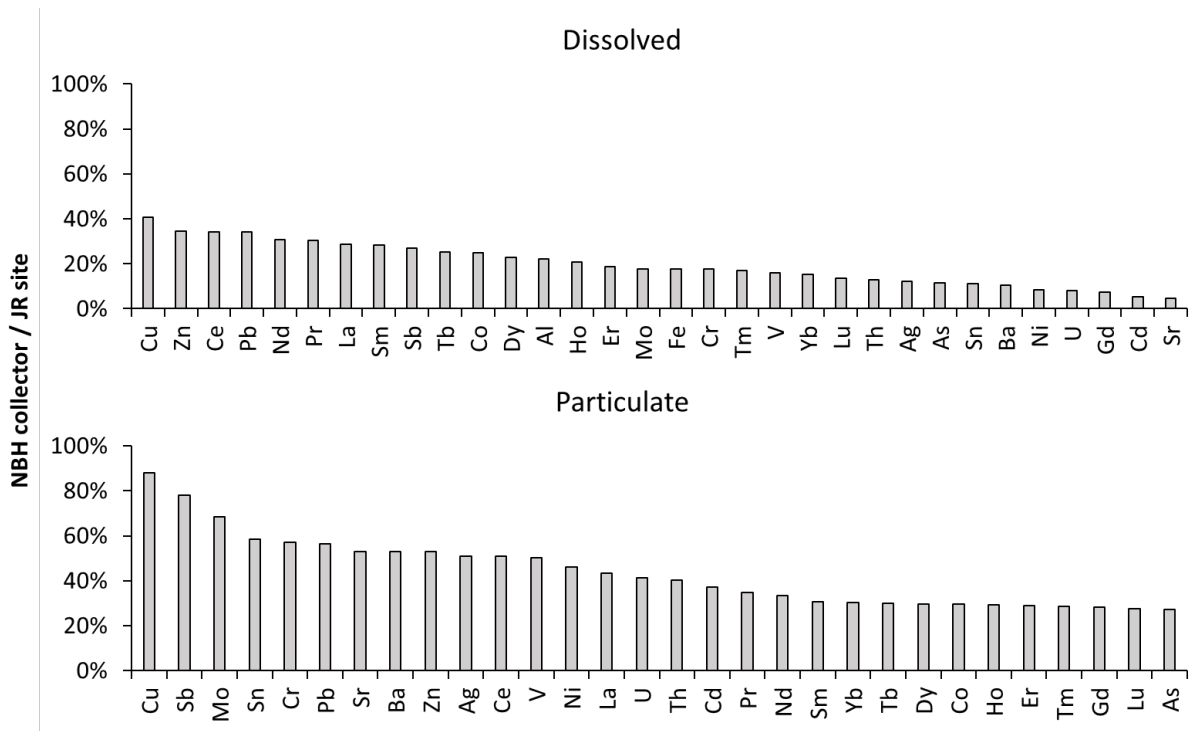


Fig. 6-7 : Ratio of dissolved and particulate metal contributions with respect to NBH collector and Jalle River (JR site).

The temporal variability of dissolved and particulate metal fluxes in the NBH collector is highlighted by the cumulated dissolved and particulate metal fluxes, expressed as the percent of metal fluxes over the time in combination with water flux for the dissolved phase and SPM flux for the particulate phase (Fig. 6-8). The first forty minutes of the event (i.e. <17% of time) contributed 35% of the water discharge exported by the NBH collector, transporting 32% - 63% of the dissolved metals load (Fig. 6-8). The same time span represented ~65% of both the total SPM flux and associated particulate metals, highlighting the importance of monitoring the first minutes of rainy events, even if the first flush does not necessarily correspond to the maximum water discharge.

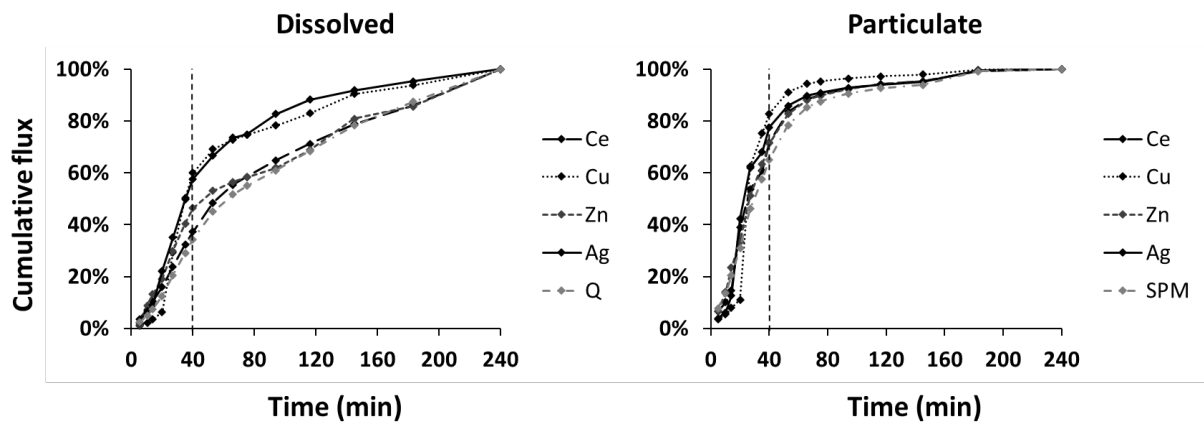


Fig. 6-8 : Temporal variability of water discharge (Q), SPM, dissolved and particulate fluxes expressed by the relation between cumulative fluxes and time at the NBH collector site. Dashed lines represent 40 minutes (i.e. ~17% of time).

6.4.4 Conception of a highway runoff water treatment plant

The functioning of recent sewage networks is currently based on separate networks, i.e. networks separating domestic wastewater from surface runoff. In this case, runoff water is generally discharged without treatment (or after minimum treatment to reduce the particulate phase) into the aquatic environment, raising the problem of dispersing metals and other contaminants. An "in-pipe" treatment may be necessary to limit metal fluxes spilled at the outlet of the separate network. In the framework of the REGARD project, a technology for the treatment of micropollutants in runoff before emission into the Jalle River was implemented by means of a demonstration plant pilot on a derivation of the NBH collector (Salsnes® - Jansen, 2016). This technology relied on a coupled rotating-belt filtration based using injection of reagents: three with anionic coagulant and flocculant (SNF EM630) and one with cationic flocculant (SNF EM 840 CT).

Several factors need to be considered to treat highway runoff so that it does not have a negative impact on surface water (Huber et al. 2016). It is important adjust the treatment to the different main carrier phases. Considering that particles are the dominant carrier phase, it appears necessary to set up a filtration and/or decantation system to limit metal exports. Particulate metals are eliminated up to 80% in the presence of reagents (coagulation/flocculation or flocculation alone). The decrease of pollution is directly correlated to the SPM decrease by the demonstration plant pilot. Thus, the impact of the demonstration plant pilot, to reduce the pollution, become lower in the case lower SPM concentrations.

However, some metals have important dissolved fluxes (e.g. Cu and Zn). Based on the results obtained with the demonstration plant pilot, dissolved metals are not eliminated from waters even in the presence of reagents. Concentration of certain metals, such as Co_d , Zn_d and Ni_d , were even greater after the treatment than before, probably due to impurities provided by the coagulant. It is therefore useful to set up another treatment device to reduce dissolved metal fluxes (Kayhanian et al. 2012) such as the use of membrane filtration, a technology that is already used in WWTPs (Fu and Wang 2011).

High frequency monitoring at the NBH collector site has shown that most of metal fluxes are carried by the first flush waters. However, it is still necessary to treat all runoff waters for several reasons (Flint and Davis 2007; Maniquiz-Redillas and Kim 2014): i) it is possible that a second flush of heavily contaminated waters occurs depending the size and/or morphology of the watershed and/or the specificity of the highway sites; and ii) although a relationship exists between metal concentrations and the intensity of the rainy event (e.g. Crabtree et al., 2006; Kang et al., 2008; Pitt et al., 1995), not all the metals attached to the highway surfaces may be mobilized by the first rainy event following a dry weather period (Cristina and Sansalone 2003). Joint Research and Development involving both the

scientific community and managers is necessary to develop an efficient technology to treat different runoff waters and particularly those of the first flush.

6.5 Conclusion

At the end of this work several points can be concluded: i) the urban highways are non-negligible sources for a variety of metals and their runoff can affect aquatic ecosystems, especially the first flush waters; ii) emerging metals such as Ce appear to be good tracers for automotive activities; and iii) the partitioning of trace metals in the present work suggests that the treatment of runoff waters should cover both, the particulate and the dissolved phase.

Climate change tends to impact precipitation patterns with increasing periods of low river water (and consequently weaker dilution of contaminants) and changes in the occurrence of rainy/flood events that may serve as main contaminant vectors. It is therefore important to precisely quantify metal fluxes resulting from automobile activity during rainy episodes in order to i) better understand their potential impact on aquatic ecosystems, ii) develop efficient runoff treatment strategies for both historically used metals and those of emerging concern due to recent high-tech applications and iii) aim at recycling rare and/or precious metals for which there is growing demand and a risk of shortage (the so-called Technology Critical Elements; e.g. PGM, REEs).

Acknowledgments

This work has been supported by the Regional Water Agency (Agence de l'Eau Adour-Garonne) and the “Office Français de la Biodiversité” in the frame of the REGARD Project: “Comprehensive and integrated programme against micropollutants (Bordeaux-Métropole)”. The authors thank Bruno Barillon and Ywann Penru (CIRSEE) for managing the demonstration plant pilot and Lionel Dutruch for his analytical assistance. The analyses were performed by the instrumental platform “Majeurs et Métaux traces” (M&Ms, EPOC, University of Bordeaux). The author Antoine Lerat-Hardy has benefited from a PhD grant by the French Ministry of “Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation”.

Declarations

Funding: This work has been supported by the Regional Water Agency (Agence de l'Eau Adour-Garonne) and the “Agence Française pour la Biodiversité” in the frame of the REGARD Project: “Comprehensive and integrated programme against micropollutants (Bordeaux-Métropole)”. The authors Antoine Lerat-Hardy has benefited from a PhD grant by the French Ministry of “Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation”.

Conflicts of interest: The authors declare no conflicts of interest.

Availability of data and material: The datasets generated during and/or analysed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

Author's contributions: Antoine LERAT-HARDY (Writing – original draft; Data curation; Conceptualization), Alexandra COYNEL (Writing – original draft; Supervision, Conceptualization, Investigation), Jörg SCHÄFER (Writing – review & editing, Validation), Antoine MARACHE (Writing – review & editing; Formal Analysis), Clément PERETO (Writing – review & editing), Cécile BOSSY (Writing – review & editing), Marion-Justine CAPDEVILLE (Writing – review & editing, Investigation), Damien GRANGER (Writing – review & editing, Investigation).

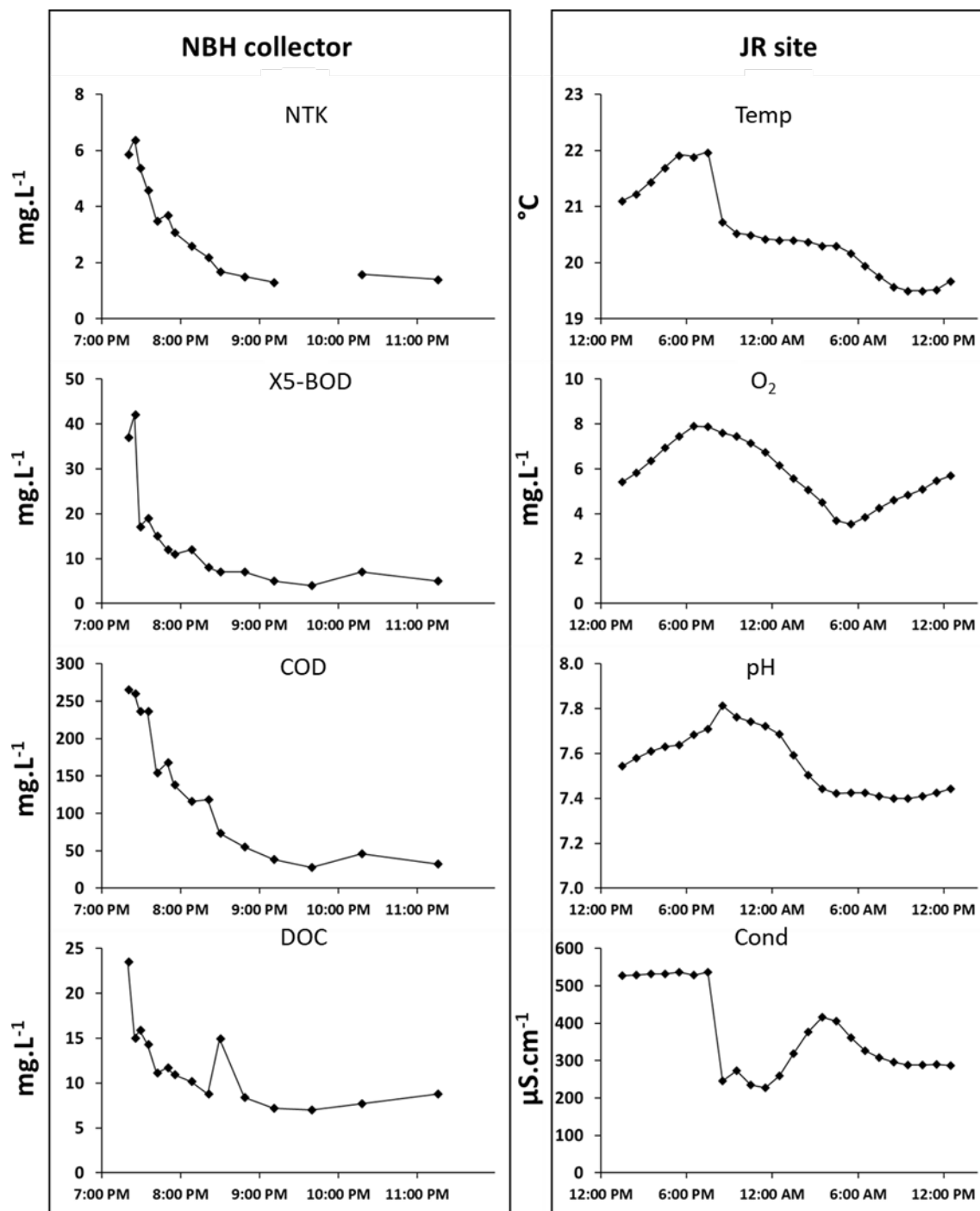
Supplementary Data

Supplementary Data 1: Percentage of RSD and recovery of the different certified reference materials used.

	Values	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
		NRCSLRS-6 (ng.L-1)	RSD Recovery	7% 102%	9% 101%	4% 100%	9% 97%	5% 95%	24% 97%	9% 101%	5% 94%	5% 86%	N.D. N.D.	14% 111%	N.D. N.D.	6% 95%	4% 92%	6% 92%	N.D. N.D.	7% 87%
BCR 667 (mg.kg-1)	RSD Recovery	N.D. N.D.	8% 98%	7% 96%	9% 99%	9% 103%	15% 92%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	9% 97%	N.D. N.D.	8% 85%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	10% 91%	6% 88%	N.D. N.D.	N.D. N.D.
NIST 8704 (mg.kg-1)	RSD Recovery	6% 97%	6% 92%	6% 94%	8% 97%	N.D. N.D.	14% 90%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	7% 109%	N.D. N.D.	10% 87%	7% 96%	10% 94%	15% 93%	7% 89%	N.D. N.D.	N.D. N.D.
NIST 1646a (mg.kg-1)	RSD Recovery	8% 93%	8% 88%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	10% 102%	9% 101%	6% 104%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	85% 136%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	9% 98%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.

	Values	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		NRCSLRS-6 (ng.L-1)	RSD Recovery	8% 91%	8% 96%	8% 99%	6% 97%	6% 97%	11% 86%	6% 89%	7% 85%	7% 89%	10% 91%	7% 89%	11% 87%
BCR 667 (mg.kg-1)	RSD Recovery	6% 90%	7% 89%	7% 100%	2% 90%	3% 100%	3% 90%	4% 86%	4% 80%	2% 84%	3% 83%	2% 78%	4% 81%	3% 76%	4% 75%

Supplementary Data 2: Temporal evolution of nitrogen concentration (NTK), biological oxygen demand (X5-BOD), chemical oxygen demand (COD) and dissolved organic carbon concentration (DOC) at the NBH collector site. Temporal evolution of water temperature (Temp), dissolved oxygen concentration (O₂), pH and conductivity (Cond) at the JR site.



Chapitre 6. Impacts of highway runoff on metal contamination including Rare Earth Elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France)

Supplementary Data 3: Gross fluxes and specific fluxes (fluxes divided by surface area) for the NBH collector site during the 4 hours and the Jalle River.

	NBH collector (g.4h-1)		JR Site (g.d-1)		NBH collector ($\mu\text{g.4h-1.m-2}$)		JR Site ($\mu\text{g.d-1.m-2}$)	
	Dissolved	Particulate	Dissolved	Particulate	Dissolved	Particulate	Dissolved	Particulate
La	1.83	164	6.43	379	0.101	9.01	0.019	1.15
Ce	4.57	467	13.3	914	0.251	25.7	0.040	2.77
Pr	0.627	36.5	2.07	105	0.034	2.01	0.006	0.319
Nd	3.05	152	9.92	457	0.168	8.37	0.030	1.38
Sm	1.03	31.4	3.67	103	0.057	1.73	0.011	0.312
Gd	0.693	25.7	9.54	90.7	0.038	1.41	0.029	0.275
Tb	0.079	3.32	0.313	11.1	0.004	0.182	0.001	0.034
Dy	0.496	20.4	2.17	68.9	0.027	1.12	0.007	0.209
Ho	0.105	4.07	0.506	13.9	0.006	0.224	0.002	0.042
Er	0.305	11.0	1.64	38.1	0.017	0.605	0.005	0.116
Tm	0.043	1.50	0.255	5.22	0.002	0.082	0.001	0.016
Yb	0.308	9.76	2.03	32.2	0.017	0.536	0.006	0.098
Lu	0.047	1.31	0.346	4.74	0.003	0.072	0.001	0.014
V	41.0	546	255	1087	2.25	30.0	0.774	3.29
Cr	14.3	446	81.3	780	0.786	24.5	0.246	2.36
Co	8.08	136	32.3	460	0.444	7.49	0.098	1.39
Ni	22.4	170	269	368	1.23	9.31	0.815	1.12
Cu	528	4779	1301	5423	29.0	263	3.94	16.4
Zn	870	7720	2524	14610	47.8	424	7.65	44.3
As	16.4	84.7	144	311.8	0.899	4.66	0.436	0.945
Sr	650	417	14310	787	35.7	22.9	43.4	2.38
Mo	19.2	23.4	108	34.2	1.05	1.29	0.327	0.104
Ag	0.062	8.9	0.515	17.5	0.003	0.491	0.002	0.053
Cd	0.685	7.3	12.8	19.7	0.038	0.403	0.039	0.060
Sn	1.95	170	17.7	290	0.107	9.33	0.054	0.880
Sb	21.3	109	79.2	140	1.17	5.99	0.240	0.424
Ba	279	1853	2673	3501	15.3	102	8.10	10.6
Pb	12.0	551	35.1	979	0.660	30.3	0.106	2.97
Th	0.333	26.6	2.59	66.0	0.018	1.46	0.008	0.200
U	1.75	8.8	21.6	21.2	0.096	0.483	0.065	0.064
Al	0.838	247	3.80	N.D.	0.046	13.6	0.012	N.D.
Fe	1.99	190	11.3	N.D.	0.109	10.5	0.034	N.D.

Synthèse récapitulative du Chapitre 6

L'étude « *Impacts of highway runoff on metal contamination including Rare Earth Elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France)* » se focalise sur la source routière. Il s'agit d'un article soumis à « *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* » dans l'édition spéciale « *Environmental Fate and Effects of Road Runoff* ». Elle repose sur un constat : les villes s'étendent de plus en plus loin des centres-villes, accentuant la mobilité des habitants. L'amélioration insuffisante des systèmes de transport public fait des véhicules à moteur privés le mode de transport le plus utilisé (Marks, 2016). En outre, les nouvelles technologies automobiles (e.g. les convertisseurs catalytiques) ont généré de nouvelles émissions en contaminants métalliques, tels que les platinoïdes et un certain nombre d'autres éléments tels que les REE (Ce, La, Nd) (Schäfer and Puchelt, 1998; Wiseman et al., 2016). Des précédentes études ont montré que les émissions liées au trafic automobile se concentrent dans les poussières routières et que ces dernières sont le réceptacle de multiples micropolluants organiques et inorganiques, naturels et anthropiques, tels que les métaux (Eriksson et al., 2007; Smullen et al., 1999). Ces poussières de route ont un potentiel de toxicité élevé pour les écosystèmes aquatiques lorsqu'elles sont transportées par les eaux de ruissellement. Si la plupart des études se sont portées sur certains métaux (e.g. Cu, Zn, Cd, Pb et Ni), les données disponibles pour d'autres métaux classiques (e.g. Co et Sb) ou métaux émergents comme les REE.

Plusieurs études ont caractérisé la contamination métallique des eaux de ruissellement provenant des routes urbaines et des parkings. Cependant, en raison de leur surface limitée et donc de leurs contributions potentielles supposées faibles, les autoroutes urbaines sont nettement moins documentées. De même, la plupart des études reposaient uniquement sur une phase (dissoute, particulaire ou bien totale) ne permettant pas d'étudier la partition dans les eaux de ruissellement.

L'étude vise à évaluer l'impact des eaux de ruissellement autoroutière, arrivant à un collecteur (NBH), au cours d'un orage d'été, en septembre 2016, sur la contamination métallique d'une petite rivière urbaine, la Jalle. Les principaux objectifs de cette étude sont : i) d'analyser la variabilité temporelle des ETM dissous et particulaires ; ii) de déterminer les ETM issus du ruissellement des poussières de routes et ceux issus des autres sources urbaines ; iii) d'évaluer la contribution des flux en ETM dissous et particulaires des eaux de ruissellement par rapport à ceux exportés par la Jalle durant cet événement, en mettant l'accent sur les premières eaux de ruissellement (<40 minutes) ; et iv) d'aborder la question du traitement des eaux de ruissellement suite à la mise en place d'un pilote expérimental sur une déviation des eaux de ruissellement.

Pour le NBH, un échantillonnage à haute fréquence a été effectué le 13 septembre 2016 entre 19h30 et 23h30 (15 échantillons en 4 heures). Les intervalles d'échantillonnage ont progressivement augmenté de 5 minutes au début de l'événement à 1 heure à la fin de l'événement. En parallèle, durant 24 heures, du 13 septembre midi au 14 septembre midi, un suivi hydrogéochimique a été effectué sur la Jalle avec un échantillonnage horaire (chaque échantillon intégrant 3 échantillons toutes les 20 min) à l'aide d'un échantillonneur automatique (SIGMA 900P) sur la rive droite de la rivière.

L'interprétation des variables (e.g. concentrations en métaux) provenant du NBH a été réalisée par le biais d'une analyse hiérarchique par groupes (CHA). La CHA a permis d'identifier l'existence/dominance de sources de métaux communs et/ou de transport pendant l'événement pluvieux. Trois groupes distincts sont obtenus (Fig. 6-9) :

- Le premier groupe rassemble les métaux dissous qui présentent les valeurs les plus fortes au début de l'événement (Ce_d , La_d , Pr_d , As_d , Mo_d , U_d , Co_d , Ni_d , Ba_d , Yb_d , Sr_d , Lu_d , Dy_d , Tb_d , Tm_d , Er_d , Ho_d , Sb_d et Fe_d), et par la suite une diminution au cours du temps avec d'éventuels pics modérés à différents moments d'échantillonnage en fonction de l'élément (e.g. La_d , Ce_d , Sr_d). Le NBH est un collecteur d'eaux pluviales mais il reçoit également une contribution d'un petit affluent de la Jalle, le Limancet. Ce dernier est hydrologiquement soutenu par des eaux souterraines provenant principalement d'aquifères calcaires. La signature géochimique observée au début de l'événement correspond donc aux apports de ces eaux souterraines. La diminution des concentrations observée par la suite suggère un effet de dilution des eaux souterraines par l'eau de pluie qui est moins concentrée en métaux dissous.
- Le second groupe peut être subdivisé en 2 sous-groupes : i) Cd_p , Sn_p , Mo_p , Ba_p , Zn_p , Cr_p , V_p , Th_p , Sr_p , Ni_p , Al_p et La_p ; ii) Tb_p , Dy_p , Gd_p , Sm_p , Ho_p , Tm_p , Er_p , Yb_p , Lu_p , Nd_p , Pr_p , U_p , Pb_p , As_p , Co_p , Sb_p et Fe_p . Pour les métaux regroupés dans le groupe 2, les concentrations augmentent pour atteindre un pic au début de l'événement, puis diminuent. Les deux sous-groupes du groupe 2 ont montré des comportements distincts avec les concentrations les plus élevées avec le pic de MES suggérant des sources additionnelles et/ou des processus de sorption. La corrélation négative entre les concentrations de V_p et Th_p et les concentrations en MES dans les premières eaux de ruissellement laisse supposer que ces premiers échantillons sont associés à un transport de sédiments grossiers conduisant à de faibles concentrations d'éléments géogéniques ou anthropiques.
- Enfin, le troisième groupe reflète les différences de variabilité temporelle de Sn_d , Ag_d , Cd_d , Zn_d , V_d , Th_d , Cr_d , Cu_d et Al_d par rapport aux autres éléments dissous. De plus, Ce_p ,

Ag_p et Cu_p sont présents dans ce groupe. Les concentrations les plus élevées ne se sont pas produites lors du premier échantillonnage, mais lorsque les débits étaient élevés.

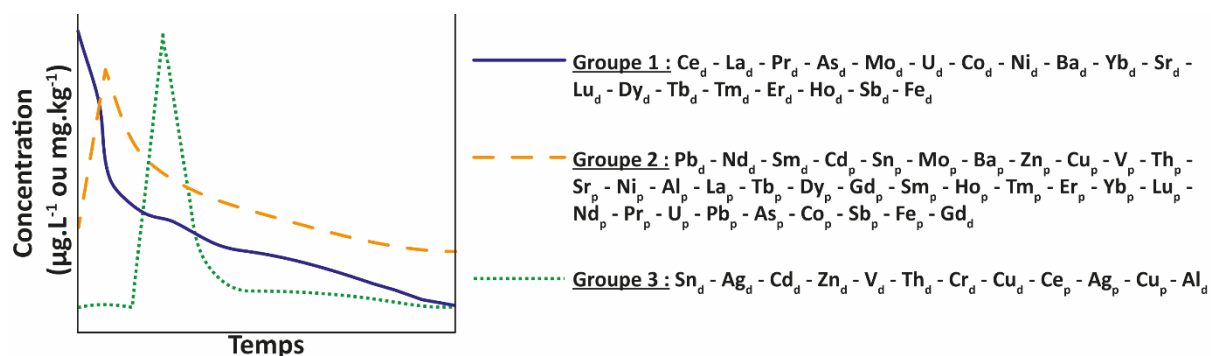


Fig. 6-9 : Evolution temporelle des concentrations en ETM dissous et particulaires au collecteur d'eaux pluviales NBH.

Le NBH récupère les eaux pluviales d'une zone importante de l'autoroute bordelaise. Les différents pics de métaux dissous et particulaires semblent indiquer le lessivage de plusieurs zones (de la plus proximale à la plus distale) ayant des caractéristiques différentes. En effet, les métaux, et leurs concentrations, dépendent fortement de la surface de la route et des caractéristiques du trafic routier (Padoan et al., 2018).

Au NBH, les concentrations en Ce_p diffèrent, pour deux échantillons, entre la fraction eau régale et la fraction totale (digestion tri-acides). Pour ces deux échantillons, les teneurs en Ce_p issues de la digestion totale sont nettement supérieures à celles obtenues par la digestion à l'eau régale, alors que les autres échantillons ne montrent pas de différence entre les deux digestions (comme pour les autres LREE). Cette différence peut s'expliquer par deux hypothèses distinctes : i) la digestion à l'eau régale est insuffisante pour extraire une quantité élevée de Ce ; ii) La deuxième hypothèse est que Ce dans les pots catalytiques est présent sous forme de nanoparticules (CeO₂) qui sont fixées sur une structure (« washcoat » et cordiérite). L'émission de cérium se fait par l'émission de débris de « washcoat » et/ou de cordiérite. Par conséquent, la présence d'acide fluorhydrique pourrait être plus efficace pour extraire cette forme de Ce.

Contrairement au NBH, la CAH pour la Jalle a été interprétée à partir des individus (échantillons) pour mettre en évidence la variabilité temporelle de l'évènement. La CAH montre 4 groupes distincts, reflétant différentes périodes lors de l'évènement (Fig. 6-10) :

- La première période rassemble les échantillons de 13h30 à 19h30. Ces échantillons montrent la signature géochimique de la Jalle dans des conditions d'étiage. Ceci est confirmé par les concentrations élevées de Sr_d qui traduisent un soutien hydrologique des aquifères calcaires présents sur la section aval du bassin versant.

- La seconde période est représentée par un échantillon isolé (20h30) qui montre les concentrations en métaux dissous (sauf pour Cd_d, Sn_d, Th_d, Ag_d et Al_d) et particulaires (exprimées en mg.kg⁻¹) les plus élevées. Ces fortes teneurs en métaux dissous et particulaires sont concomitantes avec le pic de débit et les plus fortes concentrations en MES. Ces valeurs élevées correspondent à l'apport du NBH à la Jalle. De plus, en condition d'étiage la Jalle est un système faiblement érosif avec de faibles concentrations en MES, les métaux particulaires proviendraient donc principalement du ruissellement des poussières de routes du NBH. De même, pour l'échantillon de 20h30 le pourcentage de REE extrait par la digestion eau régale est d'environ 100 %, quelle que soit la REE. L'extraction sélective de l'échantillon de 20h30 est donc à peu près identique à celle du NBH, renforçant l'idée que les métaux particulaires proviennent bien du NBH. Le NBH a un impact réel sur la Jalle en Cu, Zn, Sb, Pb, Co, Cd, La et Ce. Ces métaux sont identifiés comme des marqueurs de l'activité automobile. Notre étude a présenté des concentrations de métaux similaires à celles rapportées dans des précédentes études.
- La troisième période couvre les échantillons de 21h30 à 05h30. Il s'agit des premiers échantillons prélevés après la contribution du NBH. Ils semblent refléter l'influence d'une, ou des, source(s) anthropique(s) située(s) en amont sur le bassin versant de la Jalle. Cependant, dans ce groupe, les échantillons de 3h30 à 5h30 présentent les concentrations les plus élevées de Gd_d, Cd_d et des concentrations relativement élevées en Ag_d. Nous avons démontré que le pic de Gd_d à 4h30 du matin est d'origine anthropique à 90% témoignant d'une influence d'eaux usées. Une station d'épuration se trouve en amont sur le bassin versant de la Jalle. Pendant les 4 heures de l'événement, la station d'épuration a rejeté des eaux usées traitées, mais a également dû effectuer un by-pass d'eaux usées directement dans la rivière. Au cours du by-pass, la STEU a contribué à hauteur de 46 % du volume d'eau de la Jalle, alors qu'en période d'étiage (sans précipitation), elle contribue à hauteur de 32 %. Nous avons pu estimer que la STEU contribuerait à 8,3 % des apports en Cd_d et à 0,8 % des apports en Cd_p, ce qui suggère la présence d'une ou plusieurs sources supplémentaires (e.g. le lessivage des sols agricoles en amont sur lesquels sont appliqués des engrais phosphatés contenant du Cd). Pendant les 4 heures de l'événement, la STEU a contribué à 37% des apports de Ag_d de la Jalle, ce qui en fait une source importante. Inversement, les flux de Ag_p de la STEU sont nettement inférieurs (2,3 %) à ceux de la Jalle. Enfin, pendant l'événement, la contribution de la STEU à la Jalle en Gd_d est de 8,1%. Cependant, cette valeur est probablement sous-estimée car elle ne correspond qu'au flux dissous des eaux usées traitées (et non au by-pass).

- La quatrième et dernière période comprend les échantillons de 6h30 à 12h30 et témoigne de l'influence amont du bassin versant. La pédologie de la partie amont du bassin versant est de type podzol, ce qui explique l'augmentation de certaines concentrations de métaux tels que Al et Fe comme déjà observé pour d'autres systèmes (Viers et al., 2009).

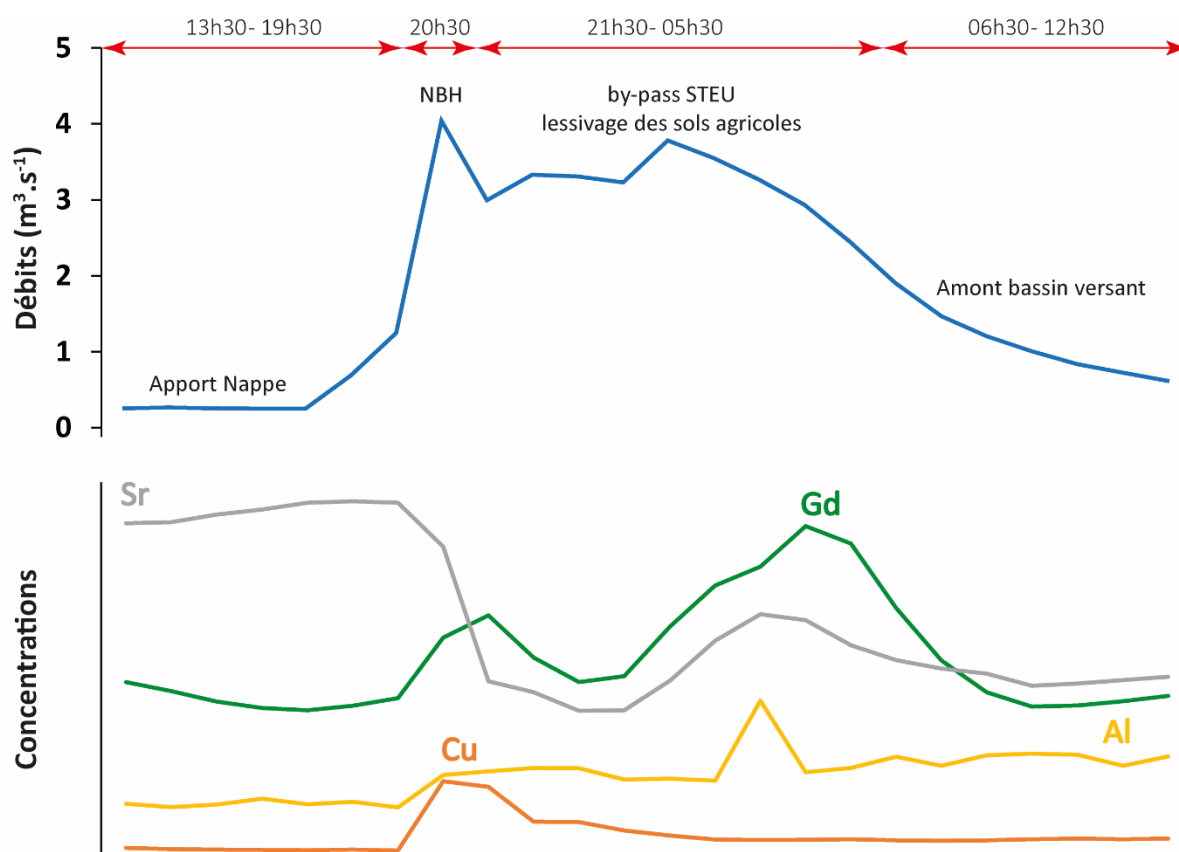


Fig. 6-10 : Evolution des débits et signature géochimique de chaque source au cours de l'événement orageux de Septembre 2016.

Un des points marquants de cette étude a été l'évaluation de la contribution du NBH à la Jalle. Ainsi, au cours de l'événement, le NBH contribue, respectivement, à 15 % et 60 % des flux d'eau et de MES journaliers de Jalle. La contribution du NBH en métaux diffère sensiblement selon l'élément et la phase porteuse, de 5 % (Sr) à 40 % (Cu) pour la phase dissoute et de 30 % (As) à 88 % (Cu) pour la phase particulaire. Le cuivre, Zn et Ce sont les trois métaux dissous dont la contribution du NBH à la Jalle est la plus forte ; pour la phase particulaire il s'agit de Cu, Sb et Mo. Au cours des quarante premières minutes de l'événement (c'est-à-dire <17% du temps), le NBH a contribué jusqu'à 63% du flux en métaux dissous et 65% du flux total de MES (et des métaux particuliers associés) exportés à la Jalle alors que pour cette même période, la contribution du flux d'eau est de 35%. Ce dernier point justifie

pleinement de caractériser les premières minutes d'un événement pluvieux qui ne correspond pas nécessairement au débit maximal.

Dans le cadre cette étude, une technologie de traitement a été mise en œuvre. Il s'agissait d'un pilote de démonstration (Salsnes - (Jansen, 2016) installé sur une dérivation du NBH. Cette technologie nécessitait une filtration couplée à une courroie rotative basée sur une injection de réactifs testés au cours de plusieurs campagnes (trois avec un coagulant, un avec un floculant anionique et un avec un floculant cationique). En l'absence de réactifs chimiques, nous avons pu mettre en évidence la réduction des métaux particuliers était faible ou nulle. Cela est probablement dû au fait qu'aucune galette ("cake") de filtration n'est formée, alors que les métaux particuliers sont éliminés jusqu'à 80% en présence de réactifs (coagulation/floculation ou floculation seule). Les métaux dissous n'ont pas été éliminés des eaux de ruissellement, et ce, même en présence de réactifs. Certains résultats ont même montré que le pilote pouvait faire augmenter les concentrations (e.g. Co, Zn et Ni) probablement en raison des impuretés présentes dans les réactifs. Si le pilote de démonstration semble donc efficace pour retenir les métaux particuliers, il n'est pas assez efficace pour les métaux dissous. Pour ces derniers, la mise en place d'un autre dispositif de traitement est nécessaire comme, par exemple, la filtration sur membrane qui est déjà utilisé par certaines STEU (Fu and Wang, 2011).

En conclusion, ce travail a permis de déterminer que les autoroutes urbaines peuvent être des contributeurs importants en certains métaux pour les environnements aquatiques, et ce, malgré leurs surfaces limitées. De même, certains métaux émergents tel que Ce semblent être de bons traceurs de l'activité automobile, même si les anomalies restent pour l'instant encore faibles. La partition des métaux traces dans les eaux de ruissellement révèle l'importance de se concentrer aussi bien sur la phase dissoute que sur la phase particulaire dans une optique de traitement. A l'issue de cette étude, il apparaît nécessaire de continuer à caractériser les eaux de ruissellement issues des surfaces autoroutières, et ce, particulièrement pour les REE qui devraient voir leurs concentrations croître dans les prochaines années.

Le chapitre suivant (Chapitre 7) vise à comprendre l'influence des deux sources urbaines détaillées précédemment sur un environnement aquatique. Le chapitre 7 traitera donc de la dynamique spatiale et temporelle des ETM classiques et émergents, pour les phases dissoutes et particulaires, dans la Jalle ; rivière urbaine qui est sous l'influence des deux rejets anthropiques précédents.

Chapitre 7. Sources and dynamics of trace metals in an urban river under geogenic and anthropogenic influences: the Jalle River (Bordeaux Metropole, France).

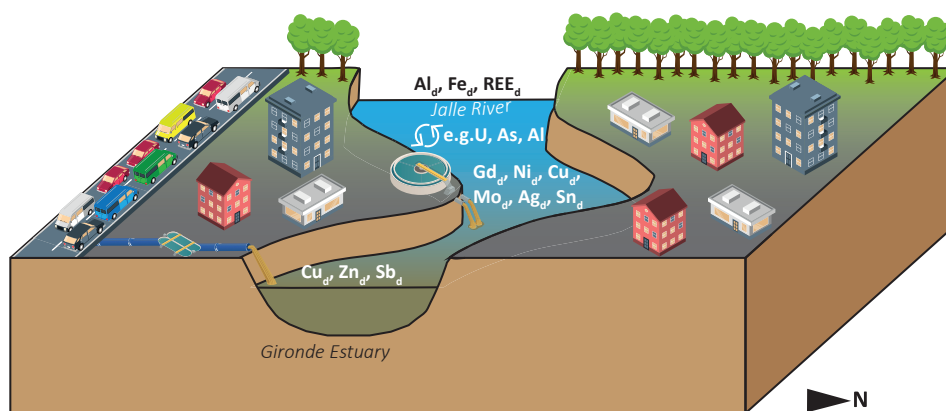
Antoine Lerat-Hardy^a, Alexandra Coynel^a and Antoine Marache^b

^a Univ. Bordeaux, CNRS, EPOC, EPHE, UMR 5805, F-33600 Pessac, France.

^b University of Bordeaux, CNRS, Arts et Metiers Institute of Technology, Bordeaux INP, INRAE, I2M Bordeaux, F-33400 Talence, France.

Article à soumettre dans « Environment International »

Graphical Abstract



Abstract:

The aquatic ecosystems of industrialized countries are confronted to different degrees by anthropogenic pressures that generate metal pollution, particularly in urban areas. This study is based on hydrogeochemical monitoring of trace metals (TMs), including Rare Earth Elements (REEs), Al and Fe in dissolved and particulate phases (n=35) over a 2 year period at the outlet of the main river (Jalle, 330 km²) that drains Bordeaux Metropole (France), discharging directly into the Gironde Estuary. This monitoring was supplemented by intermittent sampling on 4 sites to characterize the upstream catchment as well as effluents from a wastewater treatment plant (WWTP) and runoff from the outlet of the stormwater collector draining the Northern part of Bordeaux Highway (NBH). The objectives of this study were to analyze the spatio-temporal variability of concentrations, to identify controlling factors and to evaluate the contribution of different sources to the fluxes exported by the Jalle River. We demonstrated that the upstream watershed strongly influences the geochemical composition of the Jalle waters for many TMs (e.g. Al, Fe, REEs) and that it contributes the bulk of dissolved TM input (e.g. >95% for Al and REEs except Gd where the contribution is 71%) excepting Cu_d, Zn_d, Mo_d, Ag_d and Sn_d. The effluents from the WWTP affect the quality of the Jalle waters by significantly increasing Gd_d, Cu_d, Mo_d, Ag_d and Sn_d concentrations and by contributing between 25% (Gd) and 50% (Sn) to exported fluxes. The runoff from the NBH (excluding major storm events) influences the Jalle River only more intermittently with regard to Sb_d, Cu_d, Zn_d concentrations and is thought to represent respectively 16, 24 and 34% of input into the Jalle River. Anthropogenic loads does not seem to affect the particulate TM concentrations of the Jalle River, contrary to observations made during a major storm event analyzed with high temporal resolution (Lerat-Hardy et al., submitted). Such a difference could be explained by the sampling strategy put in place for this monitoring operation which i) would not take account of non-treated, bypass WWTP water discharge during major storm episodes, where the particulate TM removal are low and ii) would underestimate particulate emissions during storms which are mostly transmitted during the first flush of the event. Starting from the hypothesis that the Jalle River could be representative of urban systems on a national scale, the specific dissolved TM fluxes from wastewater and stormwater were used to estimate the urban anthropogenic contribution (excluding the influence of industrial zones) in large French hydrosystems and were compared to those previously published.

Keywords:

Trace metals; Rare Earth Elements; Spatio-temporal variability; Flux; Wastewater Treatment Plant; Stormwater

7.1 Introduction

During the last century, the aquatic ecosystems of industrialized countries have been confronted to different degrees by anthropogenic pressures that generate metal pollution. The sources of this pollution were mainly of industrial or agricultural origin with greatest enrichments of trace metals (TMs) during the post-war boom (e.g. Hochella Jr et al., 1999; Nriagu, 1989; Salomons, 1995; Grosbois et al., 2012; Ayrault et al., 2012; Gardes et al., 2020; Dendievel et al., 2020). With the introduction of tougher regulatory requirements - indeed prohibitive for lead for example - in favor of the environment, (e.g. European Water Framework Directive - 2000 and Clean Water Act - 1972) or the improvement of the chemical processes of industrial treatment, emissions from these sources diminished greatly from 1990-2000 in industrialized countries (Meybeck et al., 2007). This general reduction also had the effect, in some hydrosystems, of modifying the contribution of different anthropogenic sources to TM emissions.

In parallel with this development, from the beginning of the 1950s, there was a pronounced growth in the global population, combined with increasing migration of inhabitants from rural areas to urban areas. These changes were at the root of an increase in domestic emissions with visible consequences for water quality in lakes, rivers, and estuaries (e.g. Bau and Dulski, 1996; Deycard et al., 2014; Horowitz, 2009; Lancelleur et al., 2011; Lerat-Hardy et al., 2019; Ma et al., 2016; Wei and Yang, 2010). Several sources of urban metal emissions are referenced in the literature to explain this pollution, such as waste incinerators (e.g. Calle et al., 2002; Hunter et al., 1997), automobile traffic (e.g. Alam et al., 2015; Ferreira et al., 2014; Kayhanian et al., 2007; Schäfer et al., 2009; Shinya et al., 2006) or effluents from wastewater treatment plants (WWTP - e.g. Buzier et al., 2006; Buzier et al., 2011; Deycard et al., 2014; Deycard et al., 2017; Duan et al., 2015; Elbaz-Poulichet et al., 2002; Kulaksız and Bau, 2011a; Maranhão et al., 2014). With the 4.0 revolution of the 2000s, the practices of daily life and new technologies recently underwent substantial change and now require: i) ever greater quantities of water (WWAP, 2019); ii) the use of greater quantities of TMs as well as of a larger number of elements some of which have never previously been used, such as Rare Earth Elements (REEs; Hocquard, 2011). This should therefore lead to increased emissions into natural urban environments that could generate potential risks to human health in the large cities. It is therefore necessary to step up the scientific research effort into the impact of urban TM emissions on aquatic environments, in particular for REEs. In fact, in comparison with “conventional” (identified by the EU Regulation) TMs (e.g. Zn, Pb, Cd, Cu), gaps remain in the understanding of the dynamics of REEs in aquatic systems while some studies have already reported anomalies in some REEs as for gadolinium (Gd - Elbaz-Poulichet et al., 2002; Kulaksız and Bau, 2011a), cerium (Ce – Song et al., 2017) and samarium (Sm – Song et al., 2017).

The Jalle River drains the Bordeaux conurbation (>1,000,000 inhabitants) in South-West France and flows into the Garonne-Gironde Estuary. As a result of land use, the surface area of its watershed (~ 330 km²) and the presence of typical geogenic sources (pedology) and anthropogenic sources (agricultural land, WWTP and stormwater runoff from highways), this river displays strong similarities with other urban rivers in developed countries (Ivanovsky et al., 2018; Le Pape et al., 2012; Froger et al., 2020; Mohiuddin et al., 2010). It should represent an excellent study site on which to better characterize the dynamics of TMs and their impact on aquatic ecosystems, and especially for REEs because the Jalle River is located in the Aquitaine Basin where higher values were previously observed on a national scale (Armand et al., 2015).

This study is based on a 2-year hydrogeochemical monitoring operation conducted on 5 strategic sites along the Jalle continuum, subject to different urban pressures, to characterize spatio-temporal changes in TMs (“conventional” TMs and REEs, Al and Fe) for dissolved and particulate fractions. The objectives of this study were: i) to characterize the spatio-temporal distribution and partition of TM concentrations along the Jalle continuum and identify controlling factors (sources and/or processes); ii) to identify geochemical anomalies derived from anthropogenic sources (wastewater and stormwater loads) and evaluate their contribution to the estimated fluxes at the Jalle River outlet; and finally iii) to extrapolate the specific fluxes established for the Jalle River to other French hydrosystems starting from the hypothesis that this system represents a good field model for the evaluation of urban anthropogenic input (domestic wastewater). The results obtained in this study aim at a better understanding of TM dynamics in order to evaluate the impact of urban hydrosystems on the environmental quality of aquatic environments, which is a necessary pre-requisite for the establishment of better management of water discharged from urban areas.

7.2 Materials and methods

7.2.1 Presentation of the Jalle River catchment area

The urban area of Bordeaux Metropole is drained by 3 peri-urban rivers: i) the Peugue River, ii) the Eau Bourde River and iii) the Jalle River. Of these three peri-urban rivers, the Jalle River is the main tributary of the Garonne River (main branch of the Gironde Estuary; Fig. 7-1) with a watershed area of 330 km², which represents around 57% of the surface area of Bordeaux Metropole. The climate is temperate oceanic, characterized by mild but humid winters with the heaviest precipitation. The annual precipitation value (1981 – 2019) is 944 mm (Météo France, 2019). The mean annual water discharge of the Jalle River, at the most downstream hydrometric station, is 1.80 m³.s⁻¹.

The Jalle River drains two major types of soils with podzols in the upstream part and a calcisol pedology downstream with fluvial alluvium resting on limestone (Fig. 7-1 - Arrouays et al., 2015). With

regard to land use, the Jalle River is weakly anthropogenic upstream with forested areas, unlike downstream where there is a significant presence of industrial, commercial, agricultural and residential areas. In the downstream corridor, the Jalle River receives several direct anthropogenic loads, located on the right side of the river (Fig. 7-1), such as i) effluents from a WWTP equivalent to a population of 85,000 (cf. Pereto et al., 2020) and ii) runoff from stormwater collector draining the Northern part of Bordeaux Highway (NBH). This last is located several hundred meters upstream of the Bruges Marshes Nature Reserve, from 81 km of stormwater pipes including 10 km along the highway (Bordeaux beltway) with average daily traffic estimated at between 80,000 and 93,000 vehicles (Lerat-Hardy et al., submitted).

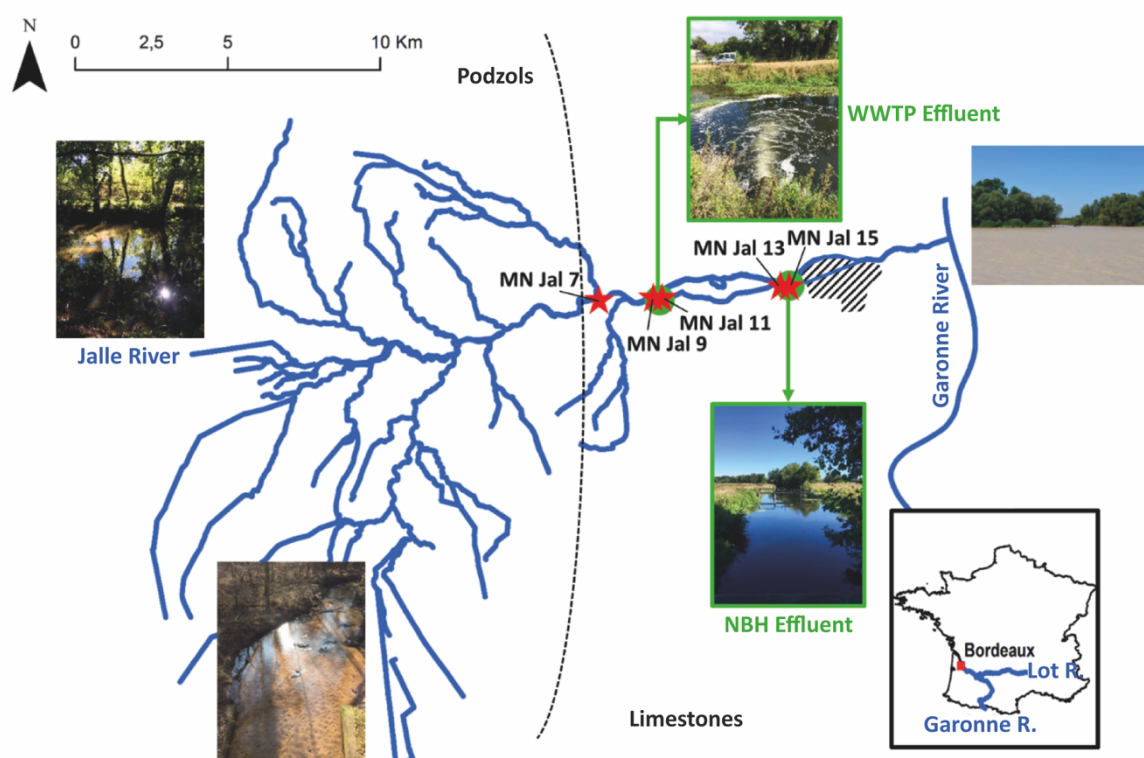


Fig. 7-1 : Presentation of the hydrographic network of the Jalle River. The red stars correspond to the sampling sites. The green dots correspond to the anthropogenic discharges in the Jalle River. The hatched area locates the Bruges Marshes Nature Reserve. The sampling site MN Jal 15 corresponds to the location chosen for the temporal hydrogeochemical monitoring.

7.2.2 Presentation of the sampling campaigns

The sampling strategy of this study was based on two approaches:

- A temporal approach: the Jalle River was sampled between January 2016 and December 2017 at its outlet (MN Jal 15) which is located upstream of the boundary of maximum tidal impact (6 kilometers upstream of the confluence with the Garonne River). This sampling site allowed the incorporation of almost all of the anthropogenic input from the Jalle Watershed (Fig. 7-1). Manual samples were taken in situ at an almost monthly

frequency to characterize dissolved TM concentrations. In February 2016, an automatic sampler (SIGMA 900P) was added to the monitoring operation and installed on the right side of the river, at the entrance to the Bruges natural reserve, to obtain daily concentrations of suspended particulate matter (SPM). From July 2016, 40-liter samples were taken systematically to quantify particulate TMs; one-liter samples of raw (unfiltered) water had been taken beforehand for total TMs allowing estimation of the particulate phase by the difference between total concentrations (obtained by extraction in aqua regia) and dissolved concentrations (cf. Pereto et al., 2020). In total, 35 campaigns were conducted during the period of the study.

- A spatial approach: in addition to temporal monitoring, manual sampling campaigns were conducted on 4 other sites by the Suez research and development laboratory; the sample bottles were conditioned that day. The choice of sites aimed to characterize the pressures along the Jalle continuum with:
 - A reference site MN Jal 7 (n = 16) allowed definition of water quality upstream of areas of high anthropogenic pressure;
 - Two sites were positioned upstream (MN Jal 9; n = 6) and downstream (MN Jal 11; n = 16) of the effluents from the Cantinolle WWTP (85,000 PE);
 - One site was positioned upstream (MN Jal 13; n = 16) of the runoff from the NBH and with the monitoring at the outlet (MN Jal 15; temporal approach), it was possible to characterize the impact of stormwater runoff.

Trace metal concentration was determined for these 4 sites, for the dissolved phase and for the pseudo-total fraction extracted with HCl, HNO₃ and H₂O₂; particulate concentration was estimated by difference.

In addition, this study made use of samples (n = 5) of treated WWTP water (effluents) which were obtained in dry weather, between July 2016 and July 2018 (cf. Pereto et al., 2020), excluding all significant stormwater input. Analyses of “conventional” TMs (n = 7) had not been carried out for these campaigns, and they are presented in this article for the first time. This study is also based on unpublished data acquired from highway run-off water (NBH) for “conventional” TMs in dissolved phase (n = 5) during moderate rainfall events (precipitation of between 2 and 8 mm) and incorporates data for “conventional” TMs and REE for the dissolved and particulate fraction, during the storm event of 13 September 2016 (41 mm of precipitation in 4 hours – 63% of monthly precipitation) detailed in Lerat-Hardy et al. (submitted).

7.2.3 Measurement of water discharge and physicochemical parameters of the Jalle River

The water discharges on the Jalle River were obtained via the Suez research and development center, the LyRE. Water discharges were obtained with flowmeters coupled to piezometers (Hydreka Doppler "Mainstream") between January 2016 and December 2017.

Data for water temperature, dissolved oxygen, conductivity and pH were recorded using probes installed as part of the SIRENE system (Bordeaux Metropole observation network) on three stations (MN Jal 7; MN Jal 11 and MN Jal 15). The time series were incomplete at certain periods following breakdowns or maintenance work.

Suspended Particulate Matter concentrations (SPM) were determined by filtration of a precise homogenized volume of river water, using pre-weighed filters of pore size 0.7 μ m (glass microfiber, Xilab[®]) which were subsequently dried in an oven at 50 ° C. The SPM concentration was obtained by dividing the difference between the final weight and initial weight of the filter by the volume of filtered water.

7.2.4 Sample analyses and preparation

Samples of the dissolved fraction were filtered using hydrophilic cellulose acetate syringe filters of pore size <0.2 μ m (Sartorius-Minisart[®]) and stored in polypropylene bottles (decontaminated beforehand with HNO₃). The samples were acidified in HNO₃ (Ultrex - Ultra pure, J.T. Baker[®], 14M) to stabilize them and avoid adsorption on the polypropylene bottles and stored in a cold room (4°C) away from light until the analysis. A pseudo-total fraction was determined from samples of unfiltered water treated with ultrapure HNO₃, ultrapure HCl (J.T. Baker, 11M) and H₂O₂ (cf. protocol in Pereto et al., 2020 for which we had a low mass of SPM (effluents from the WWTP or runoff from the NBH, the 4 sites on the Jalle excluding the outlet).

Suspended Particulate Matter was collected in a 40-liter container that was decontaminated beforehand. Once in the laboratory, the samples were centrifuged in a GEA Westfalia Separator[®] centrifuge (12,000 g). The use of this methodology allows the recovery of more than 96% of the SPM present in the water (Schäfer and Blanc, 2002). The recovered particles were put to dry in the oven at 50°C. The particulate samples were then stored in polypropylene tubes away from light. Prior to the analysis, the particulate samples were crushed in an agate mortar and homogenized. 30 mg aliquots, representative of the crushed and homogenized sample, were introduced into polypropylene tubes (decontaminated beforehand with HNO₃ acid - DigiTUBEs[®], SCP SCIENCE). Trace metals were then solubilized using a triacid reagent (1.5 mL HCl - Suprapur, Merck[®], 10M; 0.75 mL HNO₃ - Suprapur,

Merck®, 14M; and 2.5 mL HF - Suprapur, Fisher®, 29M), the relevant protocol is described in greater detail in Larrose et al., (2010).

The concentrations of TMs (except REEs) were obtained using an Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer (Thermo Scientific® X-SERIES 2 ICP-MS) while REE concentrations were obtained with a Triple Quadrupole Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer (Thermo Scientific® iCAP TQ – ICP-MS) using oxygen as a reaction gas (TQ-O₂). In addition, aluminum (Al) and iron (Fe) concentrations were analyzed by inductively coupled optical emission spectrometry (ICP-OES 720, Agilent Technologies). Quality control was provided by measurement of water (NRC SLRS-6) or sediment (BCR 667; NIST 8704; NIST 1646a) certified reference materials. For “conventional” TMs, accuracy was evaluated at 96% with precision < 8% (RSD) for liquid CRM and 97% with an RSD < 11% for particulate CRM (Supplementary Data 1). Accuracy of REE was evaluated at 91% with an RSD < 9% and 86% with an RSD < 4%, for dissolved and particulate REE respectively (Supplementary Data 1).

With the aim of eliminating residual interference that could affect the REEs, single element solutions for each potential interfering substance were analyzed to provide correction. The methodology for correction of REE has been detailed previously by Lerat-Hardy et al. (2019). According to the sample matrix, the TQ-O₂ mode was not always sufficiently powerful to determine Eu and Yb concentrations as these elements are difficult to oxidize; for this reason, concentrations of these two elements have not been able to be systematically determined for samples from the Jalle River.

7.2.5 Determination of REE spectra and quantification of anthropogenic anomalies

Because of the difference in abundance and the Oddo-Harkins effect, concentrations of REE with an even atomic number are greater than concentrations of REE with an odd atomic number. Consequently, it is accepted that concentrations are normalized to those of a reference material. In this way, variations in concentration that may be observed are masked. Several reference materials are used by the geochemist community (e.g. PAAS, NASC). Recently, Bau et al. (2018) proposed using a European reference material (EUS - "European Shale") to normalize sediments, natural waters, water released by wastewater treatment plants and biological samples. The concentrations of anthropogenic REE were calculated using the same approach as that described in previous studies (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 2002; Kulaksız and Bau, 2013; Song et al., 2017) using EUS for normalization. For dissolved Gd, a positive anomaly is considered present when this is above 1.5. In this study, the value was fixed at 1.8 as proposed by Lerat-Hardy et al. (submitted) for these anomalies to be considered significant. Two elements demonstrated anomalies (Sm and Gd) leading to the following equations to define natural and anthropogenic concentrations:

$$[Sm_{nat}] = 10^{(0.8 \times \log(Nd_{SN}) + 0.2 \times \log(Tb_{SN}))} \times [Sm_{EUS}]$$

$$[Gd_{nat}] = 10^{(0.2 \times \log(Nd_{SN}) + 0.8 \times \log(Tb_{SN}))} \times [Gd_{EUS}]$$

$$[REE_{anthr}] = [REE_{measured}] - [REE_{nat}]$$

$$[REE^*] = \frac{[REE_{SN}]}{[REE_{SN}^{nat}]}$$

REE_{SN} is the concentration of the element normalized to the concentration of the same element in EUS; $[REE_{nat}]$ represents the natural concentration of the REE studied; $[REE_{EUS}]$ is the concentration in EUS of the REE studied; $[REE^*]$ represents the value of the anomaly of the REE studied.

7.2.6 Dissolved and particulate TM flux estimates

Previous studies conducted on streams and rivers have shown that the annual variability of TM concentrations does not exceed an order of magnitude (e.g. Audry et al., 2004a). Consequently, relatively satisfactory assessments of dissolved TM fluxes can be obtained with around fifteen analyses per year, depending on the hydrological conditions and based on a good estimation of SPM fluxes for particulate TMs (Audry et al., 2004b; Horowitz et al., 2001; Moatar et al., 2008). To this minimum frequency, is added the taking of daily samples during the strongest water discharges and floods. The annual TM fluxes at the outlet of the Jalle River (MN Jal 15) were calculated using the following equations recommended by Meybeck et al. (1994).

$$\text{Annual dissolved TM flux} = \left(\frac{\sum([TM]_i \times Q_i)}{\sum Q_i} \right) \times Q_{yr} \times T$$

$$\text{Annual particulate TM flux} = \left(\frac{\sum([TM]_i \times [SPM]_i \times Q_i)}{\sum Q_i} \right) \times Q_{yr} \times T$$

Where: $[TM]_i$ is the concentration of the TM studied for a sample (in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for dissolved and in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for particulate); Q_i is the daily water discharge of the sample (in $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$); $[SPM]_i$ is the SPM concentration of the sample (in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_{yr} is the annual water discharge (in $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$); and T is the conversion factor to obtain fluxes in the desired unit.

This same methodology was applied to estimate fluxes of dissolved TMs for stormwater from the NBH and for wastewater from the WWTP after treatment. Dissolved TM concentrations, obtained from the reference site MN Jal 7 ($n = 16$), were used to calculate the annual fluxes of dissolved TMs originating from the upstream watershed, for the year 2016, following the same algorithm detailed previously and considering that the upstream water discharges corresponded to the difference between those defined at the outlet subtracted from the sum of water discharges from the NBH and the WWTP. It was not possible to calculate fluxes of particulate TMs on the 4 additional sites and for

the WWTP and NBH sources because sampling frequency was insufficient for the estimation of particulate fluxes (Coynel et al., 2004).

7.2.7 Statistical processing of TM concentrations in the Jalle

Trace metal concentrations data were preprocessed to identify (and eliminate if necessary) data that were considered outliers. The origin of these outliers could be linked to a point contamination of the river that was not representative of the section of the Jalle River. Preprocessing was carried out on the basis of the interquartile range for each TM, as proposed by Vinutha et al. (2018):

$$\begin{aligned} \text{Outlier Min: } X &< Q_{25\%} - [(Q_{75\%} - Q_{25\%}) \times 1.5] \\ \text{Outlier Max: } X &> Q_{75\%} + [(Q_{75\%} - Q_{25\%}) \times 1.5] \end{aligned}$$

Once this preprocessing had been carried out, the database was analyzed using statistical processing (under R®). As a first step, the correlations matrix allowed identification of pairs of variables that showed a high level of correlation ($R^2 > 0.95$) in order to retain just one of the two variables for each pair to avoid redundant information. This approach was only applied to REEs as, unlike the other TMs, these elements displayed information that was often statistically identical. The objective was therefore to reduce the statistical weight of REEs which could "mask" other information, as well as to facilitate comprehension of the PCAs. A principal component analysis (PCA) was then conducted. The principle of the PCA is to represent individuals and variables in the principal coordinate system formed by the factorial axes derived from diagonalization of the variance-covariance matrix. In the context of this study, only the first five dimensions of the principal coordinate system were described as the sum of their weight was greater than 70% of the total variance.

In addition, a non-parametric Kruskal-Wallis test was performed to compare the results of the campaigns conducted on the 5 stations and to test the hypothesis stating that the different samples to be compared could be considered as belonging to the same population, the H0 hypothesis being that the statistical distributions corresponding to the 5 stations were identical. Although this test can be run for N sizes of each different sample, only the individuals sampled on a common date, that is 8 dates per station, have been retained here. This is necessary in this case in view of the fact that the individuals are associated with a temporal aspect and that variation of one element for one station may therefore change over time. In the event that the H0 hypothesis is rejected, this test therefore allows the conclusion to be drawn that distributions differ between stations. Conversely, it does not show which station(s) are different from the others. To address this question, a Dunn test was additionally performed to identify which stations could be considered similar or different for each element. As this involved multiple comparisons (between stations), it was necessary to adjust (to note)

the p-values obtained in order not to introduce bias. The Benjamini-Hochberg method for correcting p-values was used here.

7.3 Results

7.3.1 Temporal variation in water discharges along the Jalle continuum

The study period was marked by several rainfall events with daily peaks that could exceed 40 mm, as in January and September 2016 or December 2017. These rainfall events did not necessarily lead to increased water discharges. In fact, compared to the annual water discharge at the outlet of the Jalle (MN Jal 15; $1.71 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ that is $\sim 148,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ – Fig. 7-2), the maximum daily value ($44.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ that is $\sim 3,830,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) was measured on 15 February 2016. Apart from successive heavy precipitation events that can cause major floods ($Q > 15 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), as observed in February and March 2016 (Fig. 7-2), the Jalle River displays a low, continuous water discharge ($< 0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) because of the presence of several structures which regulate its flow (mills, reservoirs, etc.). The annual water discharge for 2016 – a year used to calculate the contribution of different sources on the continuum of the Jalle River – was estimated at $2.38 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

The Jalle River also receives wastewater effluents from WWTPs such as that located on its downstream part. The WWTP discharges on average $13,630 \pm 4,430 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ of treated wastewater into the Jalle River (Fig. 7-2). However, the water discharges can show differences with minimum values of $9,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ in the summer period (as on 14 August 2016), that can be attributed to a reduction in the population, some of whom are away on holiday, and maximum values of more than $46,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ (as in February 2016) probably linked to additional runoff of stormwater (Fig. 7-2) because of non-separate networks and/or the obsolescence of the networks which recover secondary water inflows. The estimation of annual TM fluxes for 2016 is based on an average water discharge of $0.160 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ from the WWTP.

The Jalle River also receives stormwater inflows via the NBH. It discharges on average $9,580 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \pm 11,270 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ with a minimum value of $1,245 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ measured on 6 September 2017 and a maximum value of $135,160 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ (almost 100 times larger) on 10 December 2017 (Fig. 7-2). It is however necessary to specify that water discharge from the NBH also includes runoff water but also water discharge from a small tributary of the Jalle River (the Limancet River). Thus, it is considered that the NBH only really discharges runoff water to the Jalle River during precipitation events where the volume discharged by the latter increases significantly (Fig. 7-2). The average water discharge for the NBH for the year 2016 was estimated at $0.11 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

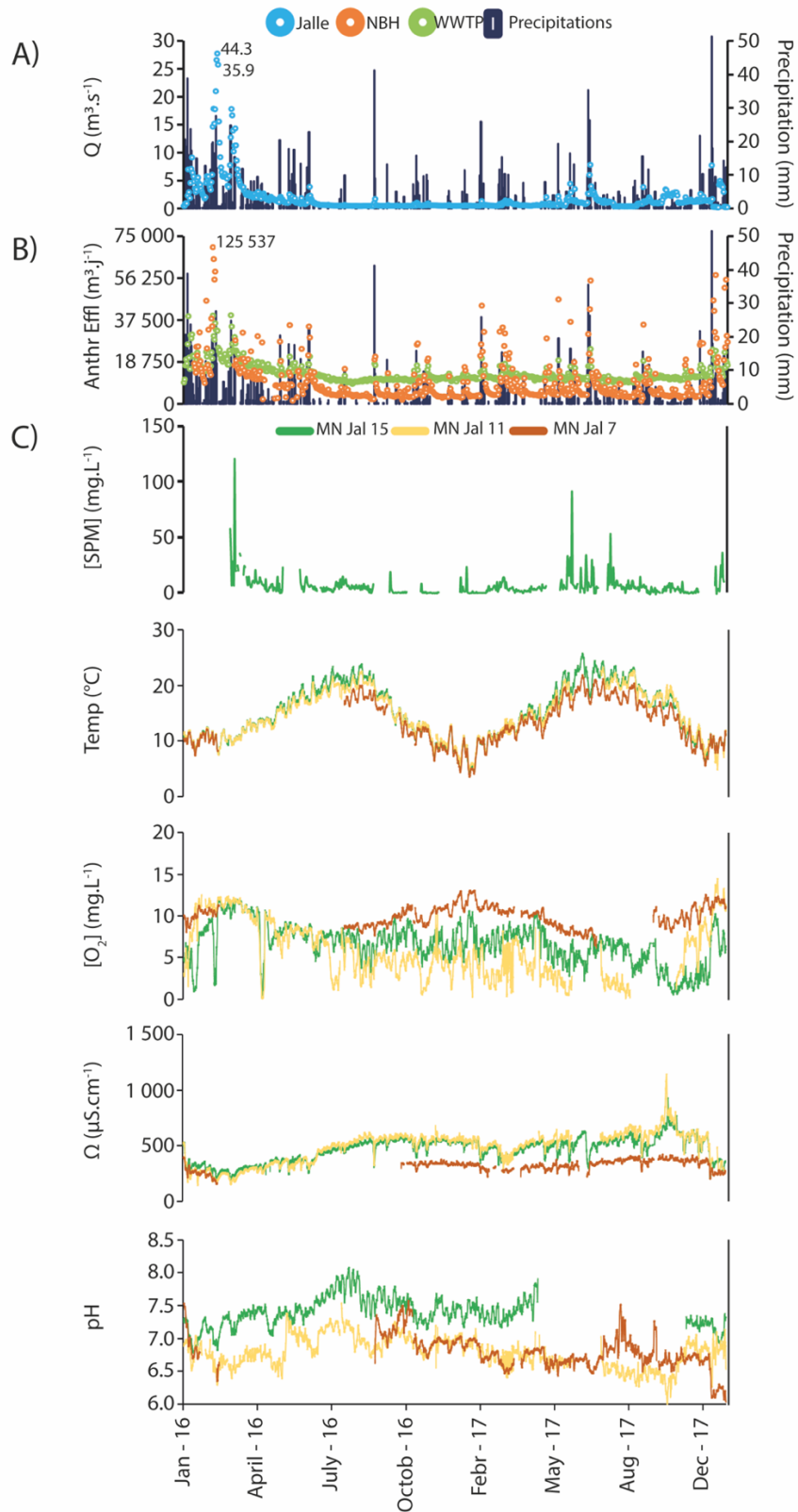


Fig. 7-2 : A) Temporal evolution (2016-2017) of rainfall in Bordeaux Metropole and discharges on the Jalle River at the MN Jal 15 site; B) Temporal evolution (2016-2017) of water volumes from anthropogenic releases (WWTP and NBH collector). C) Temporal trends (2016-2017) of temperature, pH, conductivity, oxygen concentration, and SPM concentration for three sites (except for the SPM concentration).

7.3.2 Change in physico-chemical parameters on the Jalle

The values for physico-chemical parameters are summarized in Tab. 7-1. The annual temperature range ($\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$) at the outlet was 21°C (min: 4.7°C, max: 25.7°C; Fig. 7-2). Regarding spatial variability, a slight temperature gradient increasing from upstream to downstream was visible. Conductivity exhibited similar values in January-March 2016 for all stations and, while it remained relatively stable upstream, it increased on the other two sites during the course of the monitoring operation. The pH of the Jalle River did not display a clear seasonal variation between 2016 and 2017 but showed higher values at the outlet (average: 7.40, min: 6.78 and max: 8.07) than upstream (average: 6.79, min: 6.03 and max: 7.57) and pronounced diurnal cycles with higher values during the day than during the night (Fig. 7-2). The annual range of dissolved oxygen values was wide with some phases of anoxia/hypoxia, in particular for the station located after the WWTP (min: $\sim 0.03 \text{ mg.L}^{-1}$ – max: $\sim 14.4 \text{ mg.L}^{-1}$). Only the most upstream station (MN Jal 7) displayed an O_2 cycle opposite to that of the temperature cycle because of the higher solubility of O_2 in cold water, as observed in other rivers around the world (e.g. Vega et al., 1998; van Vliet and Zwolsman, 2008; Whitworth et al., 2012). The daily SPM concentrations at the outlet of the Jalle (MN Jal 15) were relatively low ($\sim 6\text{-}10 \text{ mg.L}^{-1}$) throughout the year with nevertheless a maximum value of 120 mg.L^{-1} measured on 11 March 2016 (Fig. 7-2).

Chapitre 7. Sources and dynamics of trace metals in an urban river under geogenic and anthropogenic influences: the Jalle River (Bordeaux Metropole, France).

Tab. 7-1 : Summary of the statistical parameters (mean ± SD) of the TM concentrations (dissolved and particulate phases), and of physico-chemical parameters, measured at the different sites on the Jalle River. For the Jalle River outlet, annual fluxes and specific fluxes (dissolved and particulate phases) are specified. Values not determined are indicated by N.D.

	Dissolved Concentrations (µg.L ⁻¹)			Particulate Concentrations (µg.L ⁻¹)			Annual Fluxes (kg.yr ⁻¹)			Specific Fluxes (kg.km ⁻² .yr ⁻¹)		
	MNI#17 Mean±SD	MNI#18 Mean±SD	MNI#15 Mean±SD	MNI#7 Mean±SD	MNI#9 Mean±SD	MNI#11 Mean±SD	MNI#13 Mean±SD	MNI#15 Mean±SD	MNI#15 Mean±SD	MNI#15 Mean±SD	MNI#15 Mean±SD	MNI#15 Mean±SD
La	0.115±0.100	0.097±0.123	0.086±0.07	0.089±0.06	0.093±0.19	0.161±0.147	0.161±0.147	0.095±0.19	24.2	13.0	73.3	34.5±4.36
Ce	0.22±0.238	0.188±0.258	0.168±0.222	0.161±0.147	0.095±0.19	0.161±0.147	0.161±0.147	0.095±0.19	24.2	13.0	73.3	34.5±4.36
Pr	0.034±0.033	0.028±0.037	0.033±0.033	0.028±0.037	0.016±0.018	0.033±0.033	0.033±0.033	0.016±0.018	3.66	1.11	6.86	9.31±0.972
Nd	0.135±0.018	0.108±0.134	0.126±0.116	0.109±0.08	0.071±0.066	0.126±0.116	0.126±0.116	0.071±0.066	14.3	4.33	6.86	39±3.97
Sm	0.042±0.027	0.032±0.029	0.037±0.025	0.038±0.023	0.024±0.021	0.037±0.025	0.037±0.025	0.024±0.021	3.73	1.13	1.27	8.2±0.949
Eu	0.007±0.007	0.005±0.007	0.006±0.006	0.006±0.004	0.003±0.003	0.006±0.006	0.006±0.006	0.003±0.003	0.941	1.64	0.333	1.9±0.234
Gd	0.034±0.016	0.038±0.02	0.039±0.02	0.039±0.02	0.026±0.024	0.039±0.02	0.039±0.02	0.026±0.024	4.72	14.3	0.333	7.38±0.952
Tb	0.004±0.003	0.003±0.003	0.004±0.003	0.003±0.002	0.002±0.002	0.004±0.003	0.004±0.003	0.002±0.002	0.409	1.24	0.168	0.97±0.123
Dy	0.025±0.019	0.021±0.021	0.024±0.019	0.021±0.019	0.017±0.011	0.024±0.019	0.024±0.019	0.017±0.011	2.67	8.09	0.216	6±0.824
Ho	0.006±0.004	0.005±0.005	0.006±0.004	0.005±0.003	0.004±0.003	0.006±0.004	0.006±0.004	0.004±0.003	0.620	1.88	0.216	1.25±0.196
Er	0.019±0.013	0.015±0.014	0.018±0.013	0.017±0.009	0.015±0.008	0.018±0.013	0.018±0.013	0.015±0.008	1.97	5.97	0.084	3.46±0.532
Tm	0.003±0.002	0.003±0.002	0.003±0.002	0.003±0.001	0.003±0.001	0.003±0.002	0.003±0.002	0.003±0.001	0.320	0.970	0.084	0.483±0.076
Yb	0.021±0.015	0.015±0.014	0.021±0.014	0.022±0.01	0.021±0.008	0.021±0.014	0.021±0.014	0.021±0.008	1.78	5.39	0.548	3.17±0.543
Lu	0.004±0.002	0.003±0.002	0.004±0.002	0.004±0.001	0.004±0.001	0.004±0.002	0.004±0.002	0.004±0.001	0.380	1.15	0.238	0.45±0.067
V	0.44±0.121	0.478±0.142	0.478±0.142	0.452±0.165	0.561±0.335	0.44±0.121	0.44±0.121	0.452±0.165	88.4	268	14.8	79.4±12.7
Cr	0.256±0.18	0.26±0.124	0.342±0.257	0.272±0.154	0.289±0.116	0.256±0.18	0.256±0.18	0.272±0.154	37.3	60.5	16.7	101±18.2
Co	1.23±0.509	1.72±1.46	2.14±1.61	1.93±1.16	1.85±0.995	1.23±0.509	1.23±0.509	1.85±0.995	82.5	250	11.8	29.1±10.4
Ni	0.815±0.173	0.895±0.286	1.93±1.13	1.8±0.55	2.36±0.724	0.815±0.173	0.815±0.173	2.36±0.724	129	392	73.9	52±2.80
Zn	3.87±2.03	4.34±3.36	6.87±6.08	5.88±2.74	9.48±6.05	3.87±2.03	3.87±2.03	9.48±6.05	633	1919	41.6	28.4±5.38
As	0.709±0.125	0.695±0.15	0.853±0.161	0.884±0.139	0.896±0.166	0.709±0.125	0.709±0.125	0.896±0.166	59.1	179	41.6	24.7±5.94
Sr	97.8±24.1	112.2±29.9	113±32.4	115±31.8	128±27.6	97.8±24.1	97.8±24.1	128±27.6	6234	18890	234	1462±324
Mo	0.207±0.092	0.336±0.246	0.625±0.685	0.447±0.249	0.546±0.299	0.207±0.092	0.207±0.092	0.546±0.299	27.2	82.5	6.25±1.2	6.25±1.2
Ag	0.001±0.001	0.002±0.002	0.003±0.004	0.002±0.001	0.005±0.004	0.001±0.001	0.001±0.001	0.005±0.004	1.90	4.48	0.495	3.35±0.712
Cd	0.016±0.008	0.025±0.038	0.018±0.007	0.019±0.007	0.017±0.007	0.016±0.008	0.016±0.008	0.017±0.007	1.48	5.03	0.607	5.5±3.2
Sn	0.009±0.001	0.015±0.005	0.025±0.028	0.015±0.006	0.023±0.012	0.009±0.001	0.009±0.001	0.023±0.012	1.00	3.03	8.28	37.5±3.2
Sb	0.13±0.04	0.118±0.037	0.161±0.04	0.168±0.039	0.199±0.11	0.13±0.04	0.13±0.04	0.199±0.11	15.5	47.1	1.00	6.66±3.09
Ba	30.1±8.43	27.1±6.96	27.1±6.96	27.5±7.92	25.5±6.63	30.1±8.43	30.1±8.43	25.5±6.63	2057	6234	282	492±98.1
Pb	0.23±0.374	0.098±0.086	0.69±0.605	0.69±0.243	0.131±0.115	0.23±0.374	0.23±0.374	0.69±0.243	16.4	49.8	33.0	198±91.8
Mn	0.246±0.019	0.23±0.024	0.246±0.019	0.23±0.019	0.246±0.019	0.246±0.019	0.246±0.019	0.246±0.019	2.95	7.76	1.21	6.43±1.23
U	72.4±66.4	63.8±78	51.8±63.5	62.1±62.7	65.3±78	72.4±66.4	72.4±66.4	65.3±78	4748	1404	3.82	31.6±4
Al	150±68.3	124±82.3	141±63.8	130±64.5	110±82.9	150±68.3	150±68.3	110±82.9	12134	36789	N.D.	N.D.
Temperature (°C)	13.3±4.07	13.3±4.07	13.3±4.07	13.3±4.07	13.3±4.07	13.3±4.07	13.3±4.07	13.3±4.07	13.3±4.07	13.3±4.07	13.3±4.07	13.3±4.07
Dissolved O ₂ concentrations (mg.L ⁻¹)	9.9±1.26	N.D.	5.5±3.08	N.D.	6.6±2.41	9.9±1.26	9.9±1.26	6.6±2.41	6.64±2.41	6.64±2.41	6.64±2.41	6.64±2.41
Conductivity (µS.cm ⁻¹)	323±47.1	N.D.	470±135	N.D.	462±109	323±47.1	323±47.1	462±109	462±109	462±109	462±109	462±109
pH	6.79±0.25	N.D.	6.77±0.22	N.D.	7.4±0.23	6.79±0.25	6.79±0.25	7.4±0.23	7.4±0.23	7.4±0.23	7.4±0.23	7.4±0.23

7.3.3 Spatio-temporal variations in dissolved concentrations on the Jalle continuum

The mean concentrations of dissolved and particulates TMs for the different sites of the Jalle River are presented in Tab. 7-1.

7.3.3.1 Temporal variations at the outlet of the Jalle River

The temporal analysis was initially conducted solely at the outlet of the Jalle River, employing high-frequency monitoring and covering different physicochemical and hydrological conditions (Fig. 7-3). The principal component analysis (PCA) coupled with ascending hierarchical classification (AHC) demonstrated that individuals were separated into 4 periods (Supplementary Data 2): A) February - March 2016; B) April -May 2016; C) June 2016 - April 2017; D) June - November 2017 and three groups of elements:

- A first group of elements, represented by REEs (except Gd), Al, Fe, Ba, Cd and Th related to daily water discharges (Q) and O₂ concentrations. This group showed a trend towards decreasing dissolved concentrations from period A to period C-D (axis F1 of the PCA), as observed for water discharges. Although light REEs (except Sm) Fe and Al exhibited a clear decrease, this was less the case for heavier REEs in particular Yb and Lu where concentrations increased again between May and December 2017 and for Sm, Cd and Th where a significant increase was demonstrated, respectively in May and in June 2016 for Sm and between October 2016 and April 2017 for Th and Cd;
- A second group conversely showed a trend towards increasing concentrations for Sr, Mo, Cu, Zn, Sn, Ag, Cr U and more moderately for Pb as well as for the conductivity parameter. This trend tended to occur incrementally. This group of elements is also on the F1 axis, opposite the first group. The highest values were therefore observed for periods C-D. Note that the 12-09-2017 (and 20-06-2017 to a lesser extent) stood out as showing high values for U and Ag;
- A third group was represented by Co, Ni, Gd in one subgroup and by Sb, V, As, temperature and pH in another. This group showed a trend which could approach a sinusoidal cycle with high concentrations during the spring and summer of 2016 and 2017 and lower levels in the autumn and winter of 2016 and 2017. Note that the 12-10-2017 and 15-11-2017 stood out as having highest content for Gd.

Dissolved REE spectra at the outlet of the Jalle River, obtained using European shale (EUS) as a reference material to normalize the samples (Bau et al., 2018), showed a rising trend from the light REEs (LREE) to the heavy REEs (HREE) in all campaigns (Fig. 7-3). As dissolved REE concentrations displayed a positive correlation with water discharges, apart from Gd, and more moderately for Sm,

the ratios of the spectra of dissolved REEs were higher during flood hydrological conditions. Significant positive anomalies were visible for dissolved Gd from 23 March 2016 and were particularly high in October 2017 while they were not present in February and at the beginning of March 2016. Likewise, anomalies in dissolved Sm were demonstrated during some campaigns, mainly between April and May 2016, as previously indicated in Pereto et al. (2020).

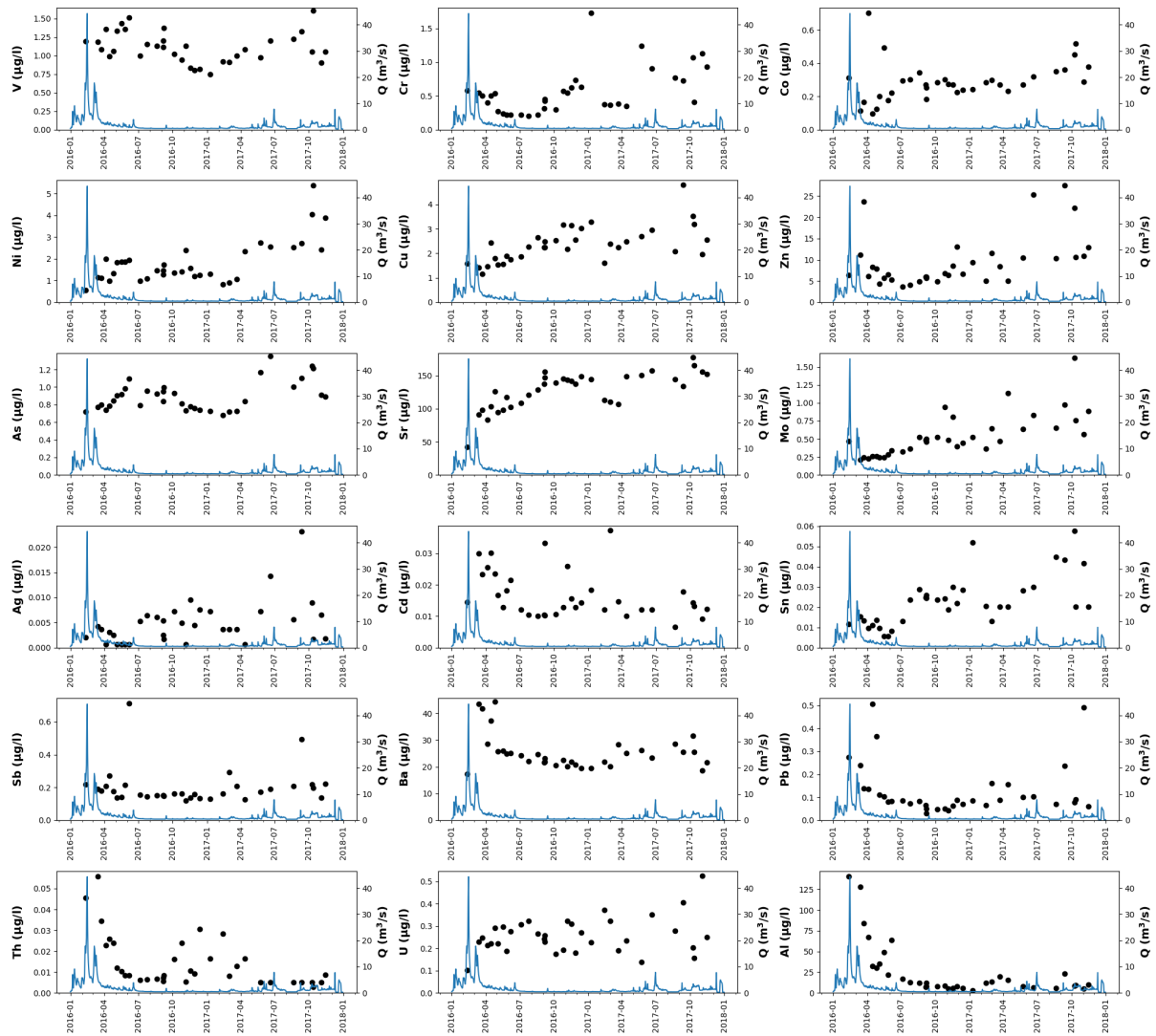


Fig. 7-3 : Temporal distribution of dissolved TM and REE concentrations at the Jalle River outlet between January 2016 and December 2017 (black dots). The blue curve represents the chronic discharge at the outlet. Temporal variations of dissolved REE spectra at the outlet of the Jalle River between January 2016 and December 2017.

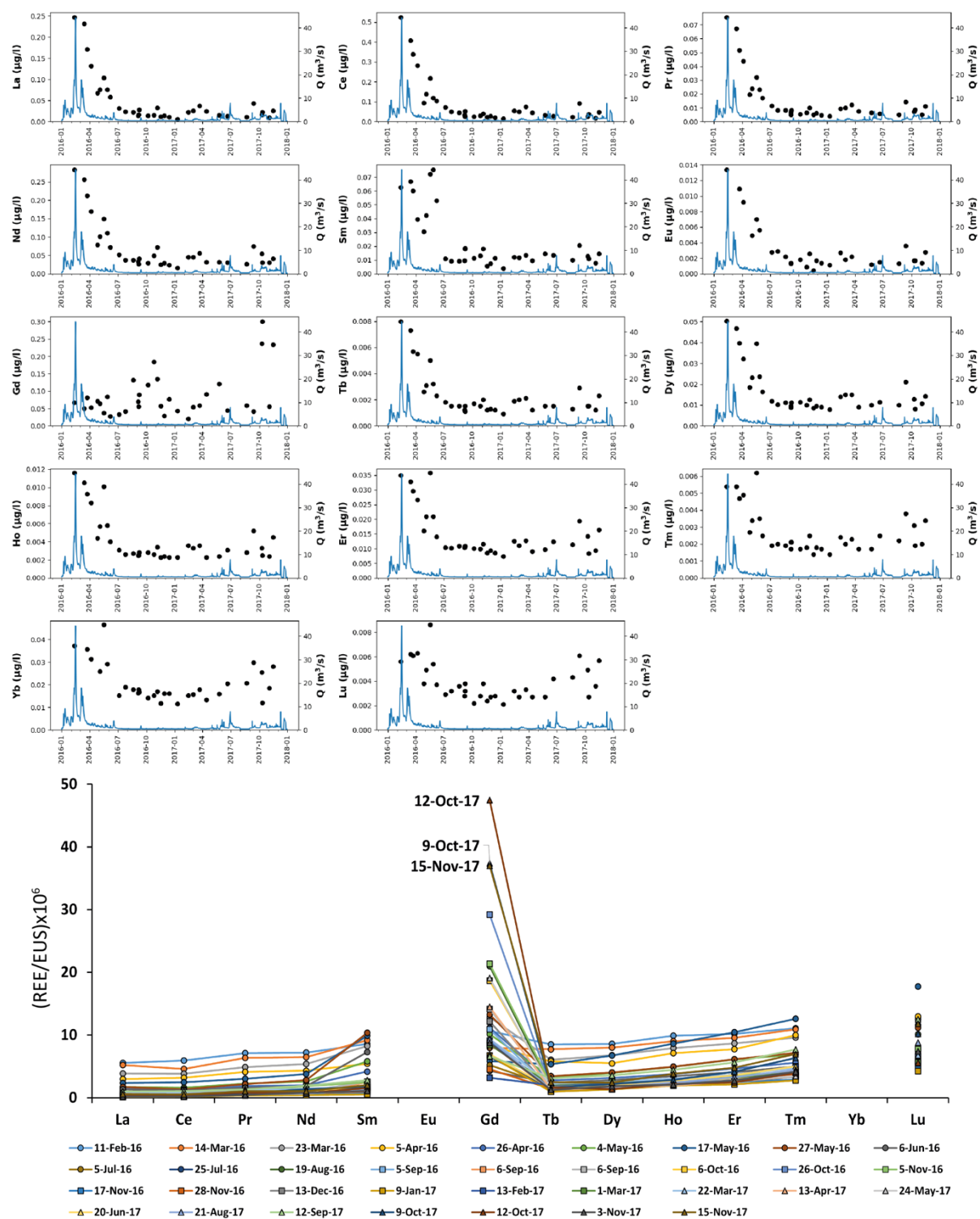


Fig. 7-3: Continued.

7.3.3.2 Spatial variations on the Jalle continuum

The inter-site statistical analysis extracted different element-specific spatial distributions on an annual scale (Fig. 7-4). “Conventional” TMs and Majors (Cr, Co, Sr, Pb, Th, Al, Fe and more moderately Ni, Cd) and all REEs except Gd did not show significant differences ($p < 0.05$). Very significant changes

were observed from MN Jal 11 onwards (downstream of WWTP effluents) namely, i) values remained comparable up to the outlet for Gd, As, Mo and Cu although a non-significant increase was observed for the latter; ii) values then decreased up to the outlet (Ag and Sn); iii) values showed a second, most often larger, increase at MN Jal 15 (downstream of NBH loads) for Zn and, depending on the conditions, for Sb or from MN Jal 13 for V. It should be noted that although Ni and Cd levels were not statistically different along the Jalle River, an increase could be observed at MN Jal 11 and Ag also showed a slight increase from MN Jal 9. Uranium and Ba levels showed an increasing gradient from upstream to downstream, with a drop at MN Jal 11 (WWTP).

Although median TM concentrations did not demonstrate significant differences for Sr, this observation was different for campaigns in low water or average flow conditions where an increasing upstream-downstream gradient was demonstrated. Conversely, some campaigns as in February 2016 displayed a decreasing upstream-downstream gradient for REEs, Th, V, Co, Fe and Al. Thus, detailed analysis of REE spectra showed spatial variability for the campaigns of 11 February 2016, 15 April 2016, 26 April 2016 and 27 May 2016 with higher ratios in the upstream part of the Jalle (MN Jal 7) than downstream (MN Jal 15 – Fig. 7-4). This variability however was not observed for the other spatial campaigns, except for the anomalies in Gd which were distinctly greater for stations MN Jal 11 to MN Jal 15, as during the campaign of 12 October 2017 (Fig. 7-4).

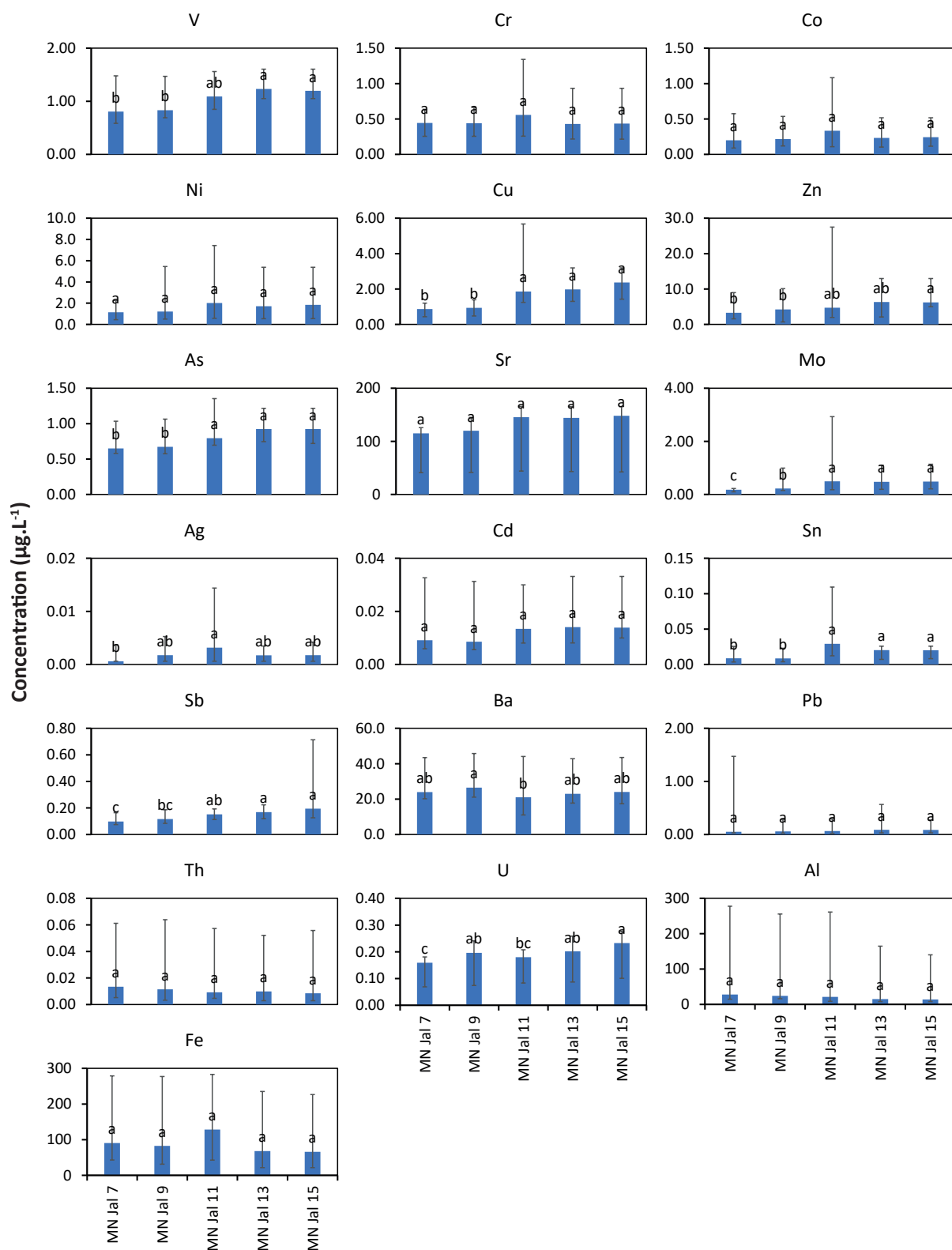


Fig. 7-4 : Spatial distribution of dissolved TMs and REEs along the Jalle continuum. Results are expressed with medians \pm min/max. Spatial in dissolved REE spectra for the different sites on the Jalle River.

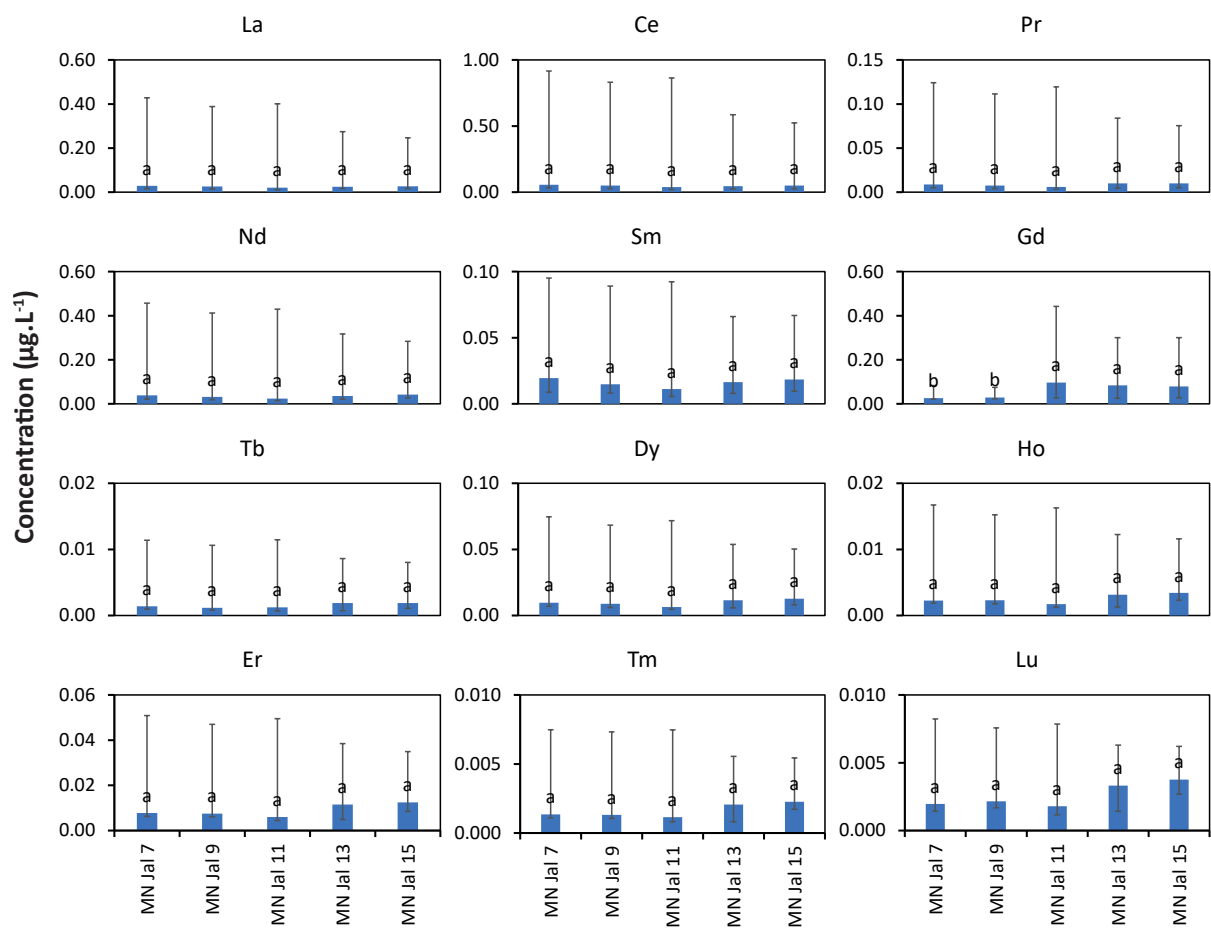


Fig. 7-4: Continued.

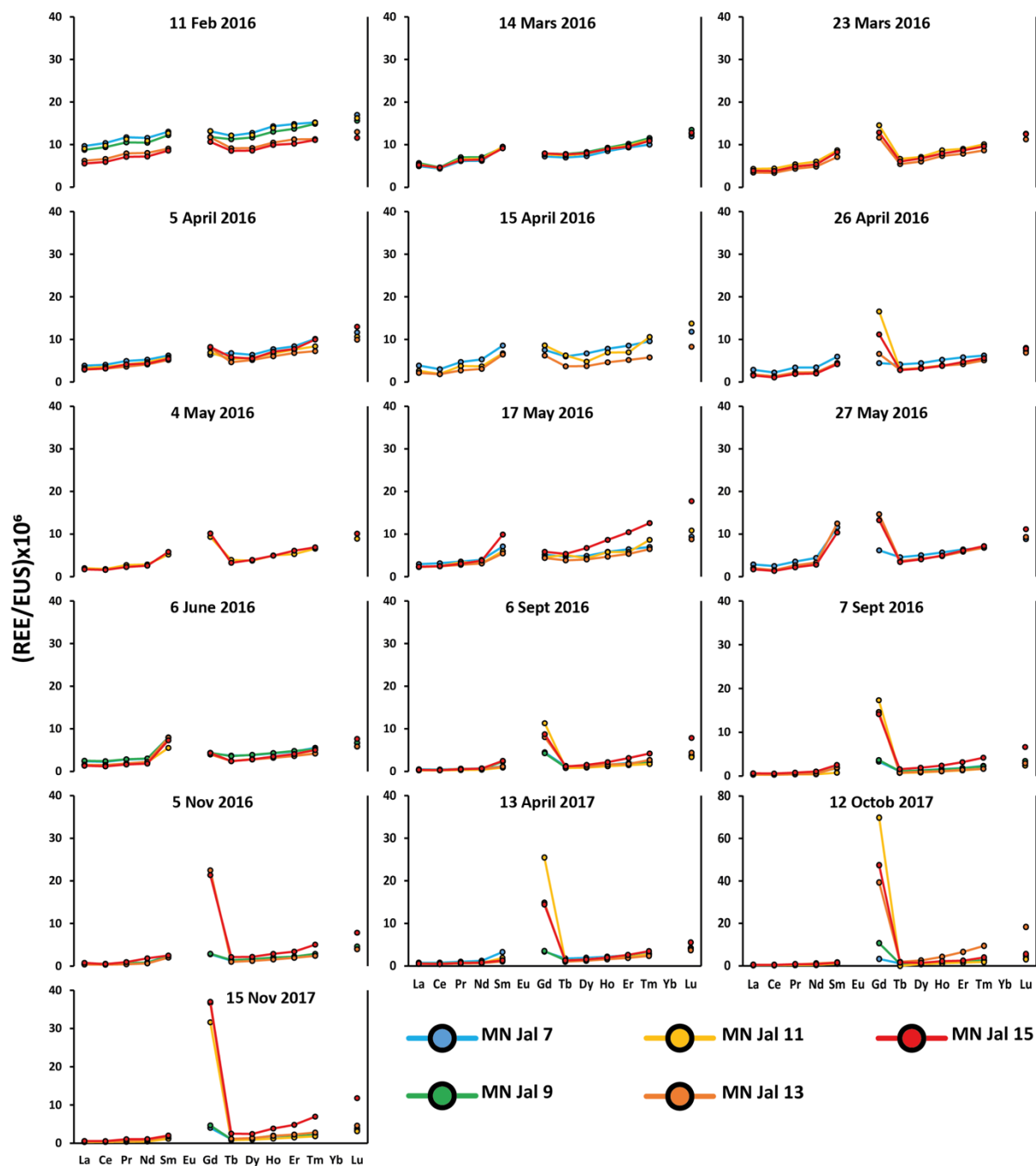


Fig. 7-4: Continued.

7.3.4 Spatio-temporal variations in particulate TM concentrations on the Jalle continuum

7.3.4.1 Temporal variations at the outlet of the Jalle River

As for the dissolved phase, the temporal analysis was performed solely at the outlet of the Jalle River for particulate metal concentrations extracted with a triacid reagent from SPM (Fig. 7-5). The coefficients of variation analysis (CV = standard deviation/mean) demonstrated elements that showed relative homogeneity with variation of less than 20% for V, Cr, Th and REEs. The other elements

displayed moderate temporal variability (CV between 20 and 68%), with the greatest variations (CV>40%) for Sb, Co, Cu, Ag, Sn, Cd and Pb. Unlike dissolved TMs, there were no clear periods of low or high concentrations of certain elements. Temporal fluctuations differed between elements and the statistical analysis did not allow the clustering of successive time periods with specific high or low levels of some TMs, as for dissolved TMs. The coupled AHC and PCA analysis allowed the statistical definition of three major groups (Supplementary Data 3 and Supplementary Data 4):

- The first group contained all the REEs (except Ce) and Sb; although REEs displayed a low level of variation, unlike Sb, the highest levels, which were more clearly visible for Sb, were observed on 03-01-2017, 06-20-2017 and 09-12-2017 while the lowest levels were between June and November 2016 during low water conditions.
- The second group contained on one hand Ce, pH, temperature and SPM concentration and on the other Ag, U, Co, conductivity and water discharges (Q).
- The third group could be subdivided into three subgroups: 1) Ba, Pb, Ni, Sn, Cr and Mo; 2) Cu and Zn; 3) V, As, Cd, Sr, Th with O₂. The trend for most of these consisted of a baseline level up to November 2016, an increase or intermittent peaks between November 2016 and July 2017, a return to lower levels up to October 2017, then the renewed appearance of peaks.

Particulate REE spectra were convex, explained by a relative enrichment of middle REEs (from Sm to Dy); this enrichment being greater in June 2016 and lower in December 2016 (Fig. 7-5). The ratios were centered around 1 for HREEs under all hydrological conditions, suggesting that the Jalle River particles possess a geochemical signature equivalent to that of EUS, while ratios were lower for LREEs. Moderate peaks of Ho were noted on certain dates. All spectra were below that retrieved from the study of Lerat-Hardy et al. (submitted) characterizing the quality of the waters of the Jalle River during a maximum load of highway runoff water following a high rainfall episode (Fig. 7-5 – Lerat-Hardy et al., submitted). However, some campaigns displayed negative anomalies (Fig. 7-5 - e.g. 22 March 2017). Finally, it should be noted that there was no visible anomaly of particulate Gd.

Chapitre 7. Sources and dynamics of trace metals in an urban river under geogenic and anthropogenic influences: the Jalle River (Bordeaux Metropole, France).

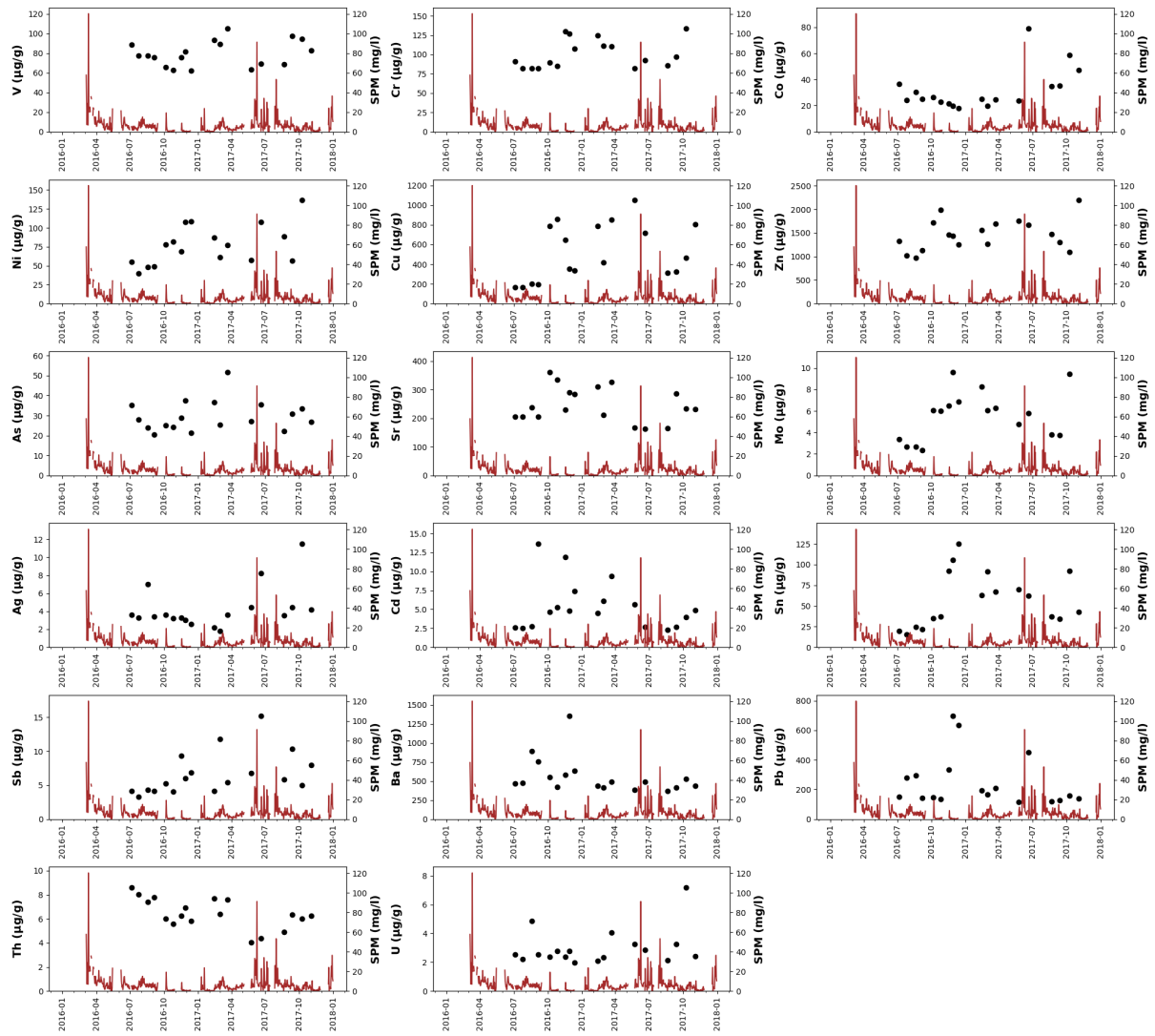


Fig. 7-5 : Temporal distribution of particulate TM and REE concentrations at the Jalle River outlet between January 2016 and December 2017 (black dots). The red curve represents the chronic of SPM concentration at the outlet. Temporal variations of particulate REE spectra at the outlet of the Jalle River between January 2016 and December 2017.

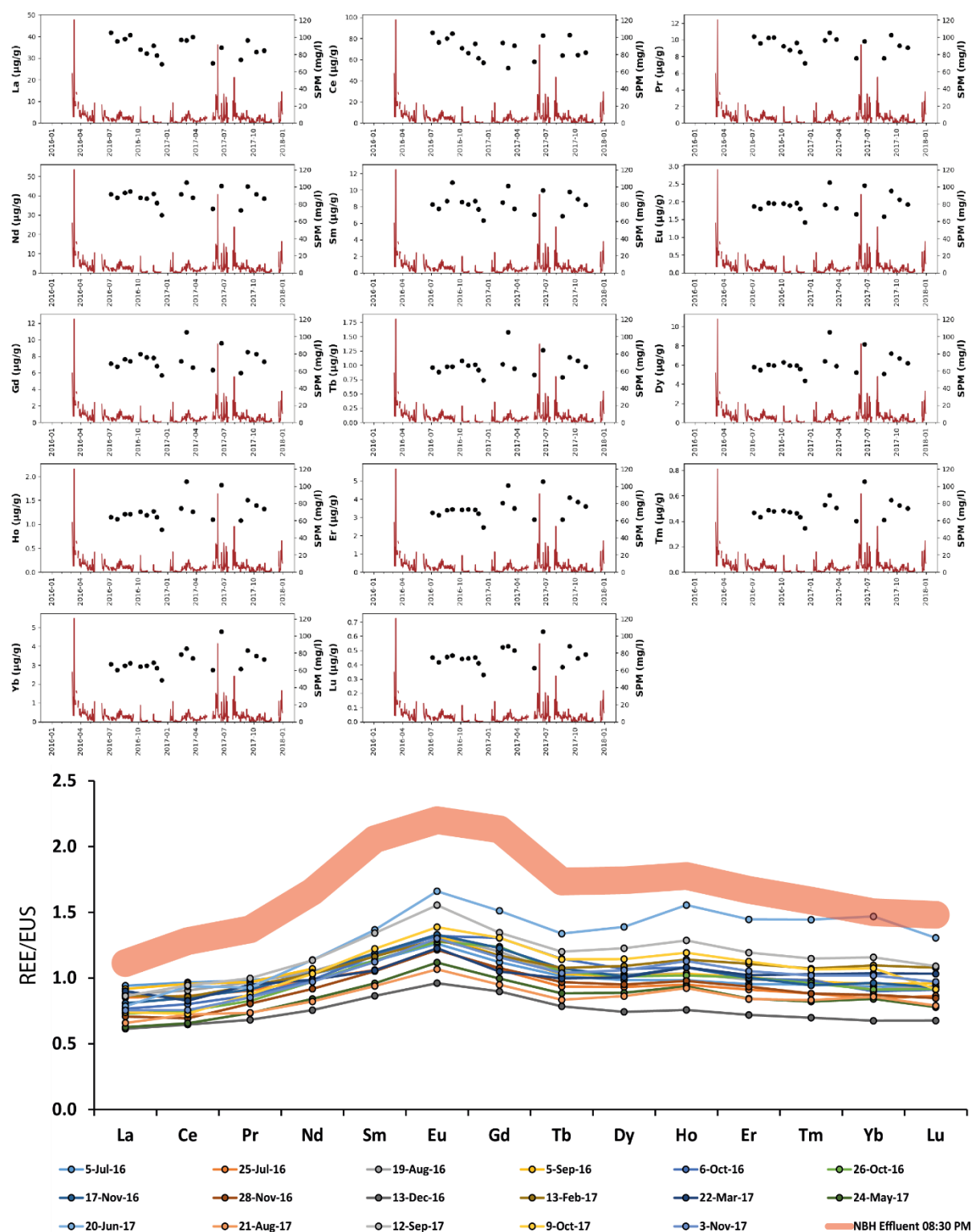


Fig. 7-5: Continued.

7.3.4.2 Spatial variation on the Jalle continuum

The inter-site statistical analysis conducted on the spatial distribution of particulate concentrations did not show significant differences for any TMs ($p < 0.05$; Fig. 7-6). A slight increase in Cu was noteworthy, however, at the MN Jal 11 site (downstream of WWTP loads), more moderately

for Sn and Ag then levels decreased up to the outlet. It should be noted that a slight increase was also demonstrated for Pb in the downstream part after MN Jal 13.

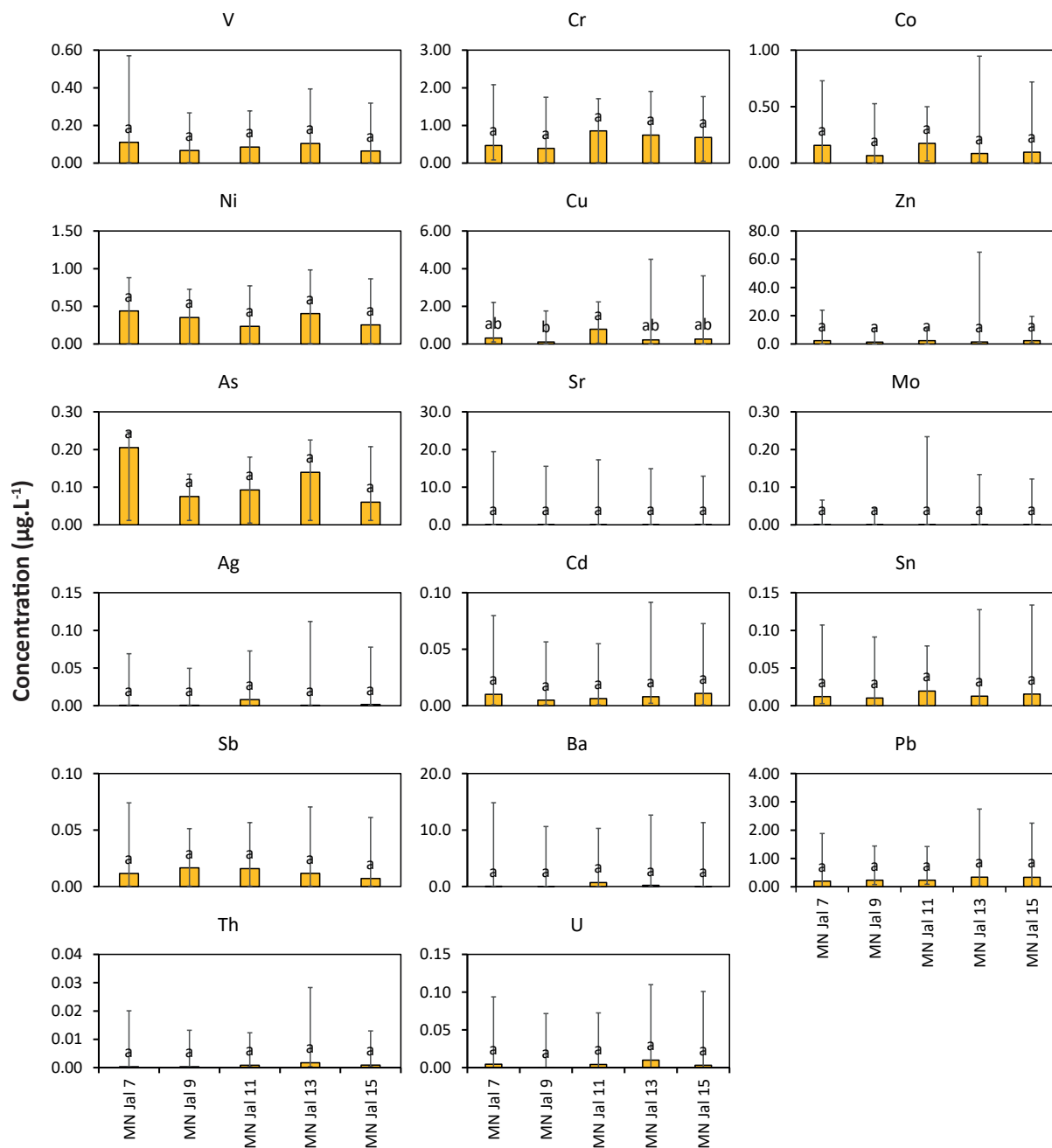


Fig. 7-6 : Spatial distribution of particulate TMs along the Jalle continuum. Results are expressed with medians \pm min/max.

7.3.5 Partition of TMs in the Jalle River in accordance with hydrological conditions

Partition of TMs between the dissolved and particulate phases was determined for all samples taken from the Jalle River by considering the dissolved fraction percentage for three hydrological conditions: low water ($Q < 2.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), moderate water discharge (Q between 2.5 and $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and floods (Q higher than $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; Fig. 7-7). The results showed that the partition of TMs was not identical

from one element to another and that this partition differed depending on hydrological conditions. According to the hydrogeochemical monitoring performed on the Jalle River, three groups of elements could be observed:

- The first group was composed of TMs (Sr, Mo, Ba, Sb, As, V and, to a more moderate extent, U) which were preferentially present in dissolved form, with an average dissolved percentage value above 50% during floods and which reached more than 85% during low water conditions;
- Conversely, a second group contained the TMs and Majors (Ag, Sn, Pb, Fe, Al) which were preferentially present in particulate form, with average dissolved fraction percentages not exceeding 40% in low water conditions and falling to under 20% during floods;
- A third group of TMs (Ni, Cu, Co, Zn, Cr and Cd) had an intermediate distribution and contained the elements which were mostly transported in dissolved form during low water conditions (e.g. between >60% for Cd and as much as 95% for Ni) while in flood conditions, they were transported in particulate form with an average dissolved percentage of between 20 and 45%. It should be noted that Th was only characterized for low water conditions (average dissolved % = 55%) and that it is probable that this element would have been in this group.

REEs displayed two types of distribution: LREEs, except for Gd, were preferentially carried in particulate phase (% dissolved <20% – Fig. 7-7) while HREEs were mostly in the dissolved fraction (between 60%-80%) in low water conditions. For intermediate conditions, the partition of REEs kept the same distribution as previously, but the disparity was reduced with a dissolved fraction that increased for LREEs and was slightly reduced for HREEs (Fig. 7-7). Conversely, in flood conditions, the LREE - HREE partition profile was more linear, with dominance of the particulate fraction.

Nevertheless, some campaigns displayed partitions which could be different for “conventional” TMs or REEs from those described for the majority of cases.

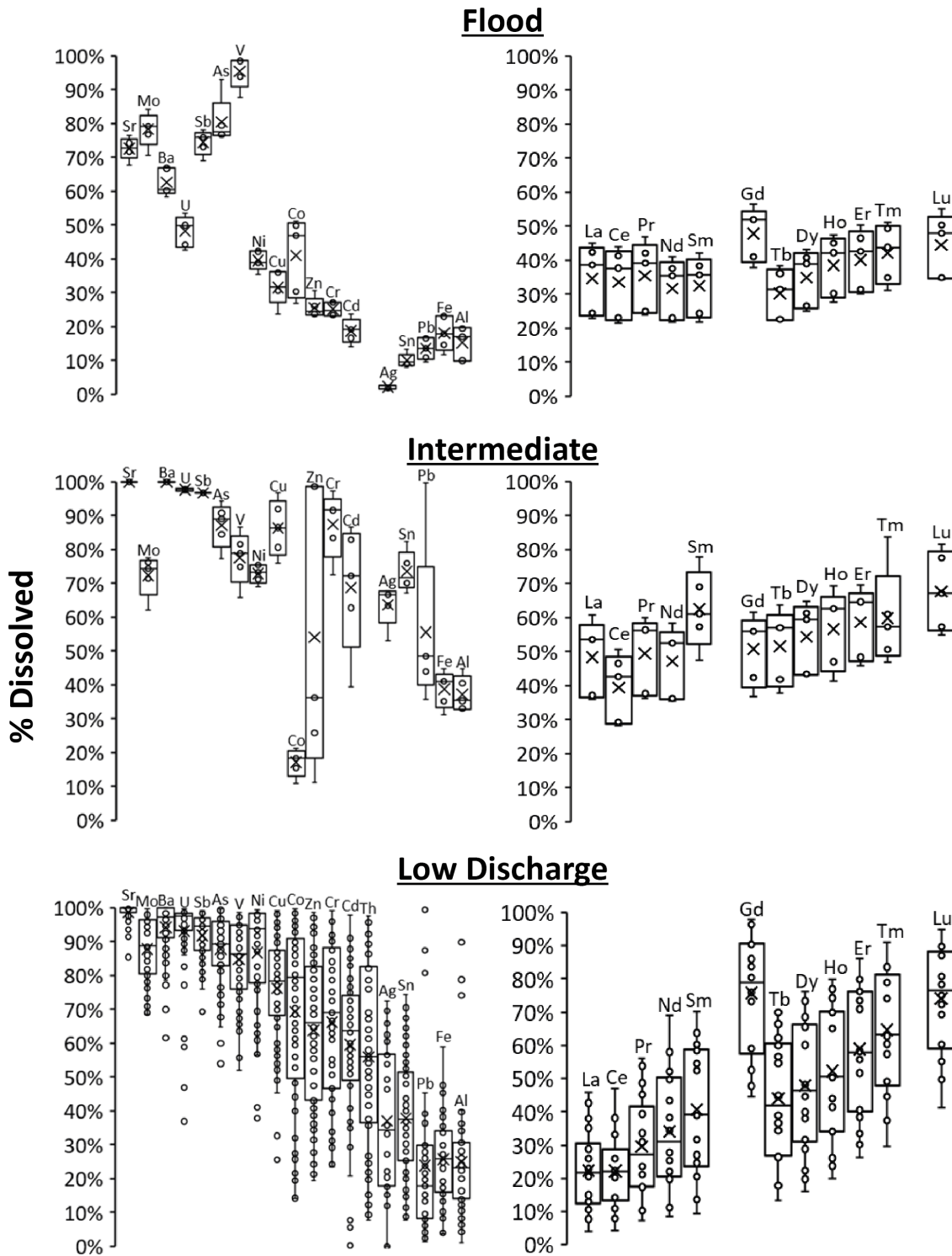


Fig. 7-7: Partition (% dissolved) of TMs and REEs in the Jalle River in accordance with three hydrological conditions (Low discharge, Intermediate and Flood).

7.3.6 Characterization of anthropogenic loads

Rare Earth Element concentrations in treated wastewater from the WWTP were partially derived from Pereto et al. (2000) and those for the NBH were obtained in this study for “conventional” TMs or come from Lerat-Hardy et al. (submitted) for REEs. The mean concentrations of dissolved TMs for the WWTP and the NBH are summarized in Tab. 7-2.

Tab. 7-2 : Summary of the statistical parameters (mean \pm SD) of the dissolved TM concentrations for the WWTP effluent and for the NBH collector effluent. Values not determined are indicated by N.D.

	Bordeaux STEU		Bordeaux - Deycard et al., 2014; Deycard et al., 2017		Bordeaux NBH		Bordeaux NBH - Lerat-Hardy et al., (submitted)
	Mean ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	SD	Mean ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Specific fluxes (g.inhab $^{-1}$.yr $^{-1}$)	Mean ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	SD	Mean ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
La	0,008	0,002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,086
Ce	0,016	0,005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,208
Pr	0,002	0,001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,029
Nd	0,009	0,004	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,140
Sm	0,008	0,001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,047
Gd	0,326	0,111	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,031
Tb	0,000	0,000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,004
Dy	0,003	0,002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,023
Ho	0,001	0,001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,005
Er	0,004	0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,014
Tm	0,001	0,000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,002
Yb	0,007	0,005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,014
Lu	0,001	0,001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,002
V	1,31	0,240	N.D.	N.D.	0,923	0,417	1,84
Cr	0,569	0,191	0,702	0,030	0,519	0,108	0,601
Co	1,13	0,301	N.D.	N.D.	0,312	0,195	0,463
Ni	7,95	1,81	0,399	0,300	1,33	0,336	1,07
Cu	9,36	2,30	1,30	0,46	8,72	3,64	21,2
Zn	17,4	8,70	2,50	2,40	58,7	18,4	40,5
As	1,29	0,107	2,30	0,09	0,562	0,084	0,734
Sr	184	24,7	N.D.	N.D.	50,4	14,5	30,9
Mo	1,95	0,750	N.D.	N.D.	0,675	0,103	0,955
Ag	0,025	0,010	0,050	0,004	0,009	0,012	0,003
Cd	0,160	0,202	0,020	0,002	0,043	0,015	0,030
Sn	0,150	0,034	N.D.	N.D.	0,029	0,012	0,093
Sb	0,231	0,302	N.D.	N.D.	0,625	0,206	0,975
Ba	5,11	3,38	N.D.	N.D.	18,3	5,85	13,2
Pb	0,080	0,029	0,060	0,030	0,385	0,096	0,582
Th	0,006	0,005	N.D.	N.D.	0,016	0,006	0,015
U	0,101	0,073	N.D.	N.D.	0,259	0,104	0,090
Al	23,7	11,8	N.D.	N.D.	31,1	8,81	36,8
Fe	216	57,2	N.D.	N.D.	108	24,9	92,2

7.3.6.1 Wastewater treatment plant – WWTP

The mean concentrations of dissolved TMs (n = 5) from the WWTP effluents are presented in Tab. 7-2. These data correspond to the quality of water discharged into the Jalle River in dry weather (excluding rainfall events which could contribute to run-off water input). The most abundant elements were Fe, Sr, Al, Zn, Cu and Ni, while the least abundant were heavy REEs (HREE - Fig. 7-8). Dissolved Gd was the most abundant REE with an average concentration of 326 ng.L $^{-1}$.

Compared to other WWTP effluents (Montréal, Gobeil et al., 2005; Paris, Buzier et al., 2011), the mean concentrations of Ni_d, As_d, Zn_d and Fe_d were in the same order of magnitude, including during a previous study conducted on two WWTPs in Bordeaux Metropole (Deycard et al., 2014). The average for Al_d was close to that for the Paris WWTP, but was very much lower than that for the Montreal WWTP, unlike Cu_d for which the value was close to that of the Montreal WWTP and that of two other WWTPs in Bordeaux Metropole, but higher than that of the Paris WWTP. The mean concentrations of Cd_d and Pb_d were lower than those obtained by these previous studies.

The ratios of the median concentration of dissolved TMs in the WWTP effluents relative to the concentrations obtained at MN Jal 7 showed three contrasting results: i) Th, U, Al, Ba and REEs (except for Gd) displayed values clearly below 1, signifying that wastewater leaving the WWTP most of the time contained lower concentrations of these elements than water originating from the upstream part of the Jalle River; ii) Fe, V, Cr and Pb displayed values in the same order of magnitude, signifying that concentrations in the upstream waters of the Jalle River and in WWTP effluents were equivalent; and iii) Sn, Ag, Mo, Gd, Cu, Cd, Zn, Co, Ni, Sb, As and Sr displayed values clearly higher than 1, indicating that concentrations in the WWTP effluents were higher than in the upstream Jalle River.

7.3.6.2 Stormwater collector draining the Northern part of Bordeaux Highway (NBH)

These data were partially exploited in the study of Lerat-Hardy et al. (submitted) for both dissolved and particulate phases. In summary, the sequence of median concentrations for dissolved TMs for the NBH showed that the most abundant elements were the same as those of the WWTP (Fe, Zn, Al, Sr, Cu), and that HREEs were the least concentrated (Fig. 7-8). The NBH runoff displayed concentrations higher than those of the WWTP for Zn_d, Sb_d, Ba_d, Pb_d, Th_d, Al_d and for dissolved REEs, except for Gd_d and Tb_d.

The median concentration ratios for dissolved TMs originating from the NBH relative to the MN Jal 7 site identified three groups: i) Lu, Fe, U, Ba and Sr displayed values clearly below 1; ii) Cr, Nd, Sm, As, Ce, Gd, Th, Dy, Pr, Tb, Ni, Ho, Al, Tm, La and Er displayed values in the same order of magnitude; and iii) Cu, Zn, Sn, Sb, Pb, Mo, Cd, V, Ag and Co displayed values clearly higher than 1, indicating that for these elements, the stormwater runoff was more concentrated than that originating from the upstream Jalle River.

For particulate TMs and Majors, the most abundant elements were Al, Fe, Zn, Cu and Ba while those present in the lowest concentrations were Ag, Ho, Tb, Tm and Lu (Fig. 7-8). The concentrations of Cu, Zn, Sb, Pb, Co and Cd were in the same order of magnitude as those reported in the review of Huber et al. (2016) for other traffic area runoff.

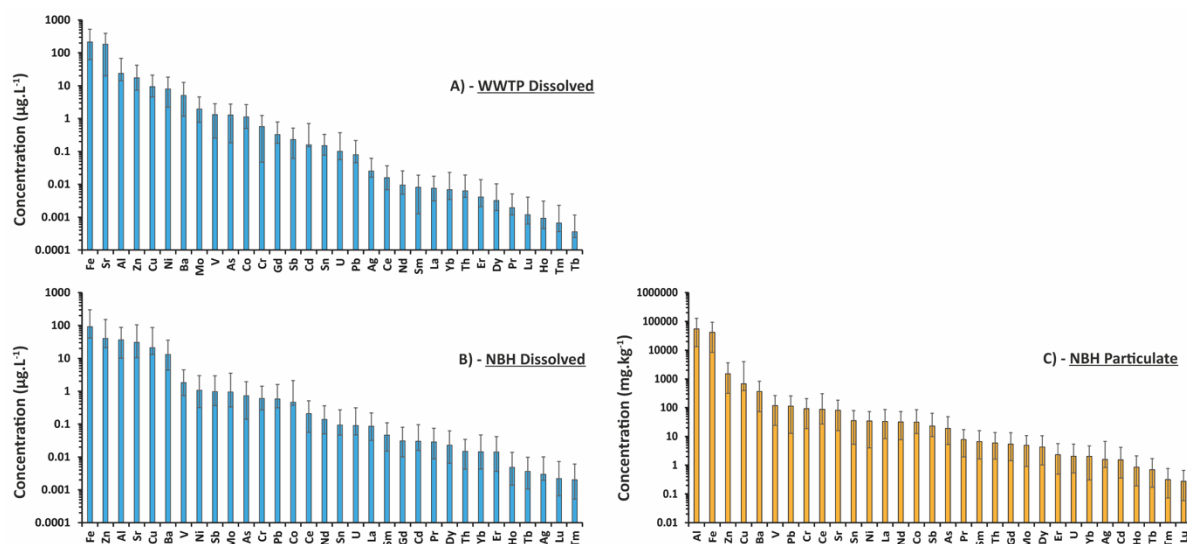


Fig. 7-8 : A) Mean concentrations of dissolved TMs and REEs in the water discharged by WWTP at the Jalle River. B) Mean concentrations of dissolved TMs and REEs in the water discharged by NBH collector at the Jalle River. C) Mean concentrations of particulate TMs and REEs in the water discharged by NBH collector at the Jalle River. The error bars show the maximum and minimum values for each TMs and REEs.

7.4 Discussion

The geochemical monitoring operation, conducted over a two-year period at the outlet of the Jalle River, coupled with campaigns at four other sites along the river continuum and at two potential sources of TMs (the WWTP and the NBH), demonstrated varying degrees of spatio-temporal variability for dissolved and particulate TMs.

7.4.1 Weak influence of the particulate fraction on water quality and TM partition

The Jalle exports low SPM fluxes ($370 \text{ t}\cdot\text{year}^{-1}$) to the Gironde Estuary compared to the mean annual SPM flux documented for the Garonne ($1,170,000 \text{ t}\cdot\text{year}^{-1}$ between 1999 and 2018; Coynel et al., 2016), its main tributary. The sediment yield in the Jalle River ($\text{YMES} = 1.1 \text{ t}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$) in relation to its catchment area surface, makes it one of the least erosive hydrosystems (Moatar et al., 2006) on account of its flat topography, the presence of podzols dominated by sandy soils which favor infiltration rather than run-off, and the artificialization of soils which no longer release matter once they are covered with concrete and tar.

The SPM displayed relative homogeneity for “conventional” TMs and REEs on both temporal and spatial scales with non-significant differences between sites, suggesting that anthropogenic loads downstream did not significantly influence particulate TM concentrations. Concentrations were similar to that obtained at regional level, except for some elements where values were $\text{Cu} = 6.7$, $\text{Sn} = 3.5$, $\text{Pb} = 2.6$, $\text{Zn} = 2.5$, $\text{Sb} = 2.3$, $\text{Co} = 1.9$, higher for the Jalle River than for the Garonne River at its outlet (Audry et al., 2004b; Gil-Diaz et al., 2018; Lancelleur et al., 2011; Masson et al., 2006, 2007). As a consequence

of the low annual SPM flux, exports of particulate TMs from the Jalle to the Gironde Estuary were negligible (Tab. 7-1).

As has already been observed in numerous studies with comparable results (e.g. Audry et al., 2004b; Froger et al., 2020; Guéguen et al., 2011; Le Pape et al., 2012; Li et al., 2018), TM partition is not identical from one element to another. The properties of each TM, the physicochemical processes of the environment, the source of the TMs and hydrological conditions are parameters which influence the breakdown of TMs between the dissolved and particulate phases. However, the low specific flow of SPM in the Jalle River explains why a high proportion of TMs are transported mainly in dissolved form apart from during flood conditions, except for Sr, Mo, Ba, Sb, As, V, U, most of which are known to be highly soluble. High proportions of only Ag, Sn, Pb, Fe and Al were detected in the particulate phase, because of the high affinity of these elements for clays or organic matter.

Focus on the partition of REEs: Previous studies have shown that the mobility of REEs, which are considered relatively immobile, is controlled principally by weathering processes and by the stability of the REE-bearing primary minerals. During low water conditions, REEs displayed a dissolved phase proportion that increased from LREEs to HREEs (except for Gd), from 20% for La to 75% for Lu and that this proportion re-equilibrates at around 35-45% for all REEs in flood conditions. This distribution is correlated with variations in ionic radius (decreasing with atomic mass) which modifies the capacity of REEs to replace other elements in minerals, causing a split between LREEs and HREEs and a solubility constant which increases from LREEs to HREEs (Sholkovitz, 1992).

In flood conditions, the increase in the dissolved percentage for LREEs and the reduction for HREEs could be explained by three distinct mechanisms: i) the increase of water discharges is associated with higher mechanical erosion and the particulate proportion therefore increases, reducing the dominance of the dissolved phase for HREEs; ii) the residence time of particles in the water column is shorter during floods, which can limit re-equilibration between the dissolved and particulate fractions; and iii) certain factors may allow desorption of LREEs, such as pH, redox potential, dissolved organic carbon concentration and chelating agents (Migaszewski and Gałuszka, 2015), especially as LREEs are the most mobile (Sholkovitz, 1995), particularly during floods where the leaching of soils and loads of the WWTP effluents, whether treated or discharged without treatment via bypass, do modify water quality. However, Gd is differentiated from other REEs with a high affinity for the dissolved fraction with a relatively constant percentage ~ 50%. The dominance of the dissolved fraction for Gd is probably linked to its anthropogenic emission, especially to its chemical properties that allow it to be inert in its anthropogenic forms (Möller et al., 2002). As a result of a higher dilution effect by geogenic input from the upstream part of the Jalle River, Gd should, in theory, have a partition

close to that of other REEs for flood-type hydrological conditions. However, Lerat-Hardy et al. (submitted) showed that during a summer flood on the Jalle River, associated with a WWTP bypass, up to 90% of Gd_d was of anthropogenic origin. The different partition of Gd relative to other REEs seems to be principally controlled by its anthropogenic input, even though the partition of this element is also controlled to a lesser extent by other processes (physical, chemical and/or biological). It will therefore be necessary in the future to investigate these processes in greater depth to better understand the distribution of this element.

7.4.2 Signature, dynamics and contribution of the upstream part of the catchment area for dissolved phase TMs

Unlike particulate phase, dissolved TM concentrations showed greater spatio-temporal variability in relation to different sources and/or geochemical processes acting on all of the soil-groundwater-river continuum as described below.

Impact of upstream pedology and adsorption processes along the continuum: Although statistically there was no significant difference between the different sites on the Jalle continuum, an upstream-downstream decrease was observed for dissolved concentrations of Th_d, Al_d, Fe_d and REEs (except for Gd). The high concentrations of these elements, in particular during floods, associated with low pH values may be explained by the presence upstream of a podzols (Arrouays et al. 2015). Podzols are characterized by an O/A/E/BP profile: a thick organic surface horizon (O), a dark grey - black acidic horizon rich in humus (A), a very thick, ashy, mobile horizon (E) and a concreted rust-colored horizon (BP). In addition, these soils are characterized by an acid pH of between 4 and 5 (Girard and Baize, 2009). Thus, the pronounced leaching by the precipitation associated with these characteristics depletes horizon E of Fe, Al and clays (with which Th is classically associated), concentrating these substances in the BP horizon. Finally, the presence of groundwater in contact with the deep horizons with an acidic pH allows re-mobilization of Fe, Al and Th and so significant inputs of these metals in complexed form to surface water. The influence of this pedology upstream could explain why high concentrations of Al, Fe and Th are observed during high flows (and by analogy other elements with the same profile).

Although higher values of dissolved Al_d, Fe_d, Th and REEs (except Gd) were observed upstream, this part of the watershed is also the source of the chemical composition for the majority of TMs. The upstream Jalle River is thus thought to contribute between 78% and 98% of annual fluxes of V, Cr, Co, As, Sr, Ba, Pb, Th, Fe and Al and more than 95% of dissolved REEs, except for Gd where the proportion is 71% (Fig. 7-9). This contribution is thought to drop to ~65% for Ni, Cd and Sb and to represent only 38% for Ag, 41% for Mo and ~45% for Cu, Zn and Sn (Fig. 7-9).

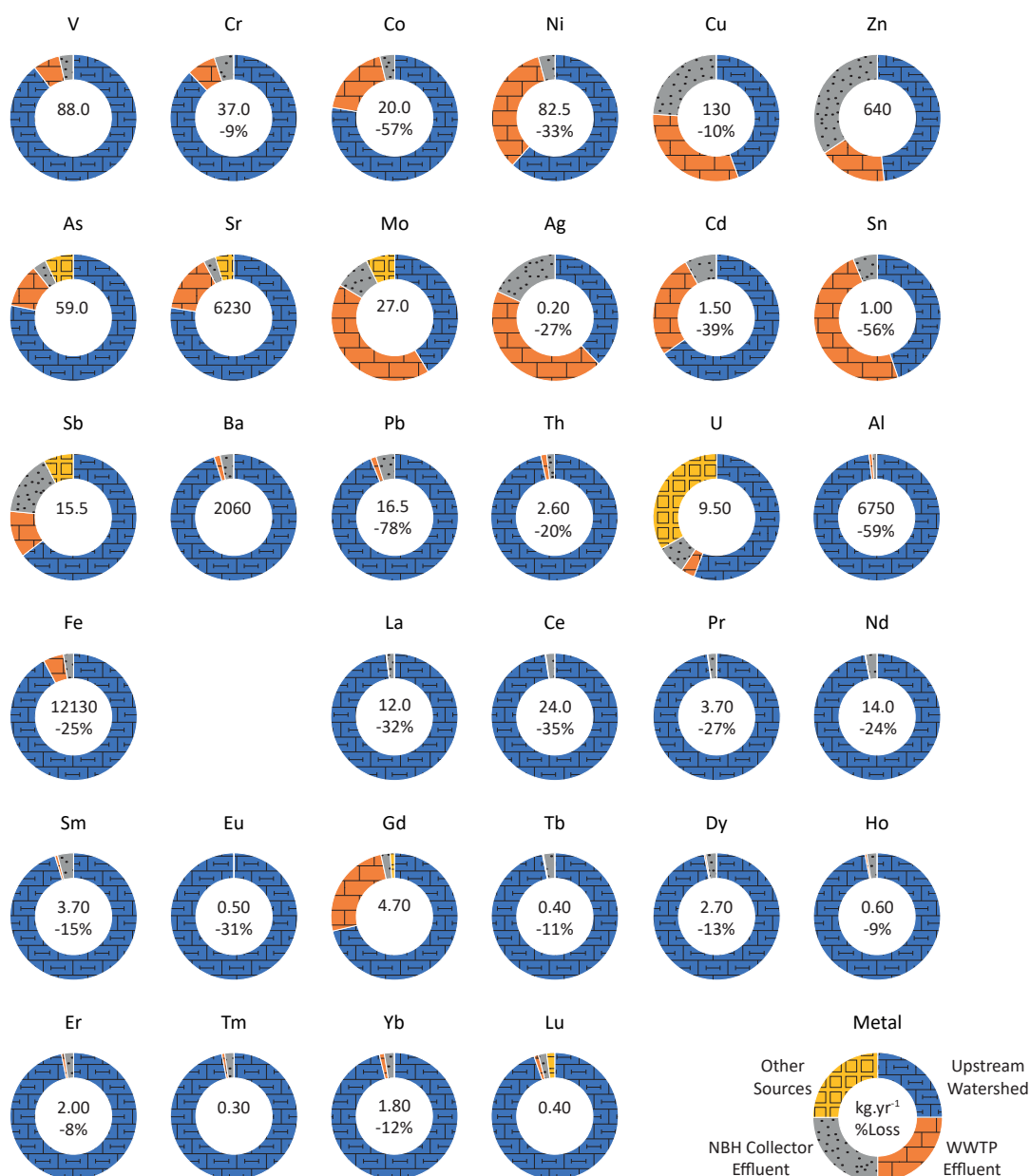


Fig. 7-9 : Contributions of the various anthropogenic and geogenic sources to the annual dissolved fluxes of TMs and REEs at the Jalle River outlet.

Concentrations of dissolved REEs at the MN Jal 7 site (except Sm and Gd) displayed a very good correlation with concentrations of Al_d ($0.91 > R^2 > 0.68$) and Fe_d ($0.84 > R^2 > 0.73$), suggesting common origins and/or processes. Aluminum is known to be abundant in natural waters rich in humic acids. Several studies have shown that REEs are closely associated with dissolved organic matter (e.g. Viers et al., 1997; Davranche et al., 2005; Pourret et al., 2007; Marsac et al., 2010; Yamamoto et al., 2010). These correlations are lessened at more downstream sites, more particularly for HREEs. Thus, for the MN Jal 15 site, the correlation with Al_d ($0.93 > R^2 > 0.88$) and Fe_d ($0.91 > R^2 > 0.90$) remained high for LREEs while decreasing markedly for HREEs (Al_d: $0.86 > R^2 > 0.26$ – Fe_d: $0.93 > R^2 > 0.48$). The decrease in the dissolved concentrations of these elements along this continuum can be explained either by

adsorption processes in the particulate phase or else by a dilution effect by surface waters or groundwater. However we prefer the adsorption hypothesis, mainly in sediments, because i) these elements have a high affinity for the particulate fraction, as shown by the partition; ii) SPM composition was not statistically different upstream and downstream, suggesting rather entrapment in the sediment compartment; iii) the mass balances are thought to indicate a "loss" of these majors and TMs between upstream and downstream (cf. paragraph 4.3).

7.4.3 Sources and physicochemical processes along the continuum of the Jalle River

Geochemical reactivity: The mass balances obtained at the outlet (MN Jal 15) in comparison with the sum of inputs upstream, WWTP and NBH fluxes were equilibrated at $\pm 10\%$ for V, Cr, Zn, Ba, U, Gd, Ho, Er, Tm and Lu. To complete the mass balance at the outlet, one or more additional sources or even physicochemical processes have been specified in Fig. 7-9 for As, Sr, Mo and Sb, while remaining within the 10% error mark, meaning that the elements in the mass balance were either equilibrated or showed a slight deficit, except for U where one-third of the annual flux could not be explained by inputs from the three sources and could be explained by the influence of the WWTP (see paragraph 4.4). Conversely, the balances showed lower fluxes at the outlet relative to the sum of upstream /WWTP/NBH fluxes for Co (-57%), Ni (-33%), Cu (-10%), Ag (-27%), Cd (-39%), Sn (-56%), Pb (-78%), Th (-20%), Al (-59%), Fe (-25%) and for REEs, varying between $\sim 30\%$ for LREEs to -10% for HREEs and suggesting a shift from the dissolved phase to the particulate phase. These results are consistent with the affinity of these elements for the detrital phase as clays (e.g. Al, Pb or Th; Coynel et al., 2007; Larrose et al., 2010) or for organic matter (e.g. Cu; Masson et al., 2011).

Influence of groundwater on Sr dynamics: While Sr_d concentrations were statistically comparable over the year, they were higher for downstream sites relative to the reference MN Jal 7 upstream site in low water conditions or for moderate water discharges. This increase in Sr_d concentrations could be explained by hydrological support from groundwater draining limestone formations and by WWTP loads linked to the use and discharge of drinking water drawn from groundwater.

Direct or indirect influence of temperature: V_d and As_d concentrations were equivalent, or slightly higher, for downstream sites relative to the MN Jal 7 reference site. These two elements displayed significant positive correlations with water temperature (R^2 of 0.47 and 0.70), while As_p and V_p concentrations did not display these correlations. Previous studies have shown that some bacteria can reduce As(V) to As(III) (e.g. Knauer and Hemond, 2000; McLaren and Kim, 1995; Oremland et al., 2000; Pettine et al., 1997). Arsenite (As(III)) is a more mobile species of arsenic that is less reactive with the particulate phase than As(V) (e.g. Ahmann et al., 1997; Aurilio et al., 1994; Elbaz-Poulichet et al., 1997). Because of this, As(III) is preferentially present in aquatic environments in dissolved form. Bacterial

activity can therefore increase concentrations of dissolved As in an aquatic system (McLaren and Kim, 1995; Sanders and Windom, 1980). However, the bacterial activity responsible for this reduction is only possible at temperatures above 12° - 15° C (Howard and Apte, 1989; Masson et al., 2007; Pettine et al., 1997). Seasonal variations in temperatures on the Jalle River could thus explain the temporal variations in As_d concentrations (Fig. 7-10). Such a mechanism could also explain trends in V content. Previous studies have also shown a positive correlation between an increase in dissolved organic carbon content (DOC) and V_d content, as DOC facilitates the solubilization of V (e.g. Mulholland and Hill, 1997; Shiller and Mao, 2000). The leaching of humus-rich horizons or anthropogenic loads rich in DOC (associated with V) should therefore not be excluded, which would thus explain the increase observed at MN Jal 11.

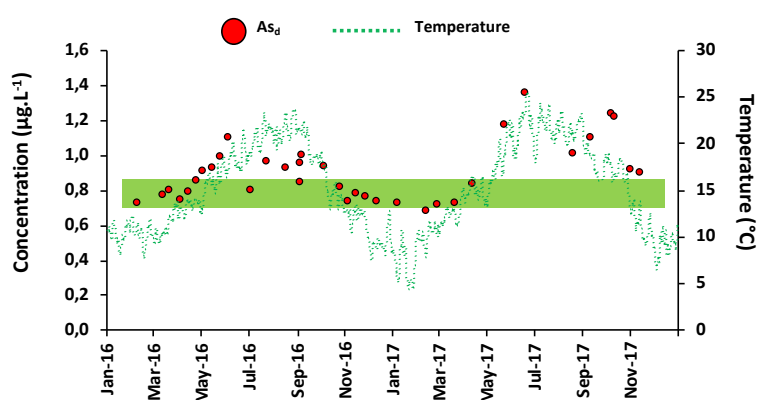


Fig. 7-10 : Evolution of dissolved As concentrations (red dots) and temperature (green curve) during hydrogeochemical monitoring at the Jalle River outlet. The green background represents the minimum temperature for bacterial activity.

7.4.4 Signature and contribution of anthropogenic sources of dissolved TMs

Anomalies in TMs associated with WWTP effluents: WWTP effluents influence the geochemical signature of the waters of the Jalle River for Cu_d, As_d, Mo_d, Ag_d, Sn_d, and Gd_d, with higher levels obtained at the MN Jal 11 site, as well as for Zn_d and Sb_d where a significant increase was also observed, and more moderately for Ni and Cd. For particulate phase, only Cu_p showed a significant increase. High levels of most of these metals are classically found in urban loads (e.g. Deycard et al., 2014; 2017; Gobeil et al., 2005; Buzier et al., 2011) and their origins are generally separated into three groups (domestic, industrial, and stormwater runoff). The sampling strategy adopted in this study (sampling after several days of dry weather) enabled origins to be reduced to domestic or industrial sources; following an inventory of industries in the basin, none seemed to contribute to high-level metal emissions (REGARD project). There are diverse domestic sources (cosmetics, biocides, drugs and health supplements, contrast agents, household products, amalgams, paint, plumbing, tap water, feces and urine, etc.) and some elements such as Cu or Zn are ubiquitous (e.g. Ball et al., 1998; Davis et al., 2001). Their sources are therefore difficult to identify. This effluent flux occurs mainly in dissolved form after

the settling step, which contributes to the removal of more than 80% of particulate TMs (Deycard et al., 2014; Deycard et al., 2017). The anomaly in particulate Cu could be explained by rapid shift from the dissolved phase to the particulate phase, favored by low SPM concentrations and the presence of organic matter in the discharge sector.

Model of distribution of natural and anthropogenic Gd: Unlike “conventional” TMs which are ubiquitous, several studies have shown that Gd anomalies in hydrosystems were linked to its use as a paramagnetic contrast agent for magnetic resonance medical imaging (MRI; e.g. Bau and Dulski, 1996; Hatje et al., 2016). By virtue of their particular chemical speciation, these contrast agents based on Gd are extremely stable in dissolved form and are retained very little by WWTPs. So apart from week-ends when there is less MRI activity, WWTP load of anthropogenic Gd is probably constant, while natural Gd fluxes are dependent on the water discharges of the Jalle River. The distribution of natural and anthropogenic Gd percentages in accordance with water discharges follows a logarithmic trend-line (Fig. 7-11). The coefficient of determination (R^2) for the whole dataset is 0.33 (correlation coefficient of 0.57) but the significance of this coefficient of determination is greater than 0.999, allowing statistical validation of the pertinence of the model. However, with the aim of improving this model, the atypical data points were removed (Fig. 7-11). As a consequence, the coefficient of determination of the model is 0.60 (correlation coefficient of 0.78) with a significance greater than 0.999, so increasing the precision of the model. Based on this model, is possible to make two interpretations:

1. For low water discharges ($<2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), anthropogenic Gd represents the dominant dissolved form in an aquatic system (in the order of 70% to 100%). A severe rainy/storm event accompanied by a WWTP bypass in periods of low water discharge therefore seems to be the scenario that most impacts the aquatic environment from the contamination point of view. Anthropogenic Gd remains the dominant form up to a water discharges of $2.40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
2. For flow values above $2.40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, the dominant form is Gd of natural origin, derived from leaching of the upstream catchment area. Thus the influence of the WWTP on aquatic systems is diminished for water discharges above $2.40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Water discharges between $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $15 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ seem to show a slight increase in the proportion of Gd of anthropogenic origin, while the model only shows a decrease (Fig. 7-11). The increase in the proportion of anthropogenic Gd could be linked to very marginal bypass events in which very large volumes are discharged into the aquatic system, as was observed during the major flood of February 2016 on the Jalle River (Fig. 7-2). However, in view of the small amount of field data available for this water discharge interval, the scientific pertinence of the model is no longer viable beyond $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. In

order to fine-tune the model, it would be necessary to incorporate more field data for this water discharge interval and to confront it with other aquatic systems. Such a model should be generalized to other aquatic systems with common characteristics in order to successfully develop a general chart.

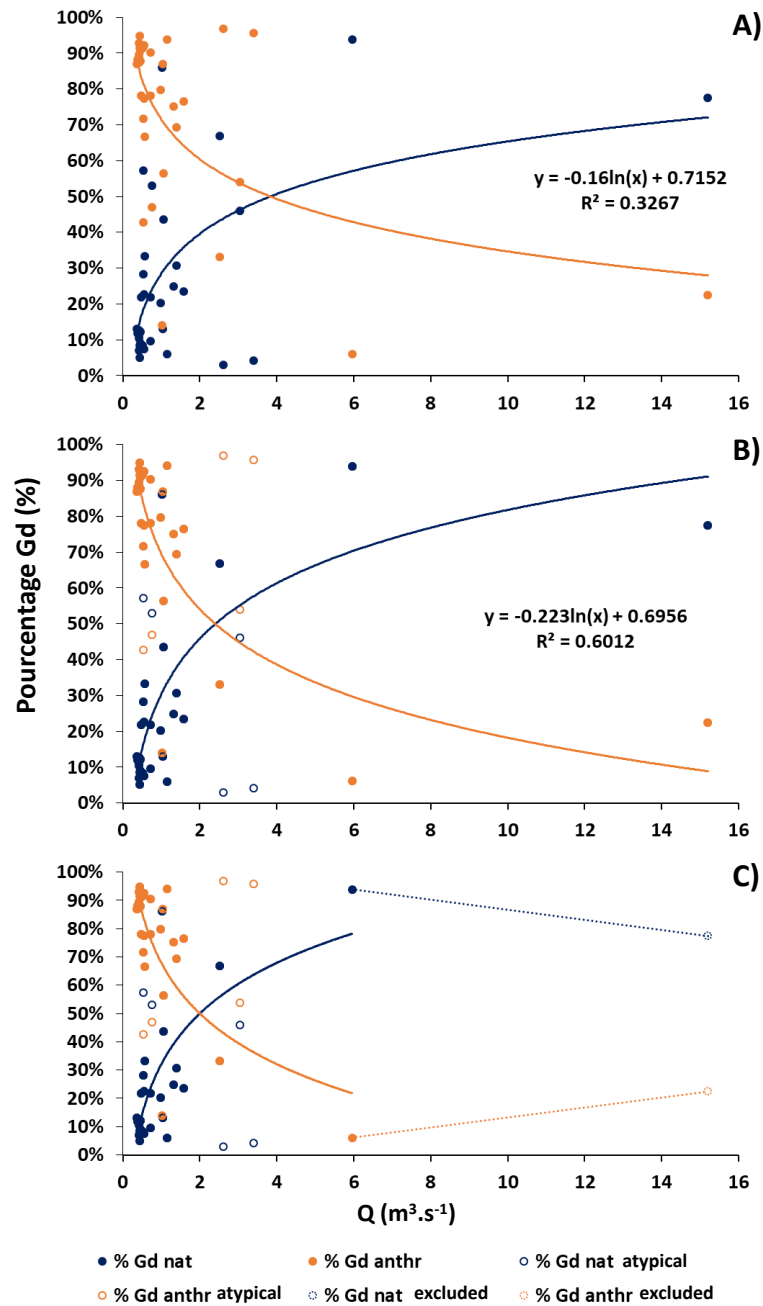


Fig. 7-11: A) Contribution model of anthropogenic and natural Gd with A) the data set, B) without the atypical points and C) without the atypical points and for the discharges interval between $0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Influence of WWTP loads on U dynamics. WWTP effluents did not result only in increased TM concentration in the Jalle River. Indeed, dissolved U concentrations decreased after WWTP loads, probably because of precipitation (adsorption to the surface of pre-existing minerals) from U(VI) into U(V) or (IV), in an under-oxygenated section as observed in reduced sediments (e.g. Langmuir, 1978;

Chaillou et al., 2002); with a renewed increase in O₂ content downstream (Fig. 7-2), U_d concentration again increased. The influence of this site was particularly pronounced during low water periods where WWTP water discharge represented between 24% and 34% of the daily volume of water of the Jalle River. Apart from the specific impact of this site, the lack of replenishment of atmospheric water during low water conditions also probably causes a decrease in O₂ concentrations. In addition, the microbial degradation of organic matter in soils creates a reductive environment in the saturated zone which causes a drop in the dissolved U concentrations, unlike during floods where replenishment of water allows oxidation of U and its carriers. These phenomena acting together may explain the specific changes in U_d and the non-equilibrated mass balance demonstrating that this element may be used as a marker of redox conditions in urban environments.

Contribution of WWTP loads to the annual fluxes exported by the Jalle River: Comparatively to the TM fluxes exported to the Jalle River, the WWTP is thought to contribute ~10% of Sb_d and As_d, 15-20% of Zn_d and Co_d, ~25-30% of Ni_d, Cu_d, Cd_d and Gd_d and between 40-50% of Mo_d, Sn_d and Ag_d. It should be noted that high WWTP metal removals result in a low contribution of particulate TMs, unlike dissolved TMs and particularly Ag_d and Gd_d which are confirmed as excellent urban markers at regional level (Deycard et al., 2017; Lerat-Hardy et al., 2019). Despite the effectiveness of the settling step on WWTP metal removals, TMs input via the WWTP during major storm episodes can affect the particulate concentrations of the Jalle River because of untreated bypass loads.

Intermittent influence of stormwater runoff discharged via the NBH. The sector downstream of the NBH runoff showed significant increases in dissolved and particulate Zn and in dissolved Sb. The contributions to exported fluxes by the Jalle River did not exceed 18% for Ag_d and Sb_d, 24% for Cu_d and 34% for Zn_d. The results for dissolved TMs are consistent with a previous study which had evaluated the impact of the NBH on the Jalle River during a major summer rainstorm (~ 40 mm of precipitation) with contributions of 40% for Cu_d and 35% for Zn_d (Lerat-Hardy et al., submitted). However, as NBH runoff only occurs during rain events, it would appear astonishing to i) find the same contributions at annual scale and during a major storm event, when we would have expected lower annual values because of the intermittent influence of the NBH compared to the upstream part ii) demonstrate that only particulate Zn shows up at site Mn Jal 15 while the contribution from the NBH had been evaluated at almost 90% for Cu and 80% for Sb during the summer rainstorm event (Lerat-Hardy et al., submitted). Such an observation may be explained by the occasional and rare nature of this type of event, which occurred after a long period of dry weather where considerable deposits of road dust had accumulated, thus contributing to an exceptional export of particulate TMs. Another explanation could originate in the sampling strategy adopted in this monitoring operation which did not allow for precise quantification of first-flush runoff water, because of samples taken with low temporal resolution,

leading to a significant underestimation of the TM fluxes discharged by the NBH and therefore to the underestimation of its contribution. Nevertheless, it emerges that Cu and Zn mark NBH runoff. These two TMs are used ubiquitously and are therefore not good markers to characterize the influence of an anthropogenic source relative to another in an aquatic ecosystem. For example, they are used in the manufacture of certain parts in the automobile sector, such as braking devices or tires (e.g. Ball et al., 1998; Davis et al., 2001; Martínez and Poletto, 2014; McKenzie et al., 2009); for the manufacture of drinking water supply pipes and in numerous food and household products.

7.4.5 The Jalle River : a representative hydrosystem that is extrapolable to other French Rivers?

This study characterized annual dissolved and particulate fluxes at the outlet of an urban river for a wide range of elements, from majors and TMs classically monitored in urban studies to REEs.

In comparison with the Garonne River into which our urban system empties, the particulate TM fluxes normalized by the watershed area (expressed in $\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) are negligible because of its low sediment yield (Tab. 7-1), while that of the Garonne River is between 11 to 74 $\text{t}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ depending on whether the year was dry or humid (Coyne et al., 2004), in particular because of the presence of the high Pyrenean mountains that favor mechanical erosion (Delmas et al., 2012); the Jalle River (and by analogy all urban rivers in the Bordeaux Metropole) contributes little to particulate TMs input into the Gironde estuary. Among the large hydrosystems nationally, the highest fluxes of particulate TMs are observed on the Rhône system (Radakovitch et al., 2008) which drains the high Alpine mountains and the black marlstone known for its high sediment yield (Brochot et al., 1995). The Orge River (950 km^2 ; $\text{Y SPM} \sim 2\text{-}4 \text{ t}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$) is an urban watershed comparable to the Jalle River in terms of land use, with land cover composed of forests and agricultural land upstream and development of urban areas downstream with WWTP loads as a result of poor connections (e.g. Le Pape et al., 2012; Le Pape et al., 2013; Froger et al., 2018; Froger et al., 2020). Unlike the Jalle River, the Orge watershed is home to 763,000 inhabitants. Froger et al., (2020) developed a ratio between the particulate TM fluxes and the SPM fluxes to evaluate and compare the level of anthropogenic pressure borne by watershed areas with different geographic and geological characteristics. For the most downstream site on the Orge River identified as being subject to pressures of urban origin, the values for Cu, Zn and Pb were respectively 707, 747 and 114 $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ (Froger et al., 2020). The values obtained in the Jalle River were in the same order of magnitude for Zn and Pb with respectively 867 and 136 $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$. The Jalle River displayed a lower ratio for Cu (266 $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$) than that of the Orge River (707 $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$), but this value is significantly higher than that of other systems around the world ($\sim 100 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$) that are known for being subject to urban influence (Froger et al., 2020). According to the ratio developed by Froger et al., (2020), it would therefore seem that the Jalle Watershed is subject to non-negligible anthropogenic pressures,

supporting the hypothesis that the Jalle River is subject to urban influence, despite its low particulate TM contributions.

The specific dissolved fluxes ($\text{g.km}^{-2}.\text{year}$) of the Jalle River for “conventional” TMs have been compared at the outlets of French fluvial hydrosystems for which annual fluxes are known (Tab. 7-3): the Garonne River ($57,000 \text{ km}^2$, population estimated up to La Réole 4,000,000 inhabitants; Audry et al., 2004, Masson et al., 2006 and 2007; Lanceleur et al., 2011; Gil-Diaz et al., 2018); the Seine River ($64,700 \text{ km}^2$, 14,000,000 inhabitants; Ayrault et al., 2013; Thévenot et al., 2007) and the Rhône River ($98,800 \text{ km}^2$, 12,200,000 inhabitants; Ollivier et al., 2011). This comparison demonstrated that the specific flux ($\text{g.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$) of the Jalle River is comparable for Cu with those of the Garonne River and the Seine River, but clearly lower than that of the Rhône River. The specific As fluxes in the Jalle River is similar to that of the Seine River, but significantly lower (ratio Jalle River/other system <0.3) than those of the Garonne River and the Rhône River draining the Massif Central, for which As concentrations among the highest in Europe (Mandal and Suzuki, 2002) have been reported with, for example As concentrations in the order of $100\text{-}300 \text{ mg.kg}^{-1}$ measured in the soils of the upstream Lot River (Courtin-Nomade et al., 2003) which is a tributary of the Garonne River. The Jalle River displays specific annual fluxes of Zn and Pb which are 2 to 3 times higher than those of the Garonne River and the Rhône River, but comparable to the Seine River, known for its high level of Pb and Zn contamination (Chen et al., 2008; Ayrault et al., 2012; Gardes et al., 2020), derived from industrial and urban loads (WWTP and freeway runoff). Finally, levels of Sb in the Jalle River and the Garonne River are comparable but are clearly lower than that of the Seine River (Ayrault et al., 2013) or the Rhône River (Ollivier et al., 2011), probably because of its urban origin (road traffic) and the higher population density (and therefore vehicle density) on the Seine River and the Rhône River.

At national level, annual REE fluxes are only published for the Garonne River (Tab. 7-3). It turns out that the specific dissolved fluxes of the Jalle River are higher than the mean of those quantified at the Garonne River outlet by Lerat et al. (2019) with a ratio in excess of ~ 5.0 for REEs, even reaching 7.1 for Lu. These results indeed confirm that the rivers draining the Aquitaine basin display high values for REEs, as had been demonstrated by Armand et al. (2015) who studied REEs distribution on a national scale. These high values result in particular from the geomorphological context of the Jalle watershed, characterized by a flat topography favoring weathering processes because of low residence time, the presence of podzols upstream and wetlands which allow the release of REEs with colloidal organic matter, low pH values, and high Fe and Al oxides (Catrouillet et al., 2014; Pourret et al., 2007a, b). This comparison confirms the value of pursuing future studies on this type of river to characterize the REE cycle more effectively.

Chapitre 7. Sources and dynamics of trace metals in an urban river under geogenic and anthropogenic influences: the Jalle River (Bordeaux Metropole, France).

Tab. 7-3 : Dissolved annual TM and REE fluxes at the outlet of the three major French rivers and estimation of the urban part of these fluxes. The estimate is calculated from the contributions per inhabitant of the urban effluent on the Jalle River.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Af	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U
Dissolved fluxes (mg/hab-1, yr-1)	110	55.6	82.2	404	933	3953	102	13,035	165	1.80	83.35	10.1	50.6	1.247	21.6	1.25	18.3
Jalle River- Anthropogenic sources	N.D.	11,339	N.D.	9,721	22,619	57,143	31,786	N.D.	N.D.	8,000-41.0	580	N.D.	2,064	N.D.	2,179	N.D.	N.D.
Gerone River	N.D.	17,000	N.D.	N.D.	25,000	135,000	11,660	N.D.	N.D.	500	400	N.D.	16,250	N.D.	5,498	N.D.	N.D.
Seine River	N.D.	N.D.	N.D.	36,900	93,100	102,800	71,000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14,800	N.D.	1,750	N.D.	N.D.
Ribne River	442	234	329	1,975	3,731	15,851	407	52,141	659	7.20	33.4	40.6	203	4,987	86	4.99	75.4
Urban Dissolved Fluxes (kg/yr-1) - Estimated	1,547	820	1,150	6,912	13,059	55,480	1,426	182,494	2,306	25.2	117	142	709	17,454	302	17.5	257
Gerone River	1,348	715	1,002	6,023	11,380	48,347	1,243	159,031	2,010	22.0	102	124	618	15,210	263	15.2	224
Ribne River																	
Dissolved fluxes (mg/hab-1, yr-1)	4.01	9.36	1.31	6.53	2.42	11.16	0.172	1.116	0.247	0.770	0.118	0.1837	0.145				
Jalle River- Anthropogenic sources	198-680	316-1119	53.6-195	205-756	48.5-247	N.D.	72.3-226	6.90-25.9	44.7-162	9.18-33.2	311-95.9	4.33-14.7	32.3-91.2	5.42-16.2			
Gerone River	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Seine River	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ribne River	16.0	37.4	5.24	26.1	9.67	15.4	0.69	4.46	0.99	3.08	0.47	3.59	0.381				
Urban Dissolved Fluxes (kg/yr-1) - Estimated	56.1	131	18.3	91.4	33.9	N.D.	215	2.41	15.6	3.46	10.8	1.65	12.6	2.03			
Gerone River	48.9	114	16.0	79.6	29.5	N.D.	187	2.10	13.6	3.02	9.39	1.44	10.9	1.77			
Seine River																	
Ribne River																	

Beyond the influence of the drainage surface area on exported fluxes, TMs that display a high anthropogenic contribution may be dependent on population density. For this reason, it would be appropriate to deconvolute the natural proportion which could be dependent on the drainage surface area from the anthropogenic proportion which could be linked to the number of inhabitants of the watershed. As we do not have this distinction between natural and anthropogenic origins, we used the anthropogenic fluxes from the Jalle WWTP and NBH collector that we normalized to the number of inhabitants present in the watershed (estimated at 85,000 inhabitants – Tab. 7-3). The annual fluxes reported per inhabitant for As_d , Cr_d and Cu_d , discharged by the WWTP on the Jalle River are relatively comparable on the whole to those of previous studies carried out on the WWTPs of the Bordeaux Metropole (Deycard et al., 2014; Deycard et al., 2017; Lerat-Hardy et al., 2019). However, the values of our study are significantly lower than in previous studies for Pb, Zn, Ag and slightly lower for Gd (Pb_d : 30 mg.inhab⁻¹.yr⁻¹, Zn_d : 2,400 mg.inhab⁻¹.yr⁻¹, Ag_d : 4 mg.inhab⁻¹.yr⁻¹, Gd_d : 23 mg.inhab⁻¹.yr⁻¹). The lesser contributions for Pb_d and Zn_d can probably be explained by the fact that the Jalle WWTP mainly treats wastewater derived from separate sewerage systems indicating uses mainly associated with domestic activities, while the other WWTPs in the Bordeaux Metropole treat a larger proportion of wastewater derived from combined sewerage systems, therefore mixing wastewater associated with domestic activities and runoff water. The lower specific fluxes per inhabitant of the Jalle River for Ag_d and Gd_d could be explained by a reduced proportion derived from hospital use. In fact, almost all wastewater from hospitals in the Bordeaux Metropole is treated by the other WWTPs. Finally, although the specific Cu flux (~ 1 g.inhab⁻¹.yr⁻¹) of the largest WWTP in the Paris urban area (Buzier et al., 2006) is relatively comparable to that of our study (740 mg.inhab⁻¹.yr⁻¹), the specific fluxes of the Parisian WWTP are clearly higher for Cr_t (2.40 g.inhab⁻¹.yr⁻¹ against 56 mg.inhab⁻¹.yr⁻¹) and for Ni_t (890 mg.inhab⁻¹.yr⁻¹ against 480 mg.inhab⁻¹.yr⁻¹). This disparity probably attests to greater industrial activity in the Parisian population basin than that on the Jalle watershed, where it is almost absent. The treated wastewater released from the WWTP into the Jalle River seems therefore to indicate an urban signature mainly associated with domestic use.

Starting from this premise, the specific fluxes of anthropogenic loads from the WWTP into the Jalle River were used to estimate the proportion of TMs associated solely with domestic use on the scale of three large French hydrosystems, taking account of their respective population (Fig. 7-12). These values were compared to the estimated dissolved fluxes at the outlets of these watershed. It should be noted that this is a low value and may display bias (e.g. absence of major hospital source in the WWTP studied) which could explain the substantial under-estimation of Ag flux relative to those previously reported for the main Paris WWTP (Ayrault et al., 2013). However, according to this estimation, domestic source is thought to contribute on average between 30% and 40% for Zn, with

the lowest contribution being for the Garonne River, which is known for its Zn pollution from the metallurgy (Blanc et al, 1999; Audry et al., 2004). This contribution is thought to be as much as 50% for Cu in the Seine River, but no more than ~12% for the Rhône River or 16% for the Garonne River. Domestic Ni is thought to contribute 16% for the Rhône River and 25% for the Garonne rivers. As for Sb, the figure is considered to be 5% for the Seine River and the Rhône River and as much as 9% for the Garonne River, probably because of a larger contribution by road traffic runoff and atmospheric input in the Seine River and Rhône River linked to higher population density and industrial activities. The other TMs would not make a significant urban contribution.

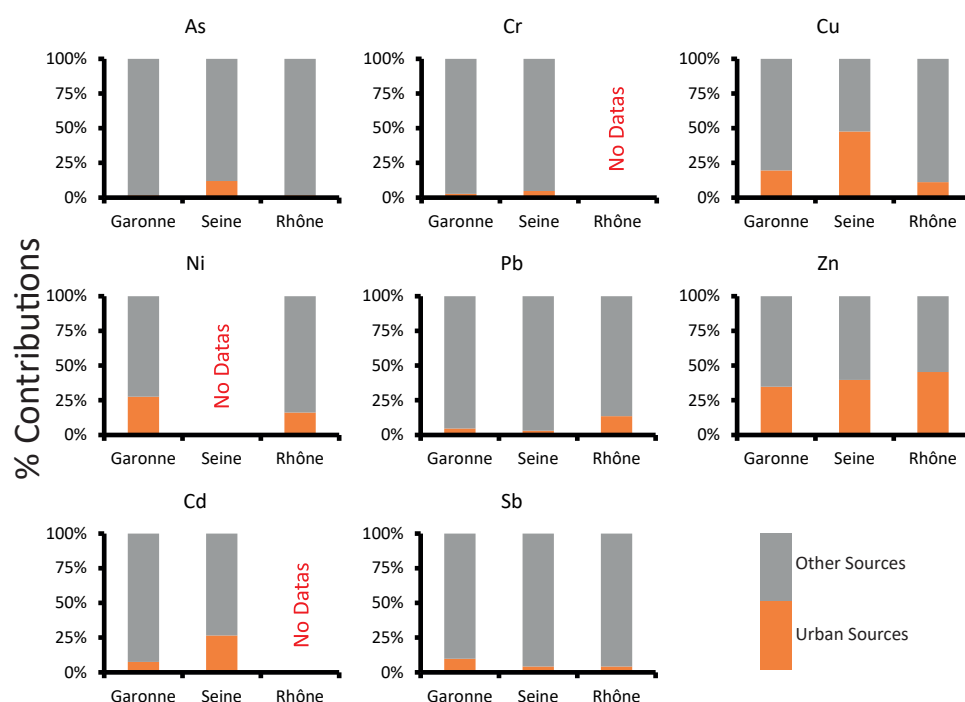


Fig. 7-12 : Contribution in dissolved TMs from the domestic urban source to the fluxes at the outlet of three major French rivers.

7.5 Conclusion and perspectives

Since the industrial age, the development of industrial and agricultural activities has generated massive metal contamination of hydrosystems. Although this contamination has decreased greatly since the end of the 1990s, it does still persist, particularly in the urban environment where this pollution may be concentrated because of increased loads of “conventional” TMs (or possibly of emerging such as REEs) via domestic water or rainwater because of increasing urbanization. In order to be able to manage this pollution in the best way possible within an urban hydrosystem like that of the Jalle River, where anthropogenic loads are concentrated downstream, it is necessary to identify and quantify the natural and anthropogenic sources of TMs and to understand the spatio-temporal dynamics of transfers along the upstream - downstream continuum.

At the end of this study, several conclusions may be drawn: TMs are mostly transported in the dissolved phase because of the weak mechanical erosion, except for Ag, Sn, Pb, Fe and Al high proportions of which are retained in the particulate phase; however partition may fluctuate in line with hydrological conditions and SPM peaks. Contrary to what might be expected with an anthropogenic pressure gradient increasing from upstream to downstream, leaching in the upstream section of the Jalle catchment area, characterized mostly by forests and agricultural areas, contributes to more than 50% of annual dissolved TM fluxes (e.g. Al, Fe and REEs); only Cu_d, Zn_d, Mo_d, Ag_d and Sn_d display a contribution of <50% for the upstream section, suggesting a major influence of sources located downstream. Loads of treated water by the WWTP exerts a continuous influence on the chemical composition of the waters of the Jalle River solely for certain dissolved TMs (e.g. Gd_d, Ni_d, Mo_d, Ag_d and Sn_d), because of the high WWTP metal removal (abatement rates) which limit particulate loads in dry weather; this observation could be different during major rainstorm episodes where the WWTP may be required to discharge untreated water via the bypass. Conversely, NBH stormwater runoff affects Cu_d, Zn_d and Sb_d and Cu_p levels in the Jalle River more intermittently; the sampling strategy adopted in this monitoring operation, which did not allow monitoring of the first flush of runoff water containing high levels of road dust, is probably the cause of an underestimation of the contribution of the particulate phase. Finally, the specific dissolved TM fluxes obtained for domestic and stormwater loads were used to estimate the anthropogenic contribution of three major fluvial systems, starting from the premise that the Jalle River was representative of urban basins.

In order to extend knowledge of the dynamics of “conventional” and emerging TMs in the Jalle River, it will be necessary to better characterize the contribution of the upstream part of the catchment area, particularly for the particulate phase. The pairing of an automatic sampler and a turbidity probe would allow more reliable quantification of the TM fluxes in the Jalle River during extreme events (e.g. floods). Likewise, it will be important to set up monitoring of the WWTP during rainy weather to better quantify rainfall runoff (leaching from roofs, roadways, etc.) and loads of untreated water by bypass. This knowledge could finally enable a conceptual model of TMs transfer to be established for different hydrological conditions.

According to projections, the number of inhabitants that will live in urban areas will continue to increase. Pressure from urban sources of TMs on aquatic ecosystems will therefore increase, it is therefore necessary to continue to better characterize/quantify the impact of these sources on aquatic ecosystems, especially for the large river systems, and to better comprehend the fate of TMs derived from urban loads into aquatic environments.

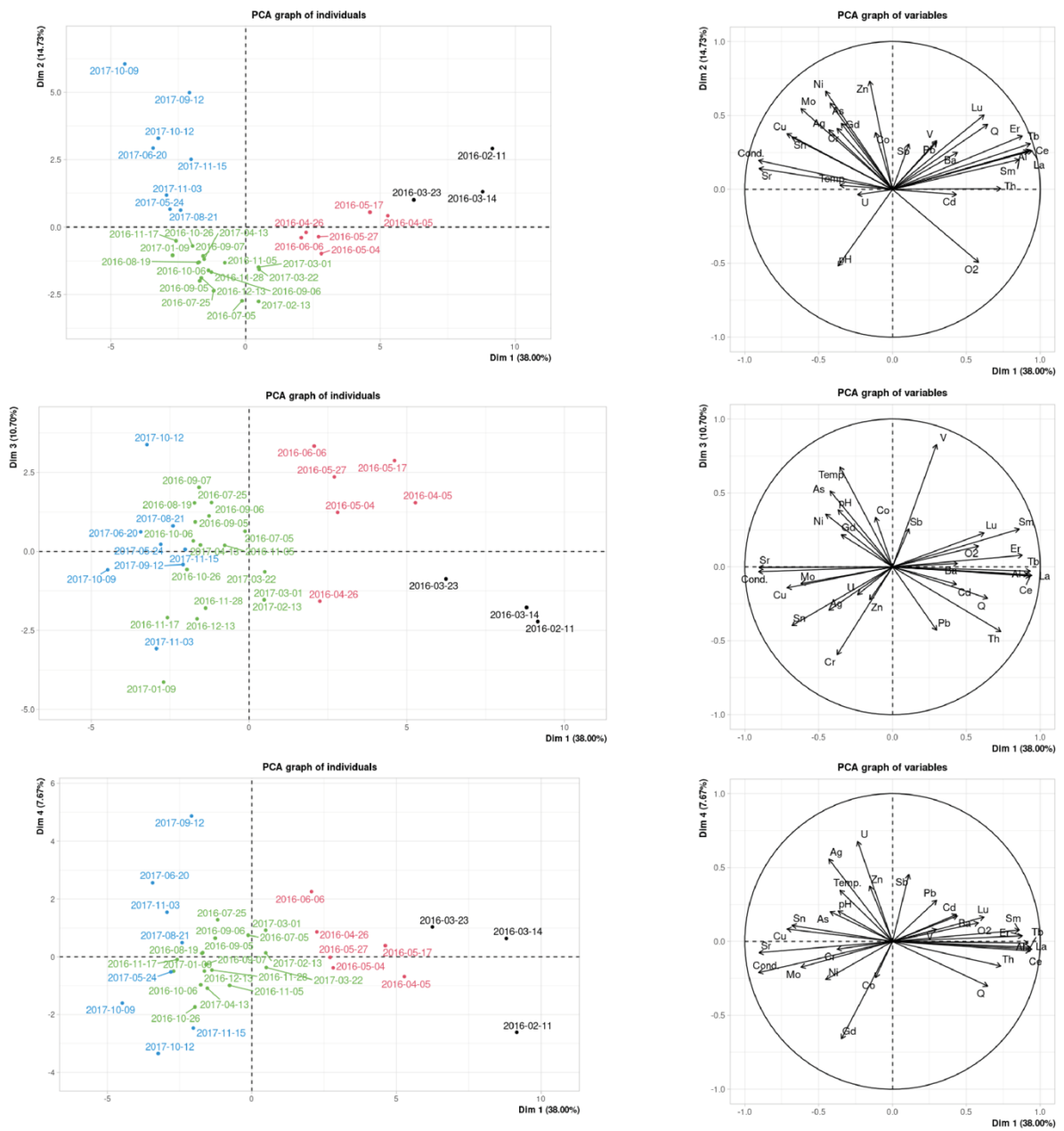
Supplementary Data

Supplementary Data 1: Percentage of RSD and recovery of the different certified reference materials used.

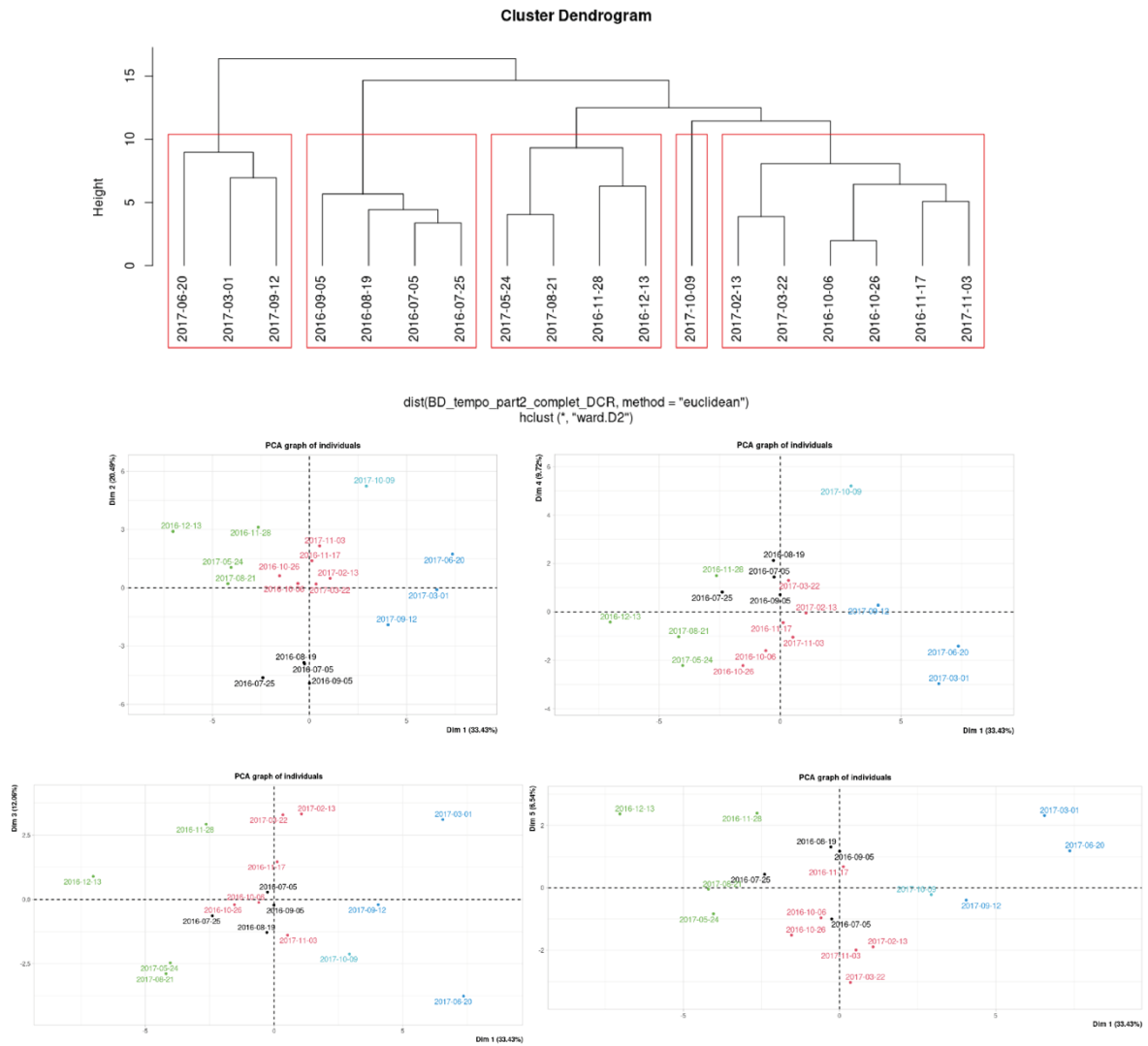
	Values	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
		NRCSLRS-6 (ng.L-1)	RSD Recovery	7% 102%	9% 101%	4% 100%	9% 97%	5% 95%	24% 97%	9% 101%	5% 94%	5% 86%	N.D. N.D.	14% 111%	N.D. N.D.	6% 95%	4% 92%	6% 92%	N.D. N.D.	7% 87%
BCR 667 (mg.kg-1)	RSD Recovery	N.D. N.D.	8% 98%	7% 96%	9% 99%	9% 103%	15% 92%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	9% 97%	N.D. N.D.	8% 85%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	10% 91%	6% 88%	N.D. N.D.	N.D. N.D.
NIST 8704 (mg.kg-1)	RSD Recovery	6% 97%	6% 92%	6% 94%	8% 97%	N.D. N.D.	14% 90%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	7% 109%	N.D. N.D.	10% 87%	7% 96%	10% 94%	15% 93%	7% 89%	N.D. N.D.	N.D. N.D.
NIST 1646a (mg.kg-1)	RSD Recovery	8% 93%	8% 88%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	10% 102%	9% 101%	6% 104%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	85% 136%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	9% 98%	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.
Values																				
NRCSLRS-6 (ng.L-1)	RSD Recovery	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
BCR 667 (mg.kg-1)	RSD Recovery	8% 91%	8% 96%	8% 99%	6% 97%	6% 97%	11% 86%	6% 89%	7% 85%	7% 89%	10% 91%	7% 89%	11% 87%	10% 91%	18% 83%					
		6% 90%	7% 89%	7% 100%	2% 90%	3% 100%	3% 90%	4% 86%	4% 80%	2% 84%	3% 83%	2% 78%	4% 81%	3% 76%	4% 75%					

Chapitre 7. Sources and dynamics of trace metals in an urban river under geogenic and anthropogenic influences: the Jalle River (Bordeaux Metropole, France).

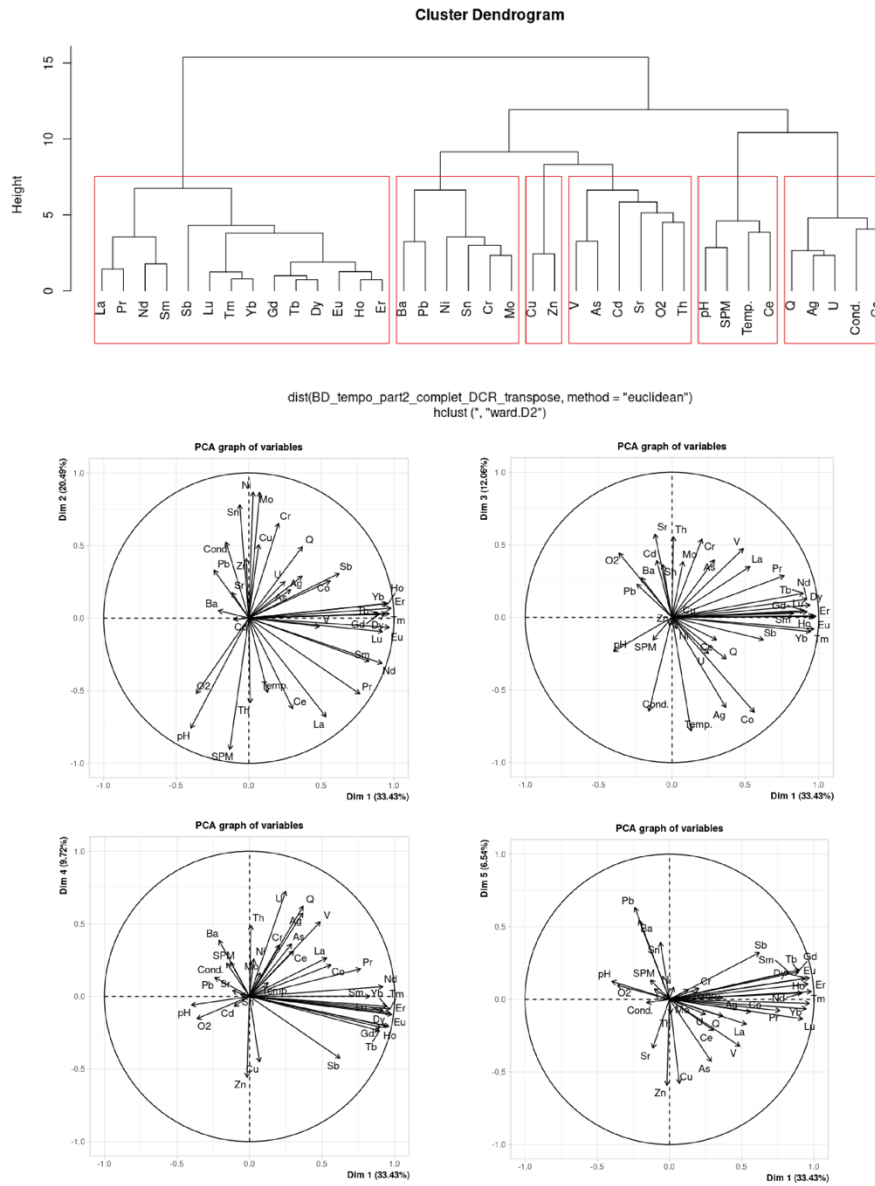
Supplementary Data 2: Statistical analysis (PCA) of dissolved TM concentrations for temporal monitoring.



Supplementary Data 3: Statistical analysis (AHC and PCA – graph of individuals) of particulate TM concentrations for temporal monitoring.



Supplementary Data 4: Statistical analysis (AHC and PCA – graph of variables) of particulate TM concentrations for temporal monitoring.



Synthèse récapitulative du Chapitre 7

L'étude « *Sources and dynamics of trace metals in an urban river under geogenic and anthropogenic influences: the Jalle River (Bordeaux Metropole, France)* » se concentre sur les sources (urbaines et géogéniques) et la dynamique des ETM classiques et Terres Rares (REE) pour la Jalle. Il s'agit d'un article qui sera soumis dans « *Environment International* ». Les travaux de cette étude s'appuient sur deux constats observables à l'échelle mondiale : i) un accroissement de la population mondiale qui vit au sein d'une aire urbaine ; et ii) des usages de la vie quotidienne qui nécessitent des ressources (e.g. eau, ETM) toujours plus importantes. A partir de ces constats, il apparaît nécessaire d'accentuer l'effort de recherche scientifique sur les rejets urbains métalliques dans les environnements aquatiques, en particulier pour les REE. Comparativement aux ETM classiques (e.g. Zn, Pb, Cd, Cu), des lacunes subsistent quant à la compréhension de la dynamique des REE dans les systèmes aquatiques. Cette étude repose sur un suivi hydrogéochimique de 2 ans, mené sur 5 sites stratégiques le long du continuum de la Jalle (330 km²), soumis à différentes pressions urbaines, afin de caractériser l'évolution spatio-temporelle des ETM pour les fractions dissoute et particulaire. Les objectifs de cette étude sont de : i) caractériser la répartition spatio-temporelle et la partition des teneurs en ETM le long du continuum de la Jalle et identifier les facteurs de contrôle (sources et/ou processus géochimiques) ; ii) identifier les anomalies géochimiques issues des rejets anthropiques (rejets d'eaux usées et pluviales) et évaluer leur contribution aux flux estimés à l'exutoire de la Jalle ; et enfin iii) extrapoler les flux spécifiques établis sur la Jalle à d'autres hydrosystèmes français en partant de l'hypothèse que ce système représente un bon modèle de terrain pour l'évaluation des apports anthropiques urbains (eaux usées domestiques et eaux pluviales).

La Jalle exporte peu de MES (370 t.an⁻¹) à l'estuaire de la Gironde. Le flux spécifique en MES de la Jalle ($Y_{MES} = 1.1 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) en fait l'un des hydrosystèmes les moins érosifs (Moatar et al., 2006) en lien avec sa topographie, la présence de podzols à dominances sableuses favorisant l'infiltration et l'artificialisation des sols. Les MES montrent une relative homogénéité dans leurs teneurs en ETM classiques et REE tant à l'échelle temporelle qu'à l'échelle spatiale, avec des différences non significatives entre les sites, suggérant que les rejets en aval n'influencent pas significativement les teneurs en ETM dans les particules.

Les ETM ne possèdent pas une partition identique d'un élément à l'autre. Le faible flux spécifique en MES de la Jalle explique qu'une forte proportion d'ETM soit transportée majoritairement sous une forme dissoute hors période de crue, excepté pour Sr, Mo, Ba, Sb, As, V et U, connus pour la plupart de ces éléments pour leur forte solubilité. Seul Ag, Sn, Pb, Fe et Al gardent une forte proportion

pour la phase particulaire en raison de leur forte affinité pour les argiles ou la matière organique. Lors des étiages, nous avons pu montrer une proportion croissante des LREE dissoutes (20%) aux HREE dissoutes (75% - excepté Gd), et que cette proportion se rééquilibre, en crue, autour de 35-45% quelle que soit la REE. Cette distribution est à relier aux variations de rayon ionique (diminuant avec la masse atomique) qui modifie la capacité des REE à se substituer à d'autres éléments dans les minéraux, induisant un fractionnement entre les LREE et les HREE et une constante de solubilité qui augmente des LREE aux HREE (Sholkovitz, 1992). En crue, le rééquilibrage du pourcentage de dissous pourrait s'expliquer par trois mécanismes distincts : i) l'augmentation des débits est associée à une érosion mécanique plus forte et de ce fait la part de particulaire augmente faisant diminuer la dominance du dissous pour les HREE ; ii) le temps de résidence des particules dans la colonne d'eau est plus court lors de crues pouvant limiter le rééquilibrage entre fraction dissoute et particulaire ; et iii) des facteurs peuvent permettre la désorption des LREE tels que le pH, le potentiel d'oxydation-réduction, la concentration en carbone dissous et les agents chélatants (Migaszewski and Gałuszka, 2015). Cependant, Gd se différencie par rapport aux autres REE avec une forte affinité pour la fraction dissoute avec un pourcentage relativement constant $\sim 50\%$. La partition différente du Gd par rapport aux autres REE semble être principalement contrôlée par ses apports anthropiques, même si la partition de cet élément est également, dans une moindre mesure, contrôlée par d'autres processus (physiques, chimiques et/ou biologiques).

A l'inverse des teneurs particulières, les teneurs en ETM dissous ont montré une variabilité spatio-temporelle plus importante, en lien avec des sources différentes et/ou des processus géochimiques agissant sur l'ensemble du continuum sol-nappe-rivière. Une décroissance de l'amont vers l'aval est observée pour les concentrations Th_d , Al_d , Fe_d et REE dissoutes (excepté Gd). Les fortes concentrations pour ces éléments, en particulier lors des crues, associées à des faibles valeurs de pH peuvent s'expliquer par la présence en amont d'une pédologie de type podzosols (Arrouays et al., 2015 – Fig. 7-13). Pour le site en amont, les concentrations en REE dissoutes (sauf Sm et Gd) présentent une très bonne corrélation avec les concentrations en Al_d et en Fe_d suggérant une origine et/ou des processus communs. Aluminium est connu pour être abondant dans des eaux naturelles riches en acides humiques. Or, des études ont montré que les REE étaient fortement liés à la matière organique dissoute (e.g. Marsac et al., 2010). Ces corrélations s'atténuent pour les sites plus en aval, et plus particulièrement pour les HREE. Ainsi, pour le site à l'exutoire, la corrélation avec Al_d et Fe_d reste élevée pour les LREE alors que cette dernière diminue fortement pour les HREE. La diminution des concentrations dissoutes de ces éléments le long du tronçon peut s'expliquer par des processus d'adsorption.

Si les plus fortes valeurs en Al_d , Fe_d , Th et REE dissous (excepté Gd) sont observées à l'amont, cette partie du bassin est également à l'origine de la composition chimique pour une majorité d'ETM (78% à 98% - Fig. 7-13). Cette contribution baisserait à ~65% pour Ni, Cd et Sb et ne représenterait que 38% pour Ag, 41% pour Mo et ~45% pour Cu, Zn et Sn. Les bilans de masse obtenus à l'exutoire comparativement à la somme des apports amont, des rejets de la STEU et du NBH sont équilibrés à $\pm 10\%$ pour V, Cr, Zn, Ba, U, Gd, Ho, Er, Tm et Lu. Une ou des sources additionnelles, voire des processus physico-chimiques, ont été spécifiées pour As, Sr, Mo et Sb tout en restant dans la barre d'erreur des 10% faisant que les éléments du bilan de masse sont soit équilibrés, soit légèrement déficitaires ; excepté U où un tiers du flux ne peut être expliqué par les apports des 3 sources et pourrait être expliqué par l'influence de la STEU (Fig. 7-13). A l'inverse, les bilans montrent des flux inférieurs à l'exutoire par rapport à la somme des flux amont/STEU/NBH pour $-10\% > Cu > Th > Fe > Ag > Ni > Cd > Sn > Co > Al > Pb > -78\%$ et pour les REE variant entre ~-30% pour les LREE à -10% pour les HREE suggérant un passage de la phase dissoute à la phase particulaire (Fig. 7-13). Ces résultats sont cohérents avec l'affinité qu'ont ces éléments pour la phase détritique argileuse.

Une augmentation des concentrations en Sr_d a été observée de l'amont vers l'aval, et pourrait s'expliquer par le soutien hydrologique des nappes drainant des formations calcaires et par des rejets de la STEU liés à l'utilisation et aux rejets d'eau potable prélevée dans les nappes. L'arsenic dissous et V_d présentent des corrélations positives significatives avec la température de l'eau (R^2 de 0.47 et 0.70), alors que les concentrations en As_p et V_p n'en présentent pas. L'activité bactérienne peut réduire As(V) en As(III), As(III) est une espèce d'arsenic plus mobile et est donc préférentiellement présent dans les milieux aquatiques sous la forme dissoute. Les variations saisonnières des températures de la Jalle pourraient expliquer les variations temporelles des concentrations en As_d . Un tel mécanisme pourrait également expliquer indirectement l'évolution des teneurs en V. Le COD facilite la mise en solution de V, le lessivage des horizons humifères ou des rejets anthropiques riches en COD (qui pourraient être associés à V dès le rejet) n'est donc pas à exclure, expliquant alors l'augmentation observée à l'aval de la STEU.

Les rejets de la STEU ont une influence sur la signature géochimique des eaux de la Jalle pour Cu_d , As_d , Mo_d , Ag_d , Sn_d , et Gd_d avec les plus fortes teneurs obtenues à l'aval de la STEU ainsi qu'en Zn_d et Sb_d où une augmentation significative est également observée et plus modérément pour Ni et Cd. Au niveau du particulaire, seul Cu_p montre une augmentation significative. La plupart de ces ETM sont classiquement retrouvés en fortes teneurs dans des rejets urbains domestiques. Les sources domestiques sont diverses et certains éléments comme Cu ou Zn sont ubiquistes. Il est alors difficile de pouvoir en identifier la ou les sources. Ces rejets se font essentiellement sous forme dissoute après l'étape de décantation qui contribue à l'abattement de plus de 80% des ETM particulaires (Deycard et

al., 2014, 2017). L'anomalie en Cu particulaire pourrait s'expliquer par un passage rapide de la phase dissoute à la phase particulaire, favorisé par les faibles teneurs en MES et la présence de matière organique dans le secteur des rejets. Les rejets de STEU ne conduisent pas seulement à une hausse des teneurs dans la Jalle. En effet, U montre une décroissance des teneurs dissoutes après les rejets de la STEU probablement du fait de la précipitation de U(VI) en U(V) ou (IV), dans une section sous-oxygénée ; avec la ré-augmentation des teneurs en O₂ à l'aval, les teneurs en U_d croissent à nouveau. L'influence de ce site est particulièrement marquée en période d'étiage (contribution hydrologique de la STEU : 24% à 34%). Le manque de recharge en eau atmosphérique en étiage et la dégradation microbienne de la matière organique des sols favorisent la mise en place d'un milieu réducteur et donc une baisse des concentrations en U_d. Ces phénomènes peuvent expliquer l'évolution spécifique de U_d et le bilan de masse non équilibré. Cet élément peut être utilisé comme marqueur des conditions d'oxydo-réduction en milieu urbain (Fig. 7-13). Comparativement aux flux exportés à la Jalle, la STEU contribuerait à ~10% pour Sb_d et As_d, 15-20% pour Zn_d et Co_d, ~25-30% pour Ni_d, Cu_d, Cd_d et Gd_d et entre 40-50% pour Mo_d, Sn_d et Ag_d (Fig. 7-13). A noter que Ag_d et Gd_d sont donc des excellents traceurs urbains à l'échelle régionale. Malgré l'efficacité de l'étape de décantation sur les taux d'abattement, les apports ETM via la STEU pendant des épisodes orageux majeurs peuvent affecter les concentrations particulières de la Jalle du fait de rejets non traités (by-pass).

Le secteur en aval des rejets d'eau pluviale du NBH montre des augmentations significatives en Zn dissous et particulaire et en Sb dissous. Les contributions aux flux rejetés par la Jalle n'excèdent pas 18% pour Ag_d et Sb_d, 24% pour Cu_d et 34% pour Zn_d (Fig. 7-13). Les résultats pour les ETM dissous sont cohérents avec le Chapitre 6. Cependant, les rejets du NBH ne se faisant que lors d'évènements pluvieux, il pourrait paraître étonnant de : i) retrouver les mêmes contributions à l'échelle annuelle et lors d'un évènement pluvieux majeur alors que nous aurions pu nous attendre à des valeurs annuelles plus faibles du fait d'une influence ponctuelle du NBH comparativement à l'amont ; ii) mettre en évidence que seul Zn particulaire ressorte à l'exutoire alors que la contribution du NBH avait été évaluée à près de 90% pour Cu et 80% pour Sb lors de l'évènement orageux majeur. Un tel constat peut s'expliquer par le caractère ponctuel et rare de ce type d'évènements orageux, qui a eu lieu après une longue période de temps sec où un dépôt conséquent de poussières de route a pu se faire et ainsi contribuer à un export exceptionnel d'ETM particuliers. Une autre explication pourrait provenir de la stratégie d'échantillonnage adoptée dans ce suivi qui ne permet pas de quantifier précisément les premières eaux de ruissellement, du fait de prélèvements à basse résolution temporelle, conduisant alors à une sous-estimation importante des flux d'ETM rejetés par le NBH et donc à amoindrir sa contribution. Il ressort néanmoins que Cu et Zn marquent les rejets du NBH même s'ils ne sont pas de bons traceurs de la source autoroutière du fait qu'ils soient utilisés de manières ubiquistes.

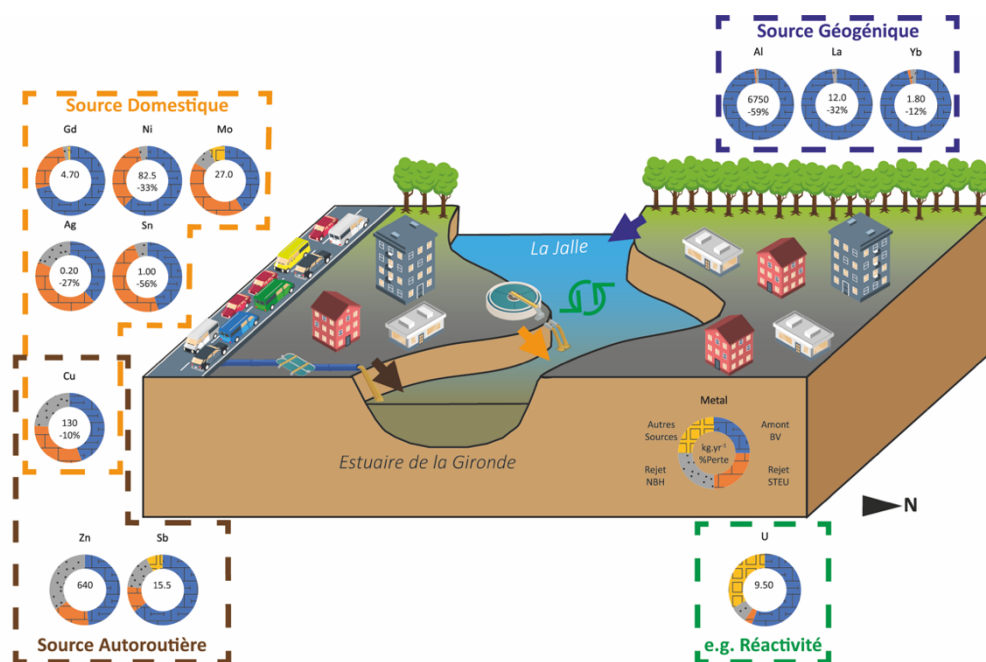


Fig. 7-13 : Contribution des différentes sources urbaines et géogéniques aux flux d'ETM dissous exportés à l'exutoire de la Jalle.

A partir de la contribution par habitant du rejet de la STEU de cette étude, nous avons estimé la part d'ETM uniquement liés aux usages domestiques à l'échelle de 3 grands hydrosystèmes français en tenant compte de leur population respective. Ces valeurs ont été comparées aux flux dissous estimés à l'exutoire de ces bassins. Il est à noter qu'il s'agit d'une fourchette basse et qu'elle peut présenter des biais (e.g. absence de rejets hospitaliers dans la STEU étudiée). Selon cette estimation, les rejets domestiques contribueraient en moyenne entre 30% et 40% pour Zn avec la plus faible contribution pour la Garonne connue pour sa pollution métallurgique en Zn. Cette contribution atteindrait 50% pour Cu de la Seine alors qu'elle ne dépasserait pas ~12% pour le Rhône ou 16% pour la Garonne. Nickel domestique contribuerait à 16% pour le Rhône et 25% pour la Garonne. Quant à Sb, il ne dépasserait pas 5% pour la Seine et le Rhône et atteindrait 9% pour la Garonne, probablement du fait d'une contribution plus importante du trafic routier et des apports atmosphériques en Seine et Rhône liés à une plus forte densité de population et d'activités industrielles.

Afin d'approfondir les connaissances sur la dynamique des ETM classiques et émergents dans la Jalle, il sera nécessaire de mieux caractériser la contribution de l'amont du bassin versant et ce, particulièrement pour la phase particulière. De même, il sera important de mettre en place des suivis sur la STEU par temps de pluie pour mieux quantifier les rejets d'eaux non traitées par by pass. Ces connaissances pourraient à terme permettre l'établissement d'un modèle conceptuel de transfert d'ETM pour différentes conditions hydrologiques.

Conclusion générale

La dynamique des ETM classiques et émergents tels que les Terres Rares, à l'interface ville-estuaire, est insuffisamment explorée par la communauté scientifique alors qu'elle constitue une condition préalable fondamentale pour l'amélioration des systèmes de traitement/recyclage des effluents urbains, afin de limiter leurs impacts sur les écosystèmes fluvio-estuariens.

Les travaux de cette thèse visaient à contribuer à l'amélioration des connaissances sur cette thématique en répondant à six objectifs principaux : i) synthétiser les connaissances sur les différentes sources émettrices présentes au sein d'une zone urbaine ; ii) développer une méthodologie de dosage des Terres Rares ; iii) quantifier les concentrations et les flux des ETM classiques et des Terres Rares issus des sources urbaines sélectionnées ; iv) évaluer la contribution de la source domestique/hospitalière sur un environnement aquatique ; v) évaluer la contribution de la source autoroutière lors d'un événement orageux sur un environnement aquatique ; et vi) comprendre la dynamique spatio-temporelle des ETM classiques et des Terres Rares sur le milieu naturel récepteur soumis à des sources anthropiques. Pour cela, les travaux de cette thèse se sont concentrés sur les rejets issus de la zone urbaine de Bordeaux (Sud-Ouest de la France) et de leurs potentiels impacts sur le système fluvio-estuarien de la Garonne/Gironde et sur une rivière urbaine, la Jalle. Les principales conclusions de cette étude peuvent être résumées comme suit :

i) Synthèse des différentes sources émettrices présentes au sein d'une zone urbaine.

L'étude bibliographique a fait ressortir que les connaissances scientifiques sur les ETM classiques sont nombreuses mais restent très insuffisantes pour les ETM émergents, comme les Terres Rares. Un approfondissement des connaissances sur le comportement géochimique des Terres Rares dans les écosystèmes aquatiques est nécessaire car ces dernières sont de plus en plus utilisées pour les activités anthropiques. Parmi les nombreuses sources d'émissions présentes au sein des zones urbaines, deux apparaissent comme fortement sous documentées : **i) les eaux usées issues des centres hospitaliers ; ii) les eaux de ruissellement autoroutières. De même, il s'est avéré important de mieux caractériser les eaux usées entrantes et sortantes des stations de traitement des eaux usées qui sont les vecteurs de ces pollutions vers les milieux naturels**

ii) Développement analytique pour le dosage des Terres Rares.

La fiabilité des données dépend principalement des méthodologies d'échantillonnages et d'analyses employées. Les matrices des échantillons issues des différentes sources urbaines peuvent présenter de nombreux interférents compliquant la détermination des teneurs de certains ETM, comme les Terres Rares. Dans le cadre de cette thèse, une méthodologie analytique a été développée au sein du laboratoire EPOC afin de déterminer sans pré-traitement et sans pré-concentration les teneurs en Terres Rares. La méthodologie développée s'appuie sur l'utilisation d'un TQ-ICP-MS avec

l'ajout de dioxygène comme gaz de réaction. L'emploi de cette méthodologie a également permis d'abaisser les limites de détection du fait de la plus grande sensibilité de l'appareil.

iii) **Quantifier les concentrations et les flux des métaux classiques et des Terres Rares issus des sources urbaines sélectionnées.**

Cette thèse a conduit à caractériser les teneurs en ETM et majeurs (Al et Fe) des rejets domestiques et hospitaliers, les eaux pluviales d'un collecteur de la rocade bordelaise mais également d'exutoires pluviaux, les eaux en entrées et en sorties de STEU et le milieu naturel, réceptacle de ces rejets. Ces données ont été compilées dans une base de données qui regroupent l'ensemble des micropolluants organiques et inorganiques. Ces travaux ont fait l'objet de rapports et de synthèses opérationnelles à destination des financeurs et gestionnaires mais également accessibles au grand public via le site de l'Office Français de la Biodiversité (OFB). Par exemple, Livrable n°133: « *Mapping des substances inorganiques, flux et source à l'échelle de la métropole* » est accessible via ce [lien](#).

Face à cette base de données conséquentes, des traitements statistiques ont conduit à identifier des éléments traceurs d'une typologie de sources (e.g. Gd dans les eaux domestiques et hospitalières) ou, au contraire, à montrer le caractère ubiquiste d'autres éléments comme Zn et Cu. Pour ces derniers éléments, des pics de concentrations ont pu être mis en évidence après des rejets de STEU et/ou lors d'évènements pluviaux en aval du rejet du collecteur de la rocade (NBH). Ces points marquants nous ont incités à pousser plus loin leur interprétation, ce qui explique les 3 articles scientifiques qui en découlent.

iv) **Evaluer la contribution de la source domestique/hospitalière sur un environnement aquatique.**

L'analyse de la base de données a permis de démontrer que le Centre Hospitalier Universitaire de Pellegrin (troisième complexe hospitalier français) ne contribue que faiblement aux apports journaliers d'ETM dissous (< 10%) à la STEU de Louis Fargue. Seul Gd dissous présente une contribution journalière significative (25%; cf. Chapitre 5), Gd étant utilisé comme agent de contraste paramagnétique pour l'imagerie médicale de type IRM. L'article publié en 2019 dans STOTEN « *Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a sources of increasing gadolinium anomalies* » a montré qu'en raison de la faible efficacité de rétention de la STEU, pour cet élément, Bordeaux Métropole contribue de manière significative aux flux annuels de Gd dissous dans l'estuaire de la Gironde (>27 kg.an⁻¹), soit une contribution annuelle par habitant de 23mg.hab⁻¹.an⁻¹. L'usage unique de Gd en fait un excellent traceur de la source domestique/hospitalière dans un milieu aquatique.

Nous avons donc cherché à replacer ces résultats dans un contexte régional en analysant les teneurs en Terres Rares sur des échantillons collectés sur la Garonne entre 2003 et 2017. Nous avons alors démontré que l'origine des Terres Rares est quasi exclusivement naturelle et que ces dernières présentent une distribution spatiale homogène, pour le bassin versant de la Garonne. Seul Gd dissous a montré des anomalies significatives, avec des concentrations moyennes annuelles de Gd anthropiques allant de 1.8 à 7.2 ng.L⁻¹. Si, comme les autres Terres Rares, les variations des flux annuels de Gd naturel sont dépendantes des conditions hydrologiques, les flux annuels de Gd anthropiques ont montré une tendance globale à la hausse sans lien avec ces mêmes conditions hydrologiques (32 kg.an⁻¹ en 2003 à 75 kg.an⁻¹ en 2017). L'évolution temporelle à la hausse des flux de Gd anthropiques dans la Garonne ne s'explique pas par l'augmentation de la population régionale, mais par l'augmentation du nombre d'instruments médicaux de type IRM sur le bassin versant. Cette étude a souligné l'importance des nouveaux usages dans les zones urbaines, en lien avec le développement technologique, sur les flux de contaminants émergents et les potentiels futurs effets nocifs pour les écosystèmes fluvio-estuariens.

v) Evaluer la contribution de ruissellement routier sur un environnement aquatique.

L'article soumis dans Archives of Environmental Contamination and Toxicology et intitulé « *Impacts of highway runoff on metal contamination including Rare Earth Elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France)* » a permis de documenter l'influence des rejets d'eau pluviale drainant majoritairement la rocade bordelaise à partir d'un suivi haute fréquence d'un événement orageux. Ce suivi a mis en évidence d'importantes variations temporelles et spatiales des concentrations dissoutes et particulaires en ETM (e.g. Cu, Zn, Sb, Pb), dont les Terres Rares, tant pour le NBH que pour l'exutoire de la Jalle. L'analyse statistique menée sur les teneurs horaires à l'exutoire de la Jalle a permis de distinguer des groupes d'ETM présentant des réponses contrastées, reflétant : i) différentes sources, telles que la source autoroutière (e.g. Zn, Cu ou Ce) ou la source domestique/hospitalière (e.g. Ag et Gd) ; et/ou ii) différents processus, tels que la dilution des eaux souterraines par les eaux de pluie (e.g. Sr) et des processus de sorption (e.g. Terres Rares). Les contributions des flux en ETM provenant du NBH, à l'exutoire de la Jalle, ont montré des valeurs très variables en fonction des éléments et de la partition. Les eaux de ruissellement du NBH étaient caractérisées par une dominance de la fraction particulaire, à l'exception de Sr et Mo, en raison du lessivage, via les eaux de ruissellement, des poussières de route qui se sont accumulées sur les routes au cours des périodes de temps secs. Nous avons pu montrer que, dans les quarante premières minutes de l'événement (c'est-à-dire <17% du temps), le NBH a contribué à 32% - 63% du flux en ETM dissous et 65% du flux total de matières en suspension (et des ETM particulaires associés) exportés à la Jalle alors que pour cette même période, la contribution du flux d'eau était de 35%. Cette étude a

démontré l'importance de caractériser les premières minutes d'un événement pluvieux. Malgré leurs surfaces limitées, les surfaces autoroutières urbaines apparaissent comme des contributrices importantes en ETM pour les environnements aquatiques.

vi) **Comprendre la dynamique spatio-temporelle des ETM classiques et des Terres Rares sur le milieu naturel récepteur soumis à des sources anthropiques.**

Le troisième article, en préparation qui sera soumis dans *Environment International*, est nommé « *Sources and dynamics of trace metals in an urban river under geogenic and anthropogenic influences: the Jalle River (Bordeaux Metropole, France)* » synthétise les résultats obtenus lors d'un suivi hydrogéochimique de 2 ans sur le continuum de la Jalle afin de caractériser l'amont du bassin versant mais aussi les rejets d'une Station de Traitement des Eaux Usées (STEU) et du collecteur d'eaux pluviales (NBH). Il s'agissait de s'appuyer sur les connaissances acquises sur l'influence des sources domestiques et pluviales pour déconvoluer la dynamique spatio-temporelle des teneurs en ETM. Ce suivi a permis de démontrer que la section amont du bassin versant de la Jalle influençait fortement la composition géochimique des eaux de cette dernière pour de nombreux ETM (Al, Fe, Terres Rares) et contribuait à l'essentiel des apports en ETM dissous (>95% pour Al et Terres Rares) à l'exception de Gd_d, Cu_d, Zn_d, Mo_d, Ag_d et Sn_d. Nous avons pu mettre en évidence que la source domestique/hospitalière, via les rejets de la STEU, affectait la qualité des eaux de la Jalle en augmentant significativement les concentrations en Gd_d, Cu_d, Mo_d, Ag_d et Sn_d et en contribuant entre 25% (Gd) et 50% (Sn) des flux exportés à l'exutoire de la Jalle. Enfin, la source autoroutière (hors événement orageux majeur), par le biais des rejets du NBH, n'influencerait la Jalle que de façon plus ponctuelle en Sb_d, Cu_d et Zn_d et représenterait respectivement 16%, 24% et 34% des apports de la Jalle à son exutoire. Nos résultats ont montré que les sources urbaines ne semblaient pas affecter les teneurs particulières, contrairement à ce qui avait pu être observé lors de l'évènement orageux majeur analysé à haute résolution temporelle (cf. Chapitre 6 ; article soumis). Une telle différence pourrait s'expliquer par la stratégie d'échantillonnage mise en place pour ce suivi. Partant de l'hypothèse que la Jalle pouvait être représentative de bassins urbains à l'échelle nationale, les flux dissous spécifiques des rejets métalliques d'eau usée et pluviale sur la Jalle ont été utilisés pour estimer la part anthropique urbaine (hors influence de zones industrielles) de grands hydrosystèmes français (Seine, Rhône et Garonne) et comparés à ceux précédemment publiés à l'exutoire des bassins. Selon cette estimation les rejets domestiques contribueraient en moyenne entre 20% (Garonne) et 40% (Seine et Rhône) pour Zn et atteindrait 50% pour Cu de la Seine alors qu'elle ne dépasserait pas ~12% pour le Rhône ou 16% pour la Garonne.

Modèle conceptuel sur la dynamique des ETM pour la Jalle en fonction des conditions hydrologiques et météorologiques.

A partir des connaissances acquises au cours de ces travaux de thèse, il est possible de proposer une première version d'un modèle conceptuel sur la dynamique des ETM dissous et particulaires pour la Jalle en fonction des conditions hydrologiques (crue, étiage) et météorologiques (e.g. impact d'un évènement orageux) comme précédemment proposé pour l'Orge par Froger (2018) auxquelles la Jalle, avec son climat de type tempéré océanique, est soumise (Fig. 3).

Les conditions hydrologiques de type crues associées à des conditions de temps humide sur la Jalle sont typiques des conditions météorologiques hivernales et/ou printanières de la région bordelaise. Les événements de ce type s'étalent généralement sur plusieurs jours. L'évènement de janvier/février 2016 en est la parfaite illustration et a permis de dégager les conclusions suivantes. La dynamique des ETM est principalement contrôlée par l'altération chimique et l'érosion mécanique des formations géologiques de l'amont du bassin versant (podzols), comme illustré par des fortes contributions en Al, Fe et les Terres Rares (Fig. 3 - A). Dans ce scénario, la majorité des ETM sont principalement transportés, le long du continuum, sur la phase particulaire, sauf rares exceptions (e.g. Sr). La plus faible contribution de la phase dissoute est principalement liée à un temps de résidence des particules très court dans la colonne d'eau, ne permettant pas la mise en place de processus de désorption (e.g. Terres Rares). La contribution des deux sources urbaines aux flux d'ETM dissous et particulaires transitant à l'exutoire de la Jalle est donc très fortement atténuée, comme le suggère le flux de la STEU de Gd_d (4%) et le flux du NBH de Cu_p (5%). Cette faible contribution des sources urbaines peut s'expliquer par : i) un fort effet de dilution des masses d'eaux issues de ces sources par rapport au reste du bassin versant (<10% de la contribution hydrologique) ; et ii) le fait que la majorité des poussières de route ont été mobilisées par les premières eaux de ruissellement. Le premier scénario reflète donc les conditions où l'influence des sources urbaines est la moindre sur la dynamique des ETM de la Jalle.

Le deuxième scénario illustre des débits de types étiages, ou normaux, associés à des conditions de temps sec. L'occurrence temporelle des conditions météorologiques et hydrologiques reportées, pour ce scénario, est la plus grande et l'essentiel du suivi sur les 2 ans correspond à cette situation (Chapitre 7). Du fait de l'absence de précipitation ne permettant pas le lessivage des ETM des surfaces autoroutières, la Jalle est sous l'influence exclusive de deux sources : i) l'amont du bassin versant et ii) le rejet de la STEU (Fig. 3 - C). Comme précédemment, la majorité des ETM transitant à l'exutoire de la Jalle ont pour origine les apports de l'amont du bassin versant (e.g. Al, Fe, Terres Rares) même si les teneurs sont plus faibles du fait d'un faible lessivage des horizons humifères libérant ainsi peu d'acides

humides et d'éléments associés (Al, Fe, Terres Rares). A la différence du précédent scénario, la phase dissoute est la fraction dominante pour une majorité d'ETM. Du fait des plus faibles débits, le temps de résidence des eaux de la Jalle est plus important et permet une réactivité géochimique au sein de la colonne d'eau pour certains ETM (en lien avec des processus physico-chimiques - e.g. U, As). Les apports de l'amont du bassin versant ne suffisent pas à expliquer entièrement les bilans de masse de certains ETM dissous à l'exutoire de la Jalle (Cu, Ni, Mo, Sn, Ag et Gd). En effet pour ces ETM dissous, les rejets de la STEU contribuent significativement, comme illustrée par Gd_d que nous avons identifié comme un traceur de la source domestique/hospitalière (cf. Chapitre 5). Pour ces conditions hydrologiques et météorologiques, la STEU ne contribue qu'aux flux en ETM dissous de la Jalle du fait d'un fort taux d'abattement de la phase particulaire par la STEU (>80%).

Les conditions hydrologiques d'étiages ou normales, sur la Jalle associées à des événements de fortes précipitations (e.g. évènements orageux) sont représentées sur la Fig. 3 - B. Les évènements de ce type sont préférentiellement observés durant la saison estivale, et ils sont généralement courts dans le temps (quelques heures) avec une intensité suffisante pour affecter la qualité des eaux de la Jalle. Pour ce scénario, la dynamique des ETM issues de l'amont du bassin versant et de la STEU est sensiblement identique au scénario précédent. La différence notable vient du fonctionnement de la STEU qui, pour certains évènements orageux majeurs, conduit à : i) un apport d'eau pluviale dans le cas où les réseaux ne sont pas 100 % séparatifs, et ii) à des rejets d'eaux non traitées via des by-pass dans lesquels les taux d'abattement peuvent être réduits du fait de l'absence de phase de décantation conduisant à des rejets d'ETM particulaires. Cependant, cette contribution en ETM particulaires s'est avérée minoritaire par rapport à la source urbaine autoroutière (rejets du NBH) lors de notre suivi. En effet, pour ces conditions, la source autoroutière a contribué nettement au flux d'ETM particulaires transitant à l'exutoire de la Jalle (e.g. 88% pour Cu_p), du fait de la mobilisation des poussières de route par les eaux de ruissellement après une longue période de temps sec. Cette influence est particulièrement significative au cours des premières minutes d'un évènement orageux avec un effet « first flush », comme nous l'avons démontré (cf. Chapitre 6). Pour ces conditions hydrologiques et météorologiques, la source autoroutière est également une contributrice non négligeable en certains ETM dissous (e.g. Cu_d , Zn_d , Sb_d , Ce_d). Ainsi, ce dernier scénario est celui dont l'influence des deux sources urbaines en ETM dissous et particulaires est la plus forte. Il est donc très probablement celui qui présente le plus grand risque pour l'écosystème de la Jalle.

La description de ces premiers modèles apporte une meilleure connaissance sur la dynamique des ETM de la Jalle en fonction des conditions hydrologiques et météorologiques. L'amont du bassin versant de la Jalle reste la source principale pour de nombreux ETM dissous et particulaires, et ce quelles que soient les conditions hydrologiques et/ou météorologiques. De même, les rejets de STEU

affectent de manière chronique les eaux de la Jalle mais son influence est moindre lors des périodes de crue par effet de dilution. A l'inverse, la source autoroutière affecte la Jalle de manière plus ponctuelle mais son influence peut être significative lors d'un épisode orageux estival. Les conditions hydrologiques d'étiages ou normales, associées à des conditions météorologiques de précipitation semblent être le scénario où l'influence des rejets urbains est maximale. Ce dernier point est concordant avec les observations de Deycard (2015) lors d'un événement orageux estival pour la Garonne au niveau de Bordeaux.

Si la robustesse du modèle semble satisfaisante pour comprendre la dynamique des ETM dissous de la Jalle pour différentes conditions hydrologiques et météorologiques, une évaluation plus robuste de la variabilité spatio-temporelle des ETM particulières est nécessaire. Pour cela, un échantillonnage plus fréquent est primordial, et ce particulièrement au cours des événements de précipitations.

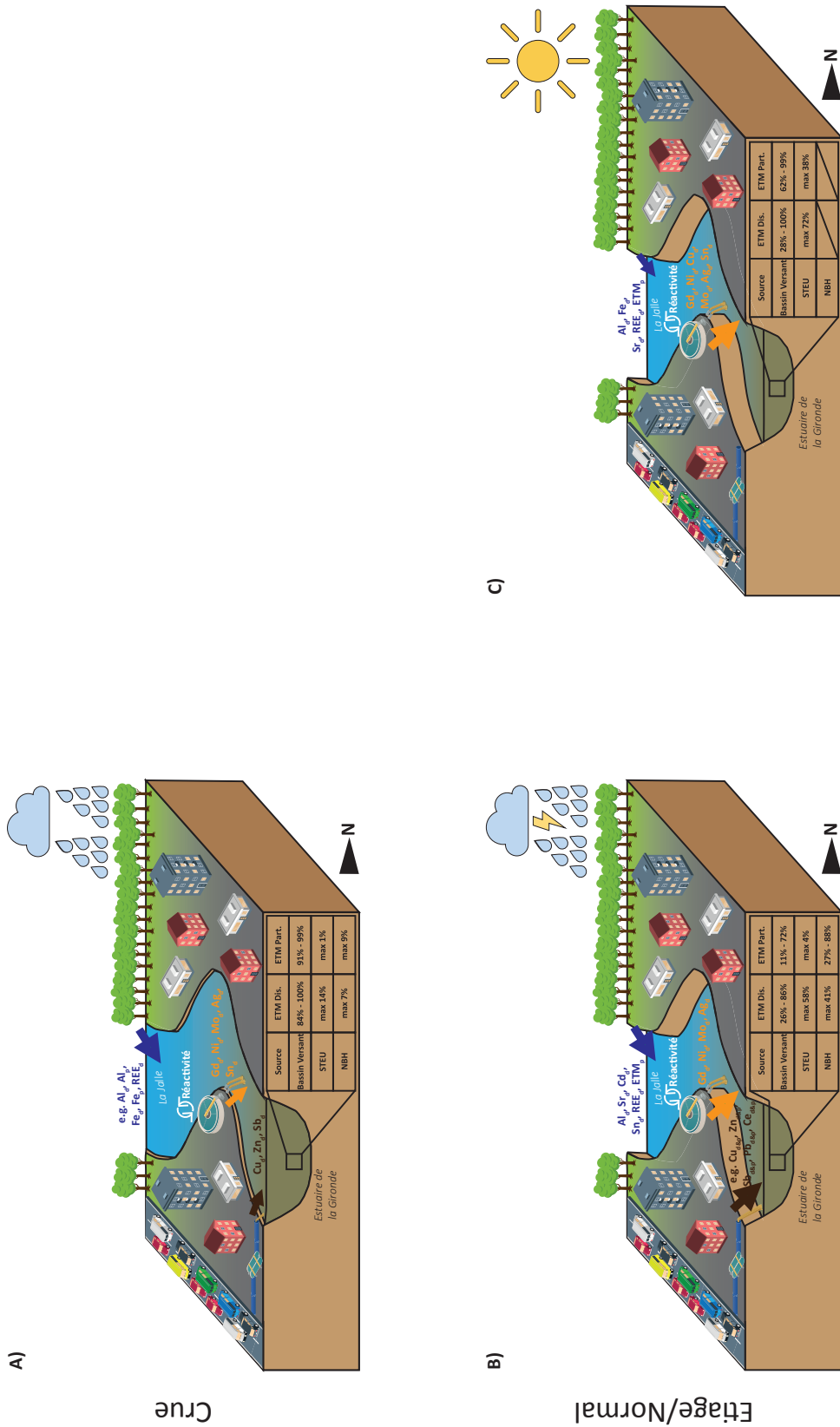


Fig. III : Modèle conceptuel sur la dynamique des ETM pour la Jalle en fonction des conditions hydrologiques et météorologiques : A) en Crue ; B) en étiages, ou normales, associées à des événements de fortes précipitations (e.g. événements orageux) ; C) en étiage, ou normal, associés à des conditions de temps sec.

Perspectives

Cette étude a permis de contribuer, de manière originale, à une amélioration des connaissances sur la dynamique des ETM classiques et des Terres Rares à l'interface ville-estuaire. Ainsi, à l'issue de ces travaux de thèse plusieurs mises en perspectives du sujet de recherche apparaissent.

A l'échelle d'une aire urbaine, les centres hospitaliers sont des contributeurs importants pour certains ETM du fait des usages domestiques (e.g. alimentation, hygiène) mais aussi par le biais des activités médicales spécifiques (e.g. Gd pour cette étude mais également d'autres éléments non suivis). Ces dernières exigent l'emploi d'ETM, tels que : i) les sels de platine pour la chimiothérapie, ii) les produits iodés, barytés et gadolinés pour les imageries médicales, et iii) des radionucléides pour la médecine nucléaire (imagerie et traitement). Les STEU ne sont pas dimensionnées pour piéger ces composés, comme avec Gd. Les infrastructures hospitalières peuvent donc exercer des pressions significatives sur les environnements aquatiques. Dans un contexte où la qualité et l'accès, à l'échelle mondiale, aux soins progressent, il apparaît fondamental d'améliorer les connaissances sur le comportement géochimique de ces éléments dans les eaux usées hospitalières. Cette constatation est d'autant plus pertinente dans une situation de pandémie mondiale comme celle de la COVID-19 où, par exemple, le tableau clinique des patients les plus gravement atteints a pu nécessiter l'emploi d'agents de contraste pour faire des imageries médicales. Durant le premier pic épidémique (Mars-mai 2020) de la COVID-19 et actuellement, les flux de gadolinium ou d'iode exportés par ces infrastructures hospitalières ont probablement augmenté. Devant ce faible état des connaissances de l'impact des rejets d'eaux usées hospitalières sur la contamination métallique, un effort scientifique urgent doit être effectué, et ce, particulièrement pour les ETM émergents. De même, il est indispensable d'améliorer les connaissances sur le comportement géochimique de ces molécules inorganiques anthropiques une fois qu'elles sont évacuées dans des milieux aquatiques de surfaces (e.g. stabilité en présence d'une turbidité élevée comme dans le bouchon vaseux estuarien, face à un gradient de salinité ou en présence de matière organique).

A l'échelle d'une aire urbaine, les surfaces autoroutières peuvent être des contributeurs importants en certains ETM, et ce, malgré leurs surfaces limitées. La diversité toujours plus importante du nombre d'ETM utilisés par l'industrie automobile entraîne des nouvelles contaminations, par exemple Ce est utilisé comme catalyseur. De ce fait, les prochaines études devront caractériser plus précisément ces nouveaux micropolluants inorganiques avec un effort important à mener pour caractériser les premières eaux de ruissellement. Ces nouveaux micropolluants sont souvent utilisés sous la forme de nanoparticules (e.g. CeO_2) suggérant que la communauté scientifique doit continuer à intensifier les recherches sur la compréhension du comportement géochimique des nanoparticules dans les eaux de surfaces. Pour cela, des expérimentations de lixiviation de nanoparticules dans les eaux de pluies et/ou les eaux de surfaces pourraient être entreprises afin d'évaluer leur cinétique de

désorption. Enfin, si des techniques de traitement des eaux de ruissellement semblent efficaces pour les ETM particulières, une approche de recherche et développement doit être réalisée pour améliorer le piégeage des ETM dissous. D'après les projections, le nombre de véhicules privés à moteur thermiques dans le monde est en constante augmentation et devrait atteindre 2.5 milliards d'ici 2050. De ce fait, les contaminations métalliques issues de l'activité automobile devraient continuer à s'accroître dans les prochaines années, particulièrement pour les platinoïdes et les Terres Rares.

L'amélioration, ou le développement, des méthodes analytiques a toujours été un défi majeur pour l'avancée de la Recherche. La quantification des ETM émergents ne fait pas exception. De futures recherches pourront être réalisées pour développer de nouvelles techniques de dosages, plus efficaces et plus simple, des Terres Rares dans les matrices salines afin de mieux caractériser leurs variations spatiales et temporelles. L'amélioration des méthodes analytiques permettra, à terme, de mieux comprendre la réactivité et le cycle biogéochimique des Terres Rares dans les eaux estuariennes et/ou côtières. Le couplage d'une chromatographie en phase liquide avec un TQ-ICP-MS apporterait un net avantage sur la compréhension du comportement géochimique des différentes espèces d'ETM dans un échantillon. Par exemple, cette technique de couplage permettrait i) de quantifier précisément les parts naturelle et anthropique de Gd dissous dans un échantillon, ii) de quantifier chaque molécule de Gd anthropique utilisée et iii) de voir la stabilité de ces molécules dans les écosystèmes aquatiques. De même, le dosage des ETM plus classiques, avec cette méthodologie, dans les eaux usées hospitalières permettrait de déterminer la part des produits barytés, iodés et du platine par rapport à leurs formes naturelles. Ce couplage analytique pourrait être employé pour différencier, par exemple, les différentes espèces de Ce dans les poussières de routes et ainsi différencier Ce géogénique du Ce anthropique.

Étant donné la présence de plus en plus forte des Terres Rares dans l'environnement, il est nécessaire d'approfondir les travaux sur la biodisponibilité, ou non, de ces éléments pour les organismes aquatiques. Des études sur l'absorption, l'accumulation et la redistribution potentielle dans les différents organes seraient nécessaires pour améliorer notre compréhension du rôle biologique des Terres Rares dans les organismes aquatiques. Les observations sur le terrain devraient être systématiquement complétées par des expériences en laboratoire utilisant des traceurs pertinents, tel que des mesures de biomarqueurs traduisant des impacts écotoxicologiques.

Enfin, dans les prochaines années, les rejets des zones urbaines pourraient ne plus être considérés comme des déchets mais bien comme des gisements. En effet, dans un contexte où la demande en ETM (nombre et quantité) est toujours plus conséquente, l'accès à certains de ces ETM commencent à manquer. Des études ont démontré le potentiel économique de nos déchets (e.g.

Funari et al., 2016; Westerhoff et al., 2015) et en particulier celui des boues de STEU. Westerhoff et al. (2015) ont montré que la récupération de 13 ressources économiquement prioritaires pour les États-Unis (argent ; cuivre ; or ; phosphore ; fer ; palladium ; manganèse ; zinc ; iridium ; aluminium ; cadmium ; titane ; gallium et chrome), contenues dans des boues de STEU américaines, pourrait engendrer un gain de 4.2 milliards de dollars par an. Il semble donc primordial de continuer le développement de méthodes efficaces, et économiquement rentables, de recyclage des métaux présents dans nos rejets urbains (e.g. eaux usées domestiques, eaux usées industrielles, eaux de ruissellement). Antoine Frérot, le PDG de Veolia, aime à le rappeler : "*Les principales mines du 21ème siècle sont les déchets des pays industrialisés* ».

Références

- Abdou, M., Dutruch, L., Schäfer, J., Zaldibar, B., Medrano, R., Izagirre, U., Gil-Díaz, T., Bossy, C., Catrouillet, C., Hu, R., Coynel, A., Lerat, A., Cobelo-García, A., Blanc, G. and Soto, M. (2018) Tracing platinum accumulation kinetics in oyster *Crassostrea gigas*, a sentinel species in coastal marine environments. *Science of The Total Environment* 615, 652-663.
- Abdou, M., Schäfer, J., Cobelo-García, A., Neira, P., Petit, J.C.J., Auger, D., Chiffolleau, J.F. and Blanc, G. (2016) Past and present platinum contamination of a major European fluvial–estuarine system: Insights from river sediments and estuarine oysters. *Marine Chemistry* 185, 104-110.
- Achzet, B., Reller, A., Zepf, V., Rennie, C., Ashfield, M. and Simmons, J. (2011) Materials critical to the energy industry: An introduction. University of Augsburg.
- Addy, S.K. (1979) Rare earth element patterns in manganese nodules and micronodules from northwest Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1105-1115.
- Agilent, T. (2015) Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS. Technology Transformed. Performance redefined., USA, p. 4.
- Ahmann, D., Krumholz, L.R., Hemond, H.F., Lovley, D.R. and Morel, F.M.M. (1997) Microbial Mobilization of Arsenic from Sediments of the Aberjona Watershed. *Environmental Science & Technology* 31, 2923-2930.
- Alam, N., Ahmad, S.R., Qadir, A., Ashraf, M.I., Lakhan, C. and Lakhan, V.C. (2015) Use of statistical and GIS techniques to assess and predict concentrations of heavy metals in soils of Lahore City, Pakistan. *Environmental Monitoring and Assessment* 187, 1-11.
- Armand, R., Cherubini, C., Tuduri, J., Pastore, N. and Pourret, O. (2015) Rare earth elements in French stream waters — Revisiting the geochemical continental cycle using FOREGS dataset. *Journal of Geochemical Exploration* 157, 132-142.
- Arrouays, D., Wilbert, J. and Richer-De-Forges, A. (2015) Référentiel Régional Pédologique d'Aquitaine. Carte des pédopaysages des départements des Landes et de la Gironde (Etude n°30111). INRAE, p. 188.
- ATSDR (2012) Toxicological profile for Cadmium. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.
- Audry, S., Blanc, G. and Schäfer, J. (2004a) Cadmium transport in the Lot–Garonne River system (France) – temporal variability and a model for flux estimation. *Science of The Total Environment* 319, 197-213.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C. and Lavaux, G. (2004b) Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry* 19, 769-786.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G. and Jouanneau, J.-M. (2004c) Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* 132, 413-426.
- Aurilio, A.C., Mason, R.P. and Hemond, H.F. (1994) Speciation and fate of arsenic in three lakes of the Aberjona watershed. *Environmental science & technology* 28, 577-585.
- Ayrault, S., Le Pape, P., Evrard, O., Priadi, C.R., Quantin, C., Bonté, P. and Roy-Barman, M. (2014) Remanence of lead pollution in an urban river system: a multi-scale temporal and spatial study in the Seine River basin, France. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 4134-4148.
- Ayrault, S., Priadi, C.R., Pape, P.L. and Bonté, P. (2013) Occurrence, Sources and Pathways of Antimony and Silver in an Urban Catchment, in: Rauch, S., Morrison, G., Norra, S., Schleicher, N. (Eds.), *Urban Environment*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 425-435.
- Ayrault, S., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.-F., Priadi, C.R., Bonté, P. and Göpel, C. (2012) Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective. *Chemosphere* 87, 902-910.
- Babaahmadi, F., Dobaradaran, S., Pazira, A., Eghbali, S.S., Khorsand, M. and Keshtkar, M. (2017) Data on metal levels in the inlet and outlet wastewater treatment plant of hospitals in Bushehr province, Iran. *Data in Brief* 10, 1-5.

- Bäckström, M., Nilsson, U., Håkansson, K., Allard, B. and Karlsson, S. (2003) Speciation of Heavy Metals in Road Runoff and Roadside Total Deposition. *Water, Air, and Soil Pollution* 147, 343-366.
- Ball, J.E. (2002) Stormwater quality at Centennial Park, Sydney, Australia. University of New South Wales, Department of Civil and Environmental ...
- Ball, J.E., Jenks, R. and Aubourg, D. (1998) An assessment of the availability of pollutant constituents on road surfaces. *Science of The Total Environment* 209, 243-254.
- Bannerman, R.T., Owens, D.W., Dodds, R.B. and Hornewer, N.J. (1993) Sources of pollutants in Wisconsin stormwater. *Water Science and Technology* 28, 241-259.
- Barrett, M.E., Irish, L.B., Malina, J.F. and Charbeneau, R.J. (1998) Characterization of Highway Runoff in Austin, Texas, Area. *Journal of Environmental Engineering* 124, 131-137.
- Bau, M. (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* 93, 219-230.
- Bau, M. (1999) Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 67-77.
- Bau, M. and Dulski, P. (1996) Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 143, 245-255.
- Bau, M. and Koschinsky, A. (2009) Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal* 43, 37-47.
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P. and Hein, J.R. (1996) Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1709-1725.
- Bau, M., Schmidt, K., Pack, A., Bendel, V. and Kraemer, D. (2018) The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe. *Applied Geochemistry* 90, 142-149.
- Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.-L., Belaidi, N. and Probst, A. (2019) Origin, distribution, and behaviour of rare earth elements in river bed sediments from a carbonate semi-arid basin (Tafna River, Algeria). *Applied Geochemistry* 106, 96-111.
- Berbee, R., Rijs, G., de Brouwer, R. and van Velzen, L. (1999) Characterization and Treatment of Runoff from Highways in the Netherlands Paved with Impervious and Pervious Asphalt. *Water Environment Research* 71, 183-190.
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N. and Anschutz, P. (1999) A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia* 410, 331-341.
- Blaser, S.A., Scheringer, M., MacLeod, M. and Hungerbühler, K. (2008) Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *Science of The Total Environment* 390, 396-409.
- Bousquet, J.C., Saini, S., Stark, D.D., Hahn, P.F., Nigam, M., Wittenberg, J. and J T Ferrucci, J. (1988) Gd-DOTA: characterization of a new paramagnetic complex. *Radiology* 166, 693-698.
- Brauer (2015) Top 10 advanced car technologies by 2020, *Forbes*.
- BRGM (2017) Les terres rares, Dossier enjeux des géosciences, p. 7.
- Brochot, S., Feuvrier, J., Meunier, M., Mathys, N. and Olivier, J. (1995) Desertification in mediterranean area. DM2E project: final report. Cemagref Grenoble.
- Broome, D.R. (2008) Nephrogenic systemic fibrosis associated with gadolinium based contrast agents: a summary of the medical literature reporting. *European journal of radiology* 66, 230-234.
- Bru, K., Christmann, P., Labbé, J.F. and Lefebvre, G. (2015) Panorama 2014 du marché des Terres Rares.
- Buffle, J. and van Leeuwen, H.P. (1992) *Environmental Particles: Volume 1*, 1 ed. CRC Press, London.

- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., dit Meriadec, C.M., Rousselot, O. and Mouchel, J.-M. (2006) Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages. *Chemosphere* 65, 2419-2426.
- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Keirsbulck, M. and Mouchel, J.-M. (2011) Inputs of total and labile trace metals from wastewater treatment plants effluents to the Seine River. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 500-505.
- Byrne, R.H. and Kim, K.-H. (1990) Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2645-2656.
- Byrne, R.H. and Li, B. (1995) Comparative complexation behavior of the rare earths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 4575-4589.
- Calle, E.E., Frumkin, H., Henley, S.J., Savitz, D.A. and Thun, M.J. (2002) Organochlorines and Breast Cancer Risk. *CA: A Cancer Journal for Clinicians* 52, 301-309.
- Cantrell, K.J. and Byrne, R.H. (1987) Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 597-605.
- Catrouillet, C., Davranche, M., Dia, A., Bouhnik-Le Coz, M., Marsac, R., Pourret, O. and Gruau, G. (2014) Geochemical modeling of Fe(II) binding to humic and fulvic acids. *Chemical Geology* 372, 109-118.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schäfer, J. and Blanc, G. (2002) The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Chemistry* 80, 41-59.
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y. and Wang, J. (2015a) Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of The Total Environment* 512–513, 143-153.
- Chen, J., Algeo, T.J., Zhao, L., Chen, Z.-Q., Cao, L., Zhang, L. and Li, Y. (2015b) Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China. *Earth-Science Reviews* 149, 181-202.
- Chen, J., Xiao, H.-j., Qi, T., Chen, D.-l., Long, H.-m. and Liu, S.-h. (2015c) Rare earths exposure and male infertility: the injury mechanism study of rare earths on male mice and human sperm. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 2076-2086.
- Chen, Z. and Zhu, X. (2008) Accumulation of rare earth elements in bone and its toxicity and potential hazard to health. *J Ecol Rural Environ* 24, 88-91.
- CLC, C.L.C. (2018) in: *l'environnement*, A.e.d. (Ed.).
- Cobelo-García, A., Filella, M., Croot, P., Frazzoli, C., Du Laing, G., Ospina-Alvarez, N., Rauch, S., Salaun, P., Schäfer, J. and Zimmermann, S. (2015) COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE)—from environmental processes to human health threats. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 15188-15194.
- Comber, S. and Gunn, A. (1996) Heavy metals entering sewage-treatment works from domestic sources. *Water and Environment Journal* 10, 137-142.
- Condie, K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical geology* 104, 1-37.
- Costanza, R., d'Arge, R., de Groot, R., Farber, S., Grasso, M., Hannon, B., Limburg, K., Naeem, S., O'Neill, R.V., Paruelo, J., Raskin, R.G., Sutton, P. and van den Belt, M. (1997) The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature* 387, 253-260.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C. and Lenain, J.F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine - Engualès, Aveyron, France. *Applied Geochemistry* 18, 395-408.
- Coynel, A., Blanc, G., Marache, A., Schafer, J., Dabrin, A., Maneux, E., Bossy, C., Masson, M. and 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, 962-976.
- Coynel, A., Gorse, L., Curti, C., Schafer, J., Grosbois, C., Morelli, G., Ducassou, E., Blanc, G., Maillet, G.M. and Mojtahid, M. (2016) Spatial distribution of trace elements in the surface sediments

of a major European estuary (Loire Estuary, France): Source identification and evaluation of anthropogenic contribution. *Journal of Sea Research* 118, 77-91.

- Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G. and Bossy, C. (2007) Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Applied Geochemistry* 22, 821-836.
- Coynel, A., Schäfer, J., Hurtrez, J.-E., Dumas, J., Etcheber, H. and Blanc, G. (2004) Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Science of The Total Environment* 330, 233-247.
- Crabtree, B., Dempsey, P., Johnson, I. and Whitehead, M. (2008) The development of a risk-based approach to managing the ecological impact of pollutants in highway runoff. *Water Science and Technology* 57, 1595-1600.
- Crabtree, B., Moy, F., Whitehead, M. and Roe, A. (2006) Monitoring pollutants in highway runoff. *Water and Environment Journal* 20, 287-294.
- Cristina, C.M. and Sansalone, J.J. (2003) First Flush, Power Law and Particle Separation Diagrams for Urban Storm-Water Suspended Particulates. *Journal of Environmental Engineering* 129, 298-307.
- Cubelic, M., Pecoroni, R., Schäfer, J., Eckhardt, J.-D., Berner, Z. and Stüben, D. (1997) Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallimmissionen in Böden. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 9, 249-258.
- Dabrin, A., Schäfer, J., Blanc, G., Strady, E., Masson, M., Bossy, C., Castelle, S., Girardot, N. and 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, 429-439.
- Daneman, R. and Prat, A. (2015) The blood-brain barrier. *Cold Spring Harbor perspectives in biology* 7, a020412.
- Daus, B. (2017) Determination of total concentrations in aqueous samples - REE, COST Action TD 1407, Tel-Aviv, Israël.
- Davis, A.P., Shokouhian, M. and Ni, S. (2001) Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44, 997-1009.
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A. and Le Coz-Bouhnik, M. (2005) Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4825-4835.
- De Baar, H., Schijf, J. and Byrne, R. (1991) Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 28.
- De Baar, H.J., Brewer, P.G. and Bacon, M.P. (1985) Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1961-1969.
- Dean, C.M., Sansalone, J.J., Cartledge, F.K. and Pardue, J.H. (2005) Influence of Hydrology on Rainfall-Runoff Metal Element Speciation. *Journal of Environmental Engineering* 131, 632-642.
- Delmas, M., Pak, L.T., Cerdan, O., Souchère, V., Le Bissonnais, Y., Couturier, A. and Sorel, L. (2012) Erosion and sediment budget across scale: A case study in a catchment of the European loess belt. *Journal of Hydrology* 420-421, 255-263.
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Dabrin, A., Delile, H., Coynel, A., Gosset, A., Liber, Y., Berger, J.-F. and Bedell, J.-P. (2020) Metal pollution trajectories and mixture risk assessed by combining dated cores and subsurface sediments along a major European river (Rhône River, France). *Environment International* 144, 106032.
- Deycard, V.N. (2015) Etude de la réactivité et l'efficacité de rétention des éléments traces métalliques dans les stations d'épuration de Bordeaux et leurs apports métalliques dans les eaux de la section Garonnaise de l'estuaire de la Gironde, Ecole doctorale des sciences. Spécialité : Géochimie et Ecotoxicologie. Université de Bordeaux, p. 275.
- Deycard, V.N., Schäfer, J., Blanc, G., Coynel, A., Petit, J.C.J., Lancelleur, L., Dutruch, L., Bossy, C. and Ventura, A. (2014) Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu,

Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater. *Marine Chemistry* 167, 123-134.

- Deycard, V.N., Schäfer, J., Petit, J.C.J., Coynel, A., Lanceleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Ventura, A. and Blanc, G. (2017) Inputs, dynamics and potential impacts of silver (Ag) from urban wastewater to a highly turbid estuary (SW France). *Chemosphere* 167, 501-511.
- Dhaouadi, M. (2014) Nanoparticules dopées terres rares pour l'imagerie médicale et la thérapie, Ecole doctorale 397, Physique et Chimie des Matériaux Spécialité Physique des Matériaux. Université Pierre et Marie Curie.
- Dierkes, C. and Geiger, W. (1998) Decontaminating Effects of Greened Highway Embankments.
- Drapper, D., Tomlinson, R. and Williams, P. (2000) Pollutant Concentrations in Road Runoff: Southeast Queensland Case Study. *Journal of Environmental Engineering* 126, 313-320.
- Driscoll, C.T. and Schecher, W.D. (1990) The chemistry of aluminum in the environment. *Environmental Geochemistry and Health* 12, 28-49.
- Duan, B., Liu, F., Zhang, W., Zheng, H., Zhang, Q., Li, X. and Bu, Y. (2015) Evaluation and Source Apportionment of Heavy Metals (HMs) in Sewage Sludge of Municipal Wastewater Treatment Plants (WWTPs) in Shanxi, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12, 15022.
- Durrieu, G., Maury-Brachet, R., Girardin, M., Rochard, E. and Boudou, A. (2005) Contamination by heavy metals (Cd, Zn, Cu, and Hg) of eight fish species in the Gironde estuary (France). *Estuaries* 28, 581-591.
- Ekster, A. and Jenkins, D. (1996) Nickel and copper removal at the San Jose/Santa Clara water pollution control plant. *Water environment research* 68, 1172-1178.
- El-Ogri, F., Ouazzani, N., Boraâm, F. and Mandi, L. (2016) A survey of wastewaters generated by a hospital in Marrakech city and their characterization. *Desalination and Water Treatment* 57, 17061-17074.
- Elbaz-Poulicheet, F., Nagy, A. and Cserny, T. (1997) The distribution of redox sensitive elements (U, As, Sb, V and Mo) along a river-wetland-lake system (Balaton Region, Hungary). *Aquatic Geochemistry* 3, 267-282.
- Elbaz-Poulicheet, F., Seidel, J.-L. and Othoniel, C. (2002) Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Research* 36, 1102-1105.
- Elderfield, H. (1988) The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 325, 105-126.
- Elderfield, H. and Boyle, E. (1986) Rare earth elements in the shells of benthic foraminifera. *Eos* 67, 1064.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. and Sholkovitz, E. (1990) The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 971-991.
- Ellis, J.B. and Revitt, D.M. (1982) Incidence of heavy metals in street surface sediments: Solubility and grain size studies. *Water, Air, and Soil Pollution* 17, 87-100.
- Emmanuel, E., Blanchard, J.-M., Keck, G. and Perrodin, Y. (2001) Caractérisation chimique, biologique et écotoxicologique des effluents hospitaliers. *Dechets sciences et techniques* 22, 31-33.
- Emmanuel, E., Perrodin, Y., Keck, G., Blanchard, J.-M. and Vermande, P. (2005) Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater: a proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network. *Journal of hazardous materials* 117, 1-11.
- Emmanuel, E., Pierre, M.G. and Perrodin, Y. (2009) Groundwater contamination by microbiological and chemical substances released from hospital wastewater: Health risk assessment for drinking water consumers. *Environment international* 35, 718-726.
- Emsley, J. (2011) *Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements*, Oxford.
- Erel, Y. and Morgan, J.J. (1991) The effect of surface reactions on the relative abundances of trace metals in deep-ocean water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1807-1813.

- Erel, Y. and Stolper, E.M. (1993) Modeling of rare-earth element partitioning between particles and solution in aquatic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 513-518.
- Eriksson, E., Baun, A., Scholes, L., Ledin, A., Ahlman, S., Revitt, M., Noutsopoulos, C. and Mikkelsen, P.S. (2007) Selected stormwater priority pollutants — a European perspective. *Science of The Total Environment* 383, 41-51.
- Etcheber, H., Coupry, B., Coynel, A., Sauquet, E., Baron, J., Bernard, C., Cuende, F.X. and Leurent, T. (2013) Disponibilité des eaux de surface, in: LGPA-Editions (Ed.), *Les impacts du changement climatique en Aquitaine. Un état des lieux scientifique*.
- Ferreira, S.L.C., dos Santos, W.N.L., dos Santos, I.F., Junior, M.M.S., Silva, L.O.B., Barbosa, U.A., de Santana, F.A. and de S. Queiroz, A.F. (2014) Strategies of sample preparation for speciation analysis of inorganic antimony using hydride generation atomic spectrometry. *Microchemical Journal* 114, 22-31.
- Flint, K.R. and Davis, A.P. (2007) Pollutant Mass Flushing Characterization of Highway Stormwater Runoff from an Ultra-Urban Area. *Journal of Environmental Engineering* 133, 616-626.
- Fritsche, J. and Meisel, T. (2004) Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS. *Science of the Total Environment* 325, 145-154.
- Froger, C. (2018) Sources et dynamiques spatiales et temporelles des contaminations en éléments traces et hydrocarbures aromatiques polycycliques du continuum atmosphère - sol - rivière d'un bassin versant contrasté.
- Froger, C., Quantin, C., Bordier, L., Monvoisin, G., Evrard, O. and Ayrault, S. (2020) Quantification of spatial and temporal variations in trace element fluxes originating from urban areas at the catchment scale. *J Soils Sediments*.
- Fu, F. and Wang, Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92, 407-418.
- Fujiwara, F., Rebagliati, R.J., Marrero, J., Gómez, D. and Smichowski, P. (2011) Antimony as a traffic-related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires. *Microchemical Journal* 97, 62-67.
- Furumai, H., Balmer, H. and Boller, M. (2002) Dynamic behavior of suspended pollutants and particle size distribution in highway runoff. *Water Science and Technology* 46, 413-418.
- Gaillardet, J., Dupré, B. and Allègre, C.J. (1999) Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 4037-4051.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C.J. and Négrel, P. (1997) Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical geology* 142, 141-173.
- Gaillardet, J., Viers, J. and Dupré, B. (2003) Trace element in river waters in surface and ground water, weathering, erosion and soils. eds : Drevers, J.I. 5.
- Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Patault, E., Winiarski, T., Develle, A.-L., Sabatier, P., Dendievel, A.-M., Mourier, B., Marcotte, S., Leroy, B. and Portet-Koltalo, F. (2020) Reconstruction of anthropogenic activities in legacy sediments from the Eure River, a major tributary of the Seine Estuary (France). *CATENA* 190, 104513.
- Gil-Díaz, T., Schäfer, J., Coynel, A., Bossy, C., Dutruch, L. and Blanc, G. (2018) Antimony in the Lot–Garonne river system: a 14-year record of solid–liquid partitioning and fluxes. *Environmental Chemistry* 15, 121-136.
- Girard, P., Namy, J.L. and Kagan, H.B. (1980) Divalent lanthanide derivatives in organic synthesis. 1. Mild preparation of samarium iodide and ytterbium iodide and their use as reducing or coupling agents. *Journal of the American Chemical Society* 102, 2693-2698.
- Gobeil, C., Rondeau, B. and Beaudin, L. (2005) Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence River. *Environmental science & technology* 39, 456-464.
- Göbel, P., Dierkes, C. and Coldewey, W. (2007) Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of contaminant hydrology* 91, 26-42.

- Goldschmidt, V.M. (1937) The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 655-673.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B. (1988) Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 35-47.
- Golwer, A. and Schneider, W. (1983) UNTERSUCHUNGEN UEBER DIE BELASTUNG DES UNTERIRDISCHEN WASSERS MIT ANORGANISCHEN TOXISCHEN SPURENSTOFFEN IM GEBIET VON STRASSEN. *FORSCH STRASSENBAU U STRASSENVERKEHRSTECH.*
- Gomez-Aracena, J., Riemersma, R.A., Gutiérrez-Bedmar, M., Bode, P., Kark, J.D., Garcia-Rodríguez, A., Gorgojo, L., van't Veer, P., Fernández-Crehuet, J. and Kok, F.J. (2006) Toenail cerium levels and risk of a first acute myocardial infarction: The EURAMIC and heavy metals study. *Chemosphere* 64, 112-120.
- González, V., Vignati, D.A.L., Pons, M.-N., Montarges-Pelletier, E., Bojic, C. and Giamberini, L. (2015) Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environmental Pollution* 199, 139-147.
- Goullé, J.-P., Lacroix, C., Sausseureau, É., Mahieu, L., Bouige, D., Spiroux, J. and Guerbet, M. (2011) Intérêt du dosage de quatre éléments minéraux dans les eaux usées pour le suivi des activités médicales. *Ann Toxicol Anal* 23, 53-59.
- Goullé, J.-P., Sausseureau, E., Mahieu, L., Cellier, D., Spiroux, J. and Guerbet, M. (2012) Importance of Anthropogenic Metals in Hospital and Urban Wastewater: Its Significance for the Environment. *Bull Environ Contam Toxicol* 89, 1220-1224.
- Goullé, J.-P., Sausseureau, E., Mahieu, L., Redon, E., Schmutz, J.-L., Buchy, F., Guerbet, M. and Lacroix, C. (2010) Exposition à l'argent: deux cas d'argyrie, *Annales de Toxicologie Analytique*. EDP Sciences, pp. 207-209.
- Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L. and Dymek, R.F. (1984) The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2469-2482.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I. and Moatar, F. (2012) Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). *Science of The Total Environment* 435–436, 290-305.
- Guéguen, C., Clarisse, O., Perroud, A. and McDonald, A. (2011) Chemical speciation and partitioning of trace metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) in the lower Athabasca river and its tributaries (Alberta, Canada). *Journal of Environmental Monitoring* 13, 2865-2872.
- Hajra, S., Maji, B. and Bar, S. (2007) Samarium Triflate-Catalyzed Halogen-Promoted Friedel–Crafts Alkylation with Alkenes. *Organic Letters* 9, 2783-2786.
- Hammond, C.R. (2011) *The elements*, London.
- Han Y, Lau S-L, Kayhanian M, Stenstrom MK (2006) Characteristics of Highway Stormwater Runoff Water Environment Research 78:2377-2388 doi:<https://doi.org/10.2175/106143006X95447>
- Harrison, R.M. and Wilson, S.J. (1985) The chemical composition of highway drainage waters I. Major ions and selected trace metals. *Science of The Total Environment* 43, 63-77.
- Haskin, L.A., Wildeman, T.R., Frey, F.A., Collins, K.A., Keedy, C.R. and Haskin, M.A. (1966) Rare earths in sediments. *Journal of Geophysical Research* 71, 6091-6105.
- Haskin, M.A. and Haskin, L.A. (1966) Rare earths in European shales: a redetermination. *Science* 154, 507-509.
- Hatje, V., Bruland, K.W. and Flegal, A.R. (2016) Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environmental Science & Technology* 50, 4159-4168.
- Heller, A., Barkleit, A., Foerstendorf, H., Tsushima, S., Heim, K. and Bernhard, G. (2012) Curium (III) citrate speciation in biological systems: a europium (III) assisted spectroscopic and quantum chemical study. *Dalton Transactions* 41, 13969-13983.

- Hilliges, R., Schriewer, A. and Helmreich, B. (2013) A three-stage treatment system for highly polluted urban road runoff. *Journal of environmental management* 128, 306-312.
- Hochella Jr, M.F., Moore, J.N., Golla, U. and Putnis, A. (1999) A TEM study of samples from acid mine drainage systems: metal-mineral association with implications for transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3395-3406.
- Hocquard, C. (2011) Les matières premières comme enjeu stratégiques majeur : le cas des terres rares, 23e Rendez-vous de la Mondialisation Matières premières, métaux rares, ressources énergétiques: quel impact de la mondialisation, Paris.
- Horner, J.M. (1996) Environmental health implications of heavy metal pollution from car tires. *Reviews on environmental health* 11, 175-178.
- Horowitz, A. (2009) Monitoring suspended sediments and associated chemical constituents in urban environments: lessons from the city of Atlanta, Georgia, USA Water Quality Monitoring Program. *J Soils Sediments* 9, 342-363.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A. and Smith, J.J. (2001) Estimating suspended sediment and trace element fluxes in large river basins: methodological considerations as applied to the NASQAN programme. *Hydrological Processes* 15, 1107-1132.
- Howard, A. and Apte, S. (1989) Seasonal control of arsenic speciation in an estuarine ecosystem. *Applied Organometallic Chemistry* 3, 499-507.
- Huber, M., Welker, A. and Helmreich, B. (2016) Critical review of heavy metal pollution of traffic area runoff: Occurrence, influencing factors, and partitioning. *Science of The Total Environment* 541, 895-919.
- Hunter, D.J., Hankinson, S.E., Laden, F., Colditz, G.A., Manson, J.E., Willett, W.C., Speizer, F.E. and Wolff, M.S. (1997) Plasma Organochlorine Levels and the Risk of Breast Cancer. *New England Journal of Medicine* 337, 1253-1258.
- Innocenzi, V., Ferella, F., De Michelis, I. and Vegliò, F. (2015) Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 24, 92-97.
- INSEE (2017) Populations légales 2014.
- IUPAC (1971) Nomenclature of inorganic chemistry; definitive rules 1970. Butterworths, London.
- Ivanovsky, A., Belles, A., Criquet, J., Dumoulin, D., Noble, P., Alary, C. and Billon, G. (2018) Assessment of the treatment efficiency of an urban stormwater pond and its impact on the natural downstream watercourse. *Journal of Environmental Management* 226, 120-130.
- Jansen, R. (2016) Successful pilot test of rotating belt filters. *Filtration + Separation* 53, 26-27.
- Jenkins, W., Perone, P., Walker, K., Bhagavathula, N., Aslam, M.N., DaSilva, M., Dame, M.K. and Varani, J. (2011) Fibroblast response to lanthanoid metal ion stimulation: potential contribution to fibrotic tissue injury. *Biol Trace Elem Res* 144, 621-635.
- Jjemba, P.K. (2006) Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and environmental safety* 63, 113-130.
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F. and Lyons, W.B. (1996) Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth and Planetary Science Letters* 139, 305-319.
- Kamber, B.S., Greig, A. and Collerson, K.D. (2005) A new estimate for the composition of weathered young upper continental crust from alluvial sediments, Queensland, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1041-1058.
- Kanda, T., Nakai, Y., Hagiwara, A., Oba, H., Toyoda, K. and Furui, S. (2017) Distribution and chemical forms of gadolinium in the brain: a review. *The British journal of radiology* 90, 20170115.
- Kang J-H, Kayhanian M, Stenstrom MK (2008) Predicting the existence of stormwater first flush from the time of concentration *Water Research* 42:220-228
doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.001>

- Kayhanian, M. (2012) Trend and concentrations of legacy lead (Pb) in highway runoff. *Environmental Pollution* 160, 169-177.
- Kayhanian, M., Fruchtman, B.D., Gulliver, J.S., Montanaro, C., Ranieri, E. and Wuertz, S. (2012) Review of highway runoff characteristics: Comparative analysis and universal implications. *Water Research* 46, 6609-6624.
- Kayhanian M, Stransky C, Bay S, Lau SL, Stenstrom MK (2008) Toxicity of urban highway runoff with respect to storm duration *Science of The Total Environment* 389:386-406 doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.08.052>
- Kayhanian, M., Suverkropp, C., Ruby, A. and Tsay, K. (2007) Characterization and prediction of highway runoff constituent event mean concentration. *Journal of Environmental Management* 85, 279-295.
- Kim, K.-H., Byrne, R.H. and Lee, J.H. (1991) Gadolinium behavior in seawater: a molecular basis for gadolinium anomalies. *Marine chemistry* 36, 107-120.
- Kim L-H, Kayhanian M, Lau S-L, Stenstrom MK (2005) A new modeling approach for estimating first flush metal mass loading *Water Science and Technology* 51:159-167 doi:10.2166/wst.2005.0587
- Kim L-H, Zoh K-D, Jeong S-m, Kayhanian M, Stenstrom MK (2006) Estimating Pollutant Mass Accumulation on Highways during Dry Periods *Journal of Environmental Engineering* 132:985-993 doi:doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:9(985)
- Klaver, G., Verheul, M., Bakker, I., Petelet-Giraud, E. and Négrel, P. (2014) Anthropogenic Rare Earth Element in rivers: Gadolinium and lanthanum. Partitioning between the dissolved and particulate phases in the Rhine River and spatial propagation through the Rhine-Meuse Delta (the Netherlands). *Applied Geochemistry* 47, 186-197.
- Kluge, B., Werkenthin, M. and Wessolek, G. (2014) Metal leaching in a highway embankment on field and laboratory scale. *Science of the Total Environment* 493, 495-504.
- Knappe, A., Möller, P., Dulski, P. and Pekdeger, A. (2005) Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chemie der Erde - Geochemistry* 65, 167-189.
- Knauer, K. and Hemond, H. (2000) Accumulation and reduction of arsenate by the freshwater green alga *Chlorella* sp.(Chlorophyta). *Journal of phycology* 36, 506-509.
- Koepfenkastrof, D. and De Carlo, E.H. (1993) Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. *Environmental science & technology* 27, 1796-1802.
- Košler, J. and Sylvester, P. (2003) 9 Present Trends and the Future of Zircon in Geochronology: Laser Ablation ICPMS, pp. 243-275.
- Kraemer, D., Tepe, N., Pourret, O. and Bau, M. (2017) Negative cerium anomalies in manganese (hydr)oxide precipitates due to cerium oxidation in the presence of dissolved siderophores. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 196, 197-208.
- Krauth, K. and Stotz, G. (1993) Gewässerbelastung durch Straßenoberflächenwasser von lärmindernden Straßenbelägen durch längere Kontaktzeiten des Regenwassers mit den Verunreinigungen und den veränderten Salzkonzentrationen. Umweltbundesamt.
- Krishnamurthy, N. and Gupta, C.K. (2015) Extractive metallurgy of rare earths. CRC press.
- Kulaksız, S. and Bau, M. (2011a) Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry* 26, 1877-1885.
- Kulaksız, S. and Bau, M. (2011b) Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment International* 37, 973-979.
- Kulaksız, S. and Bau, M. (2013) Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 362, 43-50.
- Kümmerer, K. (2001) Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45, 957-969.

- Kümmerer, K. and Helmers, E. (1997) Hospital effluents as a source for platinum in the environment. *Science of the total environment* 193, 179-184.
- Kümmerer, K. and Helmers, E. (2000) Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 34, 573-577.
- Kümmerer, K., Helmers, E., Hubner, P., Mascart, G., Milandri, M., Reinthaler, F. and Zwakenberg, M. (1999) European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources. *Science of the Total Environment* 225, 155-165.
- Lamprea Maldonado, D.K. (2009) Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains. Ecole Centrale de Nantes (ECN) (ECN), pp. 244p, bibliogr., ill., annexes.
- Lancelleur, L., Schäfer, J., Bossy, C., Coynel, A., Larrose, A., Masson, M. and Blanc, G. (2011) Silver fluxes to the Gironde Estuary – Eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale. *Applied Geochemistry* 26, 797-808.
- Langmuir, D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 547-569.
- Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L. and Maneux, E. (2010) Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry* 25, 1912-1923.
- Laschka, D., Striebel, T., Daub, J. and Nachtwey, M. (1996) Platin im regenabfluß einer straÙe. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 8, 124-129.
- Lau, S.-L., Han, Y., Kang, J.-H., Kayhanian, M. and Stenstrom, M.K. (2009) Characteristics of highway stormwater runoff in Los Angeles: metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Water Environment Research* 81, 308-318.
- Lavinsky, R.M. (2010a) Bastnäsité-(Ce). Mindat.org.
- Lavinsky, R.M. (2010b) Monazite. Mindat.org.
- Le Pape, P., Ayrault, S., Michelot, J.-L., Monvoisin, G., Noret, A. and Quantin, C. (2013) Building an isotopic hydrogeochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chemical Geology* 344, 63-72.
- Le Pape, P., Ayrault, S. and Quantin, C. (2012) Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology* 472-473, 99-110.
- Lee H, Lau S-L, Kayhanian M, Stenstrom MK (2004) Seasonal first flush phenomenon of urban stormwater discharges *Water Research* 38:4153-4163 doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.012>
- Lee, J.H. and Byrne, R.H. (1992) Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1127-1137.
- Lee, J.H. and Byrne, R.H. (1993) Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 295-302.
- Lee, J.H. and Byrne, R.H. (1994) Pressure dependence of gadolinium carbonate complexation in seawater. *Geochimica et cosmochimica acta* 58, 4009-4016.
- Legret, M. and Pagotto, C. (1999) Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Science of The Total Environment* 235, 143-150.
- Lenz, K., Hann, S., Koellensperger, G., Stefanka, Z., Stinger, G., Weissenbacher, N., Mahnik, S.N. and Fuerhacker, M. (2005) Presence of cancerostatic platinum compounds in hospital wastewater and possible elimination by adsorption to activated sludge. *Science of the Total Environment* 345, 141-152.
- Leprat, P. (1998) Les rejets liquides hospitaliers, quels agents et quelles solutions techniques. *Revue Techniques hospitalieres* 632, 49-52.
- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Dutruch, L., Pereto, C., Bossy, C., Gil-Diaz, T., Capdeville, M.-J., Blanc, G. and 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.

- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Schäfer, J., Marache, A., Pereto, C., Bossy, C., Capdeville, M.-J. and Granger, D. (submitted) Impacts of highway runoff on metal contamination including Rare Earth Elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*
- Li, R., Tang, C., Cao, Y., Jiang, T. and Chen, J. (2018) The distribution and partitioning of trace metals (Pb, Cd, Cu, and Zn) and metalloid (As) in the Beijiang River. *Environmental Monitoring and Assessment* 190, 399.
- Li Y, Kang J-H, Lau S-L, Kayhanian M, Stenstrom MK (2008) Optimization of Settling Tank Design to Remove Particles and Metals *Journal of Environmental Engineering* 134:885-894 doi:doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2008)134:11(885)
- Li Y, Lau S-L, Kayhanian M, Stenstrom MK (2005) Particle Size Distribution in Highway Runoff *Journal of Environmental Engineering* 131:1267-1276 doi:doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:9(1267)
- Li Y, Lau S-L, Kayhanian M, Stenstrom MK (2006) Dynamic Characteristics of Particle Size Distribution in Highway Runoff: Implications for Settling Tank Design *Journal of Environmental Engineering* 132:852-861 doi:doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:8(852)
- Lienert, J., Bürki, T. and Escher, B.I. (2007) Reducing micropollutants with source control: substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine. *Water Science and Technology* 56, 87-96.
- Loring, D.H. and Rantala, R.T.T. (1992) Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* 32, 235-283.
- Lyonnaise des Eaux, C.R.B.A. (2008) Rapport annuel assainissement du délégataire, Communauté Urbaine de Bordeaux, p. 231.
- Lyonnaise des Eaux, C.R.B.A. (2010) Manuel d'auto surveillance, Système d'assainissement de Louis Fargues-Bordeaux, pp. 12-13.
- Ma, X., Zuo, H., Tian, M., Zhang, L., Meng, J., Zhou, X., Min, N., Chang, X. and Liu, Y. (2016) Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Chemosphere* 144, 264-272.
- Makepeace, D.K., Smith, D.W. and Stanley, S.J. (1995) Urban stormwater quality: Summary of contaminant data. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 25, 93-139.
- Mandal, B.K. and Suzuki, K.T. (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58, 201-235.
- Mangani, G., Berloni, A., Bellucci, F., Tatàno, F. and Maione, M. (2005) Evaluation of the pollutant content in road runoff first flush waters. *Water, Air, and Soil Pollution* 160, 213-228.
- Maniquiz-Redillas, M. and Kim, L.-H. (2014) Fractionation of heavy metals in runoff and discharge of a stormwater management system and its implications for treatment. *Journal of Environmental Sciences* 26, 1214-1222.
- Maranhão, L.A., Garrido-Pérez, M.C., Baena-Nogueras, R.M., Lara-Martín, P.A., Antón-Martín, R., DelValls, T.A. and Martín-Díaz, M.L. (2014) Are WWTPs effluents responsible for acute toxicity? Seasonal variations of sediment quality at the Bay of Cádiz (SW, Spain). *Ecotoxicology* 24, 368-380.
- Marckmann, P., Skov, L., Rossen, K. and Thomsen, H. (2008) Clinical manifestation of gadodiamide-related nephrogenic systemic fibrosis. *Clinical nephrology* 69, 161-168.
- Marcoux, E. (1997) Lead isotope systematics of the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita* 33, 45-58.
- Marks (2016) People near transit: improving accessibility and rapid transit coverage in large cities.
- Marsac, R., Davranche, M., Gruau, G. and Dia, A. (2010) Metal loading effect on rare earth element binding to humic acid: Experimental and modelling evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1749-1761.

- Martin, J.M., Høgdahl, O. and Philippot, J. (1976) Rare earth element supply to the ocean. *Journal of Geophysical Research* 81, 3119-3124.
- Martínez, L.L.G. and Poletto, C. (2014) Assessment of diffuse pollution associated with metals in urban sediments using the geoaccumulation index (Igeo). *J Soils Sediments* 14, 1251-1257.
- Marzec-Wróblewska, U., Kamiński, P., Łakota, P., Ludwikowski, G., Szymański, M., Wasilow, K., Stuczyński, T., Buciński, A. and Jerzak, L. (2015) Determination of Rare Earth Elements in Human Sperm and Association with Semen Quality. *Arch Environ Contam Toxicol* 69, 191-201.
- Masanao, S., Kunihiro, F., Kenshi, K. and Saburo, M. (2006) Determination of lead sources in urban runoff due to automotive traffic. *Journal of Japan Society on Water Environment* 29, 693-698.
- Masson, M., Blanc, G. and Schäfer, J. (2006) Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Science of The Total Environment* 370, 133-146.
- Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., Parlanti, E. and Le Coustumer, P. (2011) Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. *Science of The Total Environment* 409, 1539-1549.
- Masson, M., Schäfer, J., Blanc, G. and Pierre, A. (2007) Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France. *Science of the Total Environment* 373, 196-207.
- McKenzie, E.R., Money, J.E., Green, P.G. and Young, T.M. (2009) Metals associated with stormwater-relevant brake and tire samples. *Science of The Total Environment* 407, 5855-5860.
- McLaren, S.J. and Kim, N.D. (1995) Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water. *Environmental Pollution* 90, 67-73.
- McLennan, S.M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Reviews in Mineralogy* 21, 169-200.
- McQueen, A.D., Johnson, B.M., Rodgers, J.H. and English, W.R. (2010) Campus parking lot stormwater runoff: Physicochemical analyses and toxicity tests using *Ceriodaphnia dubia* and *Pimephales promelas*. *Chemosphere* 79, 561-569.
- Merschel, G. and Bau, M. (2015) Rare earth elements in the aragonitic shell of freshwater mussel *Corbicula fluminea* and the bioavailability of anthropogenic lanthanum, samarium and gadolinium in river water. *Science of The Total Environment* 533, 91-101.
- Météo France (2019) Données climatiques de la station de Bordeaux.
- Meybeck, M., Horowitz, A., Idlafkih, Z. and Ragu, A. (1997) Contamination of metals and microelements in Seine Flood deposits vs filtered and trapped material. *Rapport interne UMR Sisyphe*.
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C. and Thévenot, D.R. (2007) Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Science of The Total Environment* 375, 204-231.
- Meybeck, M., Pasco, A. and Ragu, A. (1994) Etablissement des flux polluants dans les rivières: pourquoi, comment et à quel prix. 4eme Rencontres de l'Agence Régionale pour l'environnement, Provence-Alpes-Côte d'Azur. Colloque scientifique sur les charges polluantes véhiculées par les fleuves et les rivières en Méditerranée.
- Migaszewski, Z.M. and Gałuszka, A. (2015) The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45, 429-471.
- Millero, F.J. (1992) Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3123-3132.
- Minami, E. (1935) Gehalte an seltenen Erden in europäischen und japanischen Tonschiefern, von E. Minami. Weidmann.

- Moatar, F., Meybeck, M., Raymond, S., Coynel, A., Ludwig, W., Mano, V., Nemery, J., Poirel, A., Etcheber, H. and Crouzet, P. (2008) Evaluation des flux de MES à partir des suivis discrets : méthodes de calcul et incertitudes. *La Houille Blanche*, 64-71.
- Moatar, F., Person, G., Meybeck, M., Coynel, A., Etcheber, H. and Crouzet, P. (2006) The influence of contrasting suspended particulate matter transport regimes on the bias and precision of flux estimates. *Science of The Total Environment* 370, 515-531.
- Mohiuddin, K.M., Zakir, H.M., Otomo, K., Sharmin, S. and Shikazono, N. (2010) Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river. *International Journal of Environmental Science & Technology* 7, 17-28.
- Möller, P., Paces, T., Dulski, P. and Morteani, G. (2002) Anthropogenic Gd in Surface Water, Drainage System, and the Water Supply of the City of Prague, Czech Republic. *Environmental Science & Technology* 36, 2387-2394.
- Montagne, A., Toga, A.W. and Zlokovic, B.V. (2016) Blood-brain barrier permeability and gadolinium: benefits and potential pitfalls in research. *JAMA neurology* 73, 13-14.
- Montini, T., Melchionna, M., Monai, M. and Fornasiero, P. (2016) Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chemical Reviews* 116, 5987-6041.
- Moores, J., Pattinson, P. and Hyde, C. (2009) Enhancing the control of contaminants from New Zealand's roads: results of a road runoff sampling programme., p. 161.
- Mosley, L.M. and Peake, B.M. (2001) Partitioning of metals (Fe, Pb, Cu, Zn) in urban run-off from the Kaikorai Valley, Dunedin, New Zealand. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* 35, 615-624.
- Mulholland, P.J. and Hill, W.R. (1997) Seasonal patterns in streamwater nutrient and dissolved organic carbon concentrations: Separating catchment flow path and in-stream effects. *Water Resources Research* 33, 1297-1306.
- Muller, G. (1969) Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2, 108-118.
- Muschack, W. (1990) Pollution of street run-off by traffic and local conditions. *Science of The Total Environment* 93, 419-431.
- Nance, W.B. and Taylor, S. (1976) Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 1539-1551.
- Nielsen, J.S. and Hruday, S.E. (1983) Metal loadings and removal at a municipal activated sludge plant. *Water Research* 17, 1041-1052.
- Nriagu, J.O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.
- Ollivier, P., Radakovitch, O. and Hamelin, B. (2011) Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology* 285, 15-31.
- Oremland, R.S., Dowdle, P.R., Hoefft, S., Sharp, J.O., Schaefer, J.K., Miller, L.G., Blum, J.S., Smith, R.L., Bloom, N.S. and Wallschlaeger, D. (2000) Bacterial dissimilatory reduction of arsenate and sulfate in meromictic Mono Lake, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3073-3084.
- Padoan, E., Ajmone-Marsan, F., Querol, X. and Amato, F. (2018) An empirical model to predict road dust emissions based on pavement and traffic characteristics. *Environmental Pollution* 237, 713-720.
- Pan, K. and Wang, W.-X. (2012) Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Science of The Total Environment* 421-422, 3-16.
- Panouillères, M., Boillot, C. and Perrodin, Y. (2007) Study of the combined effects of a peracetic acid-based disinfectant and surfactants contained in hospital effluents on *Daphnia magna*. *Ecotoxicology* 16, 327-340.
- Paulson, C. and Amy, G. (1993) Regulating metal toxicity in stormwater. *Water Environment & Technology WAETJ* 5.
- Pearson, R.G. (1963) Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical society* 85, 3533-3539.

- Percot, S. (2012) Contribution des retombées atmosphériques aux flux de polluants issus d'un petit bassin versant urbain: Cas du Pin Sec à Nantes. ÉCOLE CENTRALE DE NANTES.
- Pereto, C., Coynel, A., Lerat-Hardy, A., Gourves, P.-Y., Schäfer, J. and Baudrimont, M. (2020) *Corbicula fluminea*: A sentinel species for urban Rare Earth Element origin. *Science of The Total Environment*, 138552.
- Pérez-Alvarez, I., Islas-Flores, H., Gómez-Oliván, L.M., Barceló, D., López De Alda, M., Pérez Solsona, S., Sánchez-Aceves, L., SanJuan-Reyes, N. and Galar-Martínez, M. (2018) Determination of metals and pharmaceutical compounds released in hospital wastewater from Toluca, Mexico, and evaluation of their toxic impact. *Environmental Pollution* 240, 330-341.
- Perrat, E., Parant, M., Py, J.-S., Rosin, C. and Cossu-Leguille, C. (2017) Bioaccumulation of gadolinium in freshwater bivalves. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 12405-12415.
- Pettine, M., Mastroianni, D., Camusso, M., Guzzi, L. and Martinotti, W. (1997) Distribution of As, Cr and V species in the Po-Adriatic mixing area,(Italy). *Marine Chemistry* 58, 335-349.
- Pitt, R., Field, R., Lalor, M. and Brown, M. (1995) Urban stormwater toxic pollutants: assessment, sources, and treatability. *Water Environment Research* 67, 260-275.
- Poniedziałek, B., Rzymiski, P., Pięt, M., Niedzielski, P., Młeczek, M., Wilczak, M. and Rzymiski, P. (2017) Rare-earth elements in human colostrum milk. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 26148-26154.
- Porru, S., Placidi, D., Quarta, C., Sabbioni, E., Pietra, R. and Fortaner, S. (2001) The potencial role of rare earths in the pathogenesis of interstitial lung disease: a case report of movie projectionist as investigated by neutron activation analysis. *Journal of trace elements in medicine and biology* 14, 232-236.
- Pourmand, A., Dauphas, N. and Ireland, T.J. (2012) A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology* 291, 38-54.
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G. and Dia, A. (2007a) Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *Journal of Colloid and Interface Science* 305, 25-31.
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G. and Dia, A. (2007b) Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology* 243, 128-141.
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G. and Dia, A. (2008) New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters. *Chemical Geology* 251, 120-127.
- Prestes, E.C., Anjos, V.E.D., Sodré, F.F. and Grassi, M.T. (2006) Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17, 53-60.
- Prince, M.R., Zhang, H., Morris, M., MacGregor, J.L., Grossman, M.E., Silberzweig, J., DeLapaz, R.L., Lee, H.J., Magro, C.M. and Valeri, A.M. (2008) Incidence of nephrogenic systemic fibrosis at two large medical centers. *Radiology* 248, 807-816.
- Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J.-L., Pistre, S. and Elbaz-Poulichet, F. (2005) Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach. *Applied Geochemistry* 20, 1587-1596.
- Radakovitch, O., Roussiez, V., Ollivier, P., Ludwig, W., Grenz, C. and Probst, J.-L. (2008) Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 77, 285-295.
- Ramalho, J., Semelka, R.C., Ramalho, M., Nunes, R.H., AlObaidy, M. and Castillo, M. (2016) Gadolinium-Based Contrast Agent Accumulation and Toxicity: An Update. *American Journal of Neuroradiology* 37, 1192.
- Ranga, A., Agarwal, Y. and Garg, K.J. (2017) Gadolinium based contrast agents in current practice: risks of accumulation and toxicity in patients with normal renal function. *The Indian journal of radiology & imaging* 27, 141.

- Rauch, S. and Hemond, H.F. (2003) Sediment-Based Evidence of Platinum Concentration Changes in an Urban Lake near Boston, Massachusetts. *Environmental Science & Technology* 37, 3283-3288.
- Roeva, N. (1996) Special features of the behavior of heavy metals in various natural environments. *Journal of Analytical Chemistry* 51, 352-364.
- Rogosnitzky, M. and Branch, S. (2016) Gadolinium-based contrast agent toxicity: a review of known and proposed mechanisms. *Biometals : an international journal on the role of metal ions in biology, biochemistry, and medicine* 29, 365-376.
- Rudnick, R.L. and Gao, S. (2003) 3.01 - Composition of the Continental Crust A2 - Holland, Heinrich D, in: Turekian, K.K. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 1-64.
- Ruiz-Fernández, A.C., Hillaire-Marcel, C., Páez-Osuna, F., Ghaleb, B. and Soto-Jiménez, M. (2003) Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of the Culiacan River Estuary, Northwestern Mexico. *Applied Geochemistry* 18, 577-588.
- Sahmoun, A.E., Case, L.D., Jackson, S.A. and Schwartz, G.G. (2005) Cadmium and Prostate Cancer: A Critical Epidemiologic Analysis. *Cancer Investigation* 23, 256-263.
- Salomons, W. (1995) Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration* 52, 5-23.
- Sanders, J.G. and Windom, H.L. (1980) The uptake and reduction of arsenic species by marine algae. *Estuarine and Coastal Marine Science* 10, 555-567.
- Sansalone, J.J. and Buchberger, S.G. (1997) Partitioning and First Flush of Metals in Urban Roadway Storm Water. *Journal of Environmental Engineering* 123, 134-143.
- Schäfer, J. and Blanc, G. (2002) Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Science of The Total Environment* 298, 103-118.
- Schäfer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E. and Etcheber, H. (2002) Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Marine Chemistry* 79, 229-242.
- Schäfer, J., Norra, S., Klein, D. and Blanc, G. (2009) Mobility of trace metals associated with urban particles exposed to natural waters of various salinities from the Gironde Estuary, France. *J Soils Sediments* 9, 374-392.
- Schäfer, J. and Puchelt, H. (1998) Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *Journal of Geochemical Exploration* 64, 307-314.
- Schueler, T.R. (1987) *Controlling urban runoff: a practical manual for planning and designing urban BMPs*. Washington, D.C. : Department of Environmental Programs, Metropolitan Washington Council of Governments.
- Shelley, P.E., Driscoll, E.D. and Sartor, J.D. (1987) Probabilistic characterization of pollutant discharges from highway stormwater runoff. *Science of The Total Environment* 59, 401-410.
- Shi, G., Chen, Z., Bi, C., Li, Y., Teng, J., Wang, L. and Xu, S. (2010) Comprehensive assessment of toxic metals in urban and suburban street deposited sediments (SDSs) in the biggest metropolitan area of China. *Environmental Pollution* 158, 694-703.
- Shiller, A.M. and Mao, L. (2000) Dissolved vanadium in rivers: effects of silicate weathering. *Chemical Geology* 165, 13-22.
- Shinya, M., Funasaka, K., Katahira, K., Ishikawa, M. and Matsui, S. (2006) Lead isotope ratios in urban road runoff. *Water Science and Technology* 53, 185-191.
- Sholkovitz, E.R. (1989) Artifacts associated with the chemical leaching of sediments for rare-earth elements. *Chemical Geology* 77, 47-51.
- Sholkovitz, E.R. (1992) Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters* 114, 77-84.
- Sholkovitz, E.R. (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry* 1, 1-34.

- SISPEA (2018) Observatoire des services publics d'eau et d'assainissement - Panorama des services et leur performance en 2015.
- Smullen, J.T., Shallcross, A.L. and Cave, K.A. (1999) Updating the U.S. Nationwide urban runoff quality data base. *Water Science and Technology* 39, 9-16.
- Song, H., Shin, W.-J., Ryu, J.-S., Shin, H.S., Chung, H. and Lee, K.-S. (2017) Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea. *Chemosphere* 172, 155-165.
- Sörme, L. and Lagerkvist, R. (2002) Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Science of the Total Environment* 298, 131-145.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å. and Andréasson, K. (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.
- Strady, E., Kim, I., Radakovitch, O. and Kim, G. (2015) Rare earth element distributions and fractionation in plankton from the northwestern Mediterranean Sea. *Chemosphere* 119, 72-82.
- Takeno, N. (2005) Atlas of Eh-pH diagrams. Geological survey of Japan open file report 419, 102.
- Tanaka, K., Tani, Y., Takahashi, Y., Tanimizu, M., Suzuki, Y., Kozai, N. and Ohnuki, T. (2010) A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp. strain KR21-2. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5463-5477.
- Thévenot, D.R., Meybeck, M. and Lestel, L. (2002) Métaux lourds: des bilans en mutation; Rapport de synthèse PIREN-Seine 1998-2001. CNRS.
- Thévenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.-L., de Pontevès, C. and Meybeck, M. (2007) Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of The Total Environment* 375, 180-203.
- Trujillo-González, J.M., Torres-Mora, M.A., Keesstra, S., Brevik, E.C. and Jiménez-Ballesta, R. (2016) Heavy metal accumulation related to population density in road dust samples taken from urban sites under different land uses. *Science of The Total Environment* 553, 636-642.
- Tsakona, M., Anagnostopoulou, E. and Gidarakos, E. (2007) Hospital waste management and toxicity evaluation: a case study. *Waste management* 27, 912-920.
- Turner, D., Whitfield, M. and Dickson, A. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25 C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 855-881.
- United Nations, D.o.E.a.S.A.-P.D. (2014) World Urbanization Prospects : The 2014 Revision.
- van Vliet, M.T.H. and Zwolsman, J.J.G. (2008) Impact of summer droughts on the water quality of the Meuse river. *Journal of Hydrology* 353, 1-17.
- Vance, M.E., Kuiken, T., Vejerano, E.P., McGinnis, S.P., Hochella, M.F., Jr., Rejeski, D. and Hull, M.S. (2015) Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6, 1769-1780.
- Vega, M., Pardo, R., Barrado, E. and Debán, L. (1998) Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Research* 32, 3581-3592.
- Vergauwen, E., Vanbinst, A.-M., Brussaard, C., Janssens, P., De Clerck, D., Van Lint, M., Houtman, A.C., Michel, O., Keymolen, K. and Lefevere, B. (2018) Central nervous system gadolinium accumulation in patients undergoing periodical contrast MRI screening for hereditary tumor syndromes. *Hereditary cancer in clinical practice* 16, 2.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M. and Barceló, D. (2010) Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology* 389, 416-428.
- Viers, J., Dupré, B. and Gaillardet, J. (2009) Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of The Total Environment* 407, 853-868.

- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L. and Braun, J.-J. (1997) Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) : comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* 140, 181-206.
- Villanueva, J.D., Granger, D., Binet, G., Litrico, X., Huneau, F., Peyraube, N. and Le Coustumer, P. (2016) Labile trace metal contribution of the runoff collector to a semi-urban river. *Environ Sci Pollut Res* 23, 11298-11311.
- Vinutha, H.P., Poornima, B. and Sagar, B.M. (2018) Detection of Outliers Using Interquartile Range Technique from Intrusion Dataset, in: Satapathy, S.C., Tavares, J.M.R.S., Bhateja, V., Mohanty, J.R. (Eds.), *Information and Decision Sciences*. Springer Singapore, Singapore, pp. 511-518.
- von Uexküll, O., Skerfving, S., Doyle, R. and Braungart, M. (2005) Antimony in brake pads-a carcinogenic component? *Journal of Cleaner Production* 13, 19-31.
- Warren, P.H. and Taylor, G.J. (2014) 2.9 - The Moon, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 213-250.
- Wei, B. and Yang, L. (2010) A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal* 94, 99-107.
- Wei, C. and Morrison, G.M. (1994) Platinum analysis and speciation in urban gullypots. *Analytica chimica acta* 284, 587-592.
- Wells, W.H. and Wells, V.L. (2001) The Lanthanides, Rare Earth Elements, *Patty's Toxicology*.
- Weltje, L., Heidenreich, H., Zhu, W., Wolterbeek, H.T., Korhammer, S., de Goeij, J.J.M. and Markert, B. (2002) Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands. *Science of The Total Environment* 286, 191-214.
- Westerlund, C. and Viklander, M. (2006) Particles and associated metals in road runoff during snowmelt and rainfall. *Science of The Total Environment* 362, 143-156.
- Whiteley, J.D. and Murray, F. (2005) Autocatalyst-derived platinum, palladium and rhodium (PGE) in infiltration basin and wetland sediments receiving urban runoff. *Science of The Total Environment* 341, 199-209.
- Whitworth, K.L., Baldwin, D.S. and Kerr, J.L. (2012) Drought, floods and water quality: Drivers of a severe hypoxic blackwater event in a major river system (the southern Murray–Darling Basin, Australia). *Journal of Hydrology* 450-451, 190-198.
- Wilson, D. (2006) Highway 520 Bridge StormWater Runoff Study. King County Water and Land Resources Division, Department of Natural Resources and Parks, pp. 1 - 66.
- Wiseman, C.L.S., Hassan Pour, Z. and Zereini, F. (2016) Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. *Chemosphere* 145, 61-67.
- Xu, Z. and Han, G. (2009) Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China. *Applied Geochemistry* 24, 1803-1816.
- Yamamoto, Y., Takahashi, Y. and Shimizu, H. (2010) Systematic change in relative stabilities of REE-humic complexes at various metal loading levels. *Geochemical Journal* 44, 39-63.
- Yeghicheyan, D., Aubert, D., Bouhnik-Le Coz, M., Chmeleff, J. and et al. (2017) A new compilation of element concentrations in the natural river water standard SLRS-6 (NRC-CNRC), Goldschmidt Conference 2017, Paris, France.
- Yousef, Y.A., Wanielista, M.P., Hvitved-Jacobsen, T. and Harper, H.H. (1984) Fate of heavy metals in stormwater runoff from highway bridges. *Science of The Total Environment* 33, 233-244.
- Yu, A.H. and Zhao, C. (2012) Evaluation on the highway asphalt pavement runoff with the gray correlation model. *Procedia Environmental Sciences* 13, 1827-1835.
- Zhu, W., Xu, S., Zhang, H., SHAO, P., WU, D., YANG, W. and FENG, J. (1996) Investigation on the intelligence quotient of children in the areas with high REE background (I)--REE bioeffects in the REE-high areas of southern Jiangxi Province. *Chinese science bulletin* 41, 1977-1981.
- Zhuang, M., Zhao, J., Li, S., Liu, D., Wang, K., Xiao, P., Yu, L., Jiang, Y., Song, J., Zhou, J., Wang, L. and Chu, Z. (2017) Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China. *Chemosphere* 168, 578-582.

Productions scientifiques

Articles :

Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Schäfer, J., Marache, A., Pereto, C., Bossy, C., Capdeville, M.-J. and Granger, D. (2021) - *Impacts of highway runoff on metal contamination including Rare Earth Elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France)*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology.

Pereto, C., Coynel, A., Lerat-Hardy, A., Gourves, P.-Y., Schäfer, J. and Baudrimont, M. (2020) – *Corbicula fluminea: A sentinel species for urban Rare Earth Element origin*. Science of The Total Environment, 138552.

Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Dutruch, L., Pereto, C., Bossy, C., Gil-Diaz, T., Capdeville, M.-J., Blanc, G. and 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.

Gil-Díaz, T., Schäfer, J., Dutruch, L., Bossy, C., Pougnet, F., Abdou, M., Lerat-Hardy, A., Pereto, C., Derriennic, H., Briant, N., Sireau, T., Knoery, J. and Blanc, G. (2019) – *Tellurium behaviour in a major European fluvial–estuarine system (Gironde, France): fluxes, solid/liquid partitioning and bioaccumulation in wild oysters*. Environmental Chemistry 16, 229-242.

Abdou, M., Dutruch, L., Schäfer, J., Zaldibar, B., Medrano, R., Izagirre, U., Gil-Díaz, T., Bossy, C., Catrouillet, C., Hu, R., Coynel, A., Lerat, A., Cobelo-García, A., Blanc, G. and Soto, M. (2018) – *Tracing platinum accumulation kinetics in oyster *Crassostrea gigas*, a sentinel species in coastal marine environments*. Science of The Total Environment 615, 652-663.

Rapports :

Coynel A., Pougnet F., Bossy C., Dutruch L., Le Roux E., Lerat A., Blanc G. et Schäfer J. (2019) – *Fiche synthétique sur la contamination en Cd en 2016-2018 dans le système Riou-Mort-Lot-Garonne et évolution des flux de cadmium de 1999-2018*. Rapport contrat AEAG, 24 p.

Coynel A., Lerat A., Capdeville MJ., Granger D. (2016) – *Recherche de substances et caractérisation de l'impact de substances inorganique*. Rapport pour l'AFB – AEAG – Suez « Innovation et changements de pratiques : micropolluants des eaux urbaines », 50p.

Coynel A., Blanc G., Schäfer J., Dutruch L., Bossy C., Lerat A., Gorse L., Pougnet F., Kessaci K., Abdou M., Gil-Diaz T. et Mikolaczyk M. (2016) – *Fiche synthétique sur la contamination en Cd en 2014-2015 dans le système Riou-Mort-Lot-Garonne et évolution des flux de cadmium de 1999-2015*. Rapport contrat AEAG, 18 p.

Communications Orales :

Lerat A., Coynel A., Dutruch L., Pereto C., Capdeville MJ., Blanc G. et Schäfer J. (2018) – *Assessment and fluxes of Rare Earth Elements in the Garonne River (SW France, 2003-2017): increasing Gd anomaly?* 28th Goldschmidt, 12-17 August, Boston (USA). Oral.

Abdou M., Schäfer J., Dutruch L., Bossy C., Medrano R., Izagirre U., Zaldibar B., Catrouillet C., Hu R., Coynel A., Gil-Diaz T., Lerat A., Blanc G. et Soto M. (2017) – *Platinum bioaccumulation kinetics in marine bivalve (oyster *Crassostrea gigas*) – a potential sentinel species for TCEs.* 27th Goldschmidt, 13-18 August, Paris (France). Oral.

Posters :

Lerat-Hardy A., Coynel A., Dutruch L., Pereto C., Capdeville M-J., Blanc G. et Schäfer J. (2019) – *Assessment and fluxes of Rare Earth Elements in the Garonne River (W France, 2003-2017): increasing Gd anomaly?* 7th Conference Eau et Santé, 7-8 November, Lyon (France). Poster.

Pereto C., Lerat A., Coynel A., Bossy C., Abdou M., Schäfer J., Granger D. et Capdeville MJ. (2018) – *Impacts of highway run-off on trace metal contamination in a small urban watershed: a case study of Bordeaux Metropole (SW France).* 28th Goldschmidt, 12-17 August, Boston (USA). Poster.

Pereto C., Gourves PY., Lerat A., Baudrimont M., Dutruch L., Granger D., Schäfer J. et Coynel A. (2018) – *Evaluation géochimique des teneurs en Terres Rares dans les eaux d'une rivière urbaine bordelaise et bioaccumulation de Gadolinium anthropique chez un bivalve d'eau douce (*Corbicula fluminea*).* 14th ECOBIM, 22-23 May, Bordeaux. Poster.

Lerat A., Coynel A., Capdeville MJ., Granger D., Blanc G., Schäfer J., Bossy C., Dutruch L. et Chambolle M. (2017) – *Assessment of Rare Earth Elements anomalies in an urban area: study case of Bordeaux, France.* 27th Goldschmidt, 13-18 August, Paris (France). Poster.

Lerat A., Coynel A., Capdeville MJ., Granger D., Blanc G., Bossy C., Dutruch L. et Schäfer J. (2017) – *Projet REGARD, Mise en œuvre d'une stratégie intégrée de lutte contre les micropolluants dans les eaux urbaines de Bordeaux Métropole : cas des métaux.* Journées d'échanges scientifiques de l'UMR 5805 EPOC CNRS, 3-4 May 2017, Arcachon. Poster

Lerat A., Coynel A., Yam R.S.W., Chang F-J., Legeay A., Baudrimont M., Feurtet-Mazel A., Gorse L., Dutruch L., Bossy C., Blanc G., Vachaud G. (2016) – *Assessment of anthropogenic trace metals and Rare Earth Elements in a subtropical urban area (the Danshui system, Taiwan).* 18th International Conference on Heavy Metals in The Environment, 12-15 September 2016, Ghent (Belgium). Poster.

Lerat A., Coynel A., Yam R.S.W., Chang F.-J., Legeay A., Baudrimont M., Feurtet-Mazel A., Gorse L., Dutruch L., Bossy C., Blanc G., Vachaud G. (2016) – *Deciphering anthropogenic trace metal sources and physico-chemical processes affecting the urban area of Taipei on the Danshui system (NE Taiwan)*. 32nd International Conference on Environmental Geochemistry and Health (SEGH), 4-8 July 2016, Brussels (Belgium). Poster.

Lerat A., Coynel A., Yam R.S.W., Gorse L., Legeay A., Baudrimont M., Feurtet-Mazel A., Chang F.-J., Vachaud G. (2015) – *Impacts of anthropogenic pressure on metal contamination in the Danshui fluvial-estuarine system from the urban agglomeration of Taipei (NE Taiwan)*. 13th International Estuarine Biogeochemistry Symposium, 7-10 June 2015, Bordeaux. Poster.

Lerat A., Gardes T., Sabine M., Asselot R., Canredon A., Maury J., Morena P. et Deuet A. (2015) – *Etude hydrodynamique, bathymétrique et géochimique de l'estuaire central de la Gironde*. 3ème Colloque de la Flotte Océanographique Côtière, 11-12 Juin 2015, Bordeaux, Poster.

Gardes T., Lerat A., Sabine M., Abdou M., Maury J., Jaillet A., Humbert S. et Deuet A. (2015) – *Etude de la faune des herbiers et de la répartition spatiale du zooplancton dans le Bassin d'Arcachon*. 3ème Colloque de la Flotte Océanographique Côtière, 11-12 Juin 2015, Bordeaux, Poster.

Annexes

Annexe 1 : Tableaux des données de la thèse

Annexe 1 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour le site MN Jal 7.

Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mn	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
11/02/2016	1.480	0.636	0.574	0.557	1.020	4.248	0.655	40.909	0.158	0.001	0.019	0.011	0.164	22.564	0.296	0.061	0.069	277.700	279.100
14/03/2016	1.098	0.568	0.089	1.085	1.204	8.376	0.682	72.429	0.098	0.004	0.033	0.013	0.164	43.476	1.473	0.059	0.120	157.500	219.100
23/03/2016	1.053	0.547	0.267	1.014	0.717	5.383	0.768	89.024	0.134	0.003	0.027	0.009	0.158	46.625	0.165	0.058	0.177	101.900	197.300
05/04/2016	1.272	0.447	0.759	1.417	0.800	3.179	0.650	71.981	0.248	0.001	0.025	0.007	0.142	30.802	0.109	0.030	0.125	83.300	169.800
15/04/2016	1.029	0.542	0.087	0.869	0.922	4.057	0.740	93.495	0.166	0.002	0.024	0.007	0.240	41.195	0.090	0.037	0.163	55.620	151.100
26/04/2016	0.925	0.504	0.184	0.855	0.750	3.986	0.743	107.306	0.146	0.003	0.021	0.008	0.141	44.240	0.049	0.035	0.192	51.630	151.000
04/05/2016	1.250	0.295	0.158	1.327	0.718	2.889	0.804	83.496	0.166	0.001	0.014	0.004	0.103	28.517	0.108	0.019	0.142	58.770	201.800
17/05/2016	1.262	0.298	0.468	1.443	0.848	3.008	0.845	90.267	0.295	0.001	0.015	0.005	0.101	28.353	0.105	0.017	0.159	61.840	212.000
27/05/2016	1.274	0.251	0.144	1.357	0.834	2.096	0.830	85.521	0.261	0.001	0.013	0.004	0.134	27.374	0.118	0.016	0.127	55.040	200.900
06/06/2016	1.399	0.255	0.227	1.403	0.734	3.135	1.034	92.931	0.174	0.001	0.012	0.004	0.108	26.808	0.094	0.015	0.162	127.200	190.700
06/09/2016	0.766	0.466	0.130	0.625	0.951	1.556	0.644	123.000	0.224	0.001	0.012	0.014	0.121	23.956	0.081	0.008	0.181	24.890	43.160
07/09/2016	0.833	0.480	0.172	0.440	0.435	2.588	0.615	120.330	0.199	0.001	0.007	0.007	0.082	23.604	0.031	0.012	0.175	27.330	55.580
05/11/2016	0.815	0.629	0.214	1.714	0.838	2.900	0.497	136.178	0.511	0.001	0.010	0.010	0.189	22.685	0.063	0.005	0.192	16.380	73.480
13/04/2017	0.777	0.396	0.178	1.200	0.543	2.138	0.581	109.612	0.176	0.001	0.006	0.005	0.079	27.082	0.045	0.025	0.151	28.550	98.350
12/10/2017	0.727	0.404	0.220	2.188	0.854	3.442	0.664	121.847	0.174	0.001	0.007	0.026	0.074	23.985	0.056	0.005	0.157	16.210	83.235
15/11/2017	0.585	0.421	0.231	2.264	0.874	8.968	0.600	125.800	0.176	0.001	0.006	0.007	0.087	20.170	0.043	0.008	0.173	14.644	70.029

Date	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Hb	Er	Tm	Yb	Lu
11/02/2016	0.428	0.916	0.124	0.457	0.095	0.023	0.083	0.011	0.075	0.017	0.051	0.007	0.058	0.008
14/03/2016	0.219	0.386	0.065	0.246	0.069	0.043	0.046	0.007	0.043	0.010	0.032	0.005	0.006	0.006
23/03/2016	0.170	0.357	0.052	0.207	0.045	0.010	0.040	0.006	0.037	0.009	0.029	0.005	0.030	0.006
15/04/2016	0.170	0.265	0.050	0.209	0.063	0.010	0.048	0.006	0.039	0.009	0.029	0.005	0.035	0.006
26/04/2016	0.126	0.196	0.036	0.135	0.043	0.028	0.028	0.004	0.026	0.006	0.020	0.003	0.004	0.004
04/05/2016	0.130	0.278	0.038	0.157	0.052	0.008	0.033	0.004	0.029	0.007	0.022	0.003	0.027	0.005
17/05/2016	0.127	0.220	0.038	0.174	0.085	0.008	0.039	0.004	0.029	0.007	0.022	0.003	0.025	0.004
06/06/2016	0.105	0.198	0.030	0.117	0.058	0.007	0.027	0.004	0.022	0.005	0.016	0.003	0.003	0.003
06/09/2016	0.021	0.038	0.007	0.028	0.009	0.001	0.028	0.001	0.007	0.002	0.007	0.001	0.009	0.002
07/09/2016	0.023	0.043	0.007	0.029	0.015	0.001	0.021	0.001	0.008	0.002	0.006	0.001	0.008	0.001
05/11/2016	0.020	0.042	0.007	0.032	0.017	0.002	0.017	0.001	0.009	0.002	0.008	0.001	0.010	0.002
13/04/2017	0.035	0.068	0.011	0.048	0.024	0.002	0.022	0.002	0.011	0.003	0.009	0.001	0.011	0.002
12/10/2017	0.020	0.038	0.006	0.027	0.009	0.002	0.021	0.001	0.008	0.002	0.007	0.001	0.009	0.002
15/11/2017	0.016	0.032	0.005	0.022	0.010	0.001	0.025	0.001	0.007	0.002	0.007	0.001	0.009	0.002

Annexe 2 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour le site MN Jal 9.

Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
11/02/2016	1.415	0.662	0.536	0.531	0.990	3.672	0.676	41.487	0.234	0.001	0.015	0.010	0.169	21.777	0.284	0.061	0.074	255.500	277.100
14/03/2016	1.181	0.614	0.119	1.083	1.199	9.396	0.741	87.435	0.150	0.004	0.031	0.012	0.186	45.770	0.218	0.064	0.190	143.400	222.400
06/06/2016	1.469	0.256	0.314	1.552	0.879	10.102	1.064	99.560	0.395	0.001	0.013	0.004	0.116	27.207	0.111	0.014	0.191	56.040	209.500
06/09/2016	0.747	0.448	0.145	0.731	0.583	0.817	0.632	125.433	0.215	0.002	0.006	0.008	0.093	24.647	0.025	0.005	0.205	22.530	31.430
07/09/2016	0.829	0.286	0.180	0.495	0.474	0.697	0.399	129.094	0.199	0.005	0.008	0.007	0.084	26.239	0.037	0.009	0.201	19.870	70.590
05/11/2016	0.831	0.594	0.232	1.723	0.838	1.460	0.528	132.933	0.394	0.001	0.130	0.007	0.077	23.088	0.044	0.007	0.219	14.610	77.470
13/04/2017	0.714	0.392	0.191	1.340	0.617	2.086	0.574	114.405	0.213	0.001	0.007	0.005	0.083	26.728	0.044	0.041	0.209	22.410	83.790
12/10/2017	0.834	0.433	0.379	5.453	1.391	6.050	0.775	145.204	0.994	0.002	0.009	0.014	0.116	27.403	0.055	0.003	0.241	15.954	64.985
15/11/2017	0.689	0.616	0.244	2.539	1.081	4.782	0.669	129.219	0.227	0.001	0.008	0.023	0.138	21.091	0.063	0.004	0.189	25.155	81.689

Date	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
11/02/2016	0.388	0.832	0.111	0.412	0.089	0.019	0.075	0.011	0.068	0.015	0.047	0.007	0.049	0.008
14/03/2016	0.252	0.413	0.075	0.279	0.068		0.050	0.007	0.048	0.011	0.035	0.006		0.007
06/06/2016	0.111	0.213	0.030	0.120	0.058		0.028	0.003	0.023	0.005	0.016	0.003		0.003
06/09/2016	0.016	0.029	0.005	0.022	0.017	0.001	0.027	0.001	0.009	0.002	0.006	0.001	0.008	0.002
07/09/2016	0.024	0.046	0.007	0.029	0.013		0.023	0.001	0.007	0.002	0.006	0.001	0.008	0.002
05/11/2016	0.024	0.047	0.007	0.032	0.017	0.002	0.018	0.001	0.009	0.002	0.008	0.001	0.011	0.002
13/04/2017	0.027	0.054	0.008	0.033	0.011		0.022	0.001	0.009	0.002	0.008	0.001	0.012	0.002
12/10/2017	0.014	0.027	0.004	0.018	0.008	0.001	0.068	0.001	0.006	0.002	0.007	0.001	0.011	0.002
15/11/2017	0.017	0.034	0.005	0.022	0.010	0.001	0.029	0.001	0.007	0.002	0.006	0.001	0.009	0.002

Annexe 3 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour le site MN Jal 11.

Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
11/02/2016	1.374	0.636	0.498	0.573	1.270	4.878	0.695	43.902	0.982	0.004	0.017	0.012	0.178	20.681	0.295	0.057	0.083	261.200	283.000
14/03/2016	1.184	0.622	0.108	1.160	1.243	8.771	0.739	90.443	0.175	0.002	0.030	0.014	0.186	44.115	0.218	0.057	0.186	137.500	210.200
23/03/2016	1.027	0.549	0.186	1.201	1.398	5.058	0.816	102.476	0.301	0.005	0.028	0.014	0.186	43.281	0.139	0.045	0.220	82.070	168.200
05/04/2016	1.291	0.436	0.693	1.764	1.170	3.535	0.693	78.355	0.299	0.001	0.029	0.000	0.161	28.677	0.131	0.027	0.157	73.500	182.800
15/04/2016	0.957	0.516	0.138	1.206	1.612	6.999	0.800	107.869	0.242	0.004	0.024	0.011	0.275	39.481	0.135	0.028	0.198	39.580	108.000
26/04/2016	0.955	0.499	0.120	1.170	1.546	6.831	0.797	119.146	0.208	0.002	0.019	0.013	0.159	38.682	2.518	0.025	0.226	36.110	114.900
04/05/2016	1.295	0.312	0.175	1.849	1.278	4.658	0.853	96.614	0.263	0.001	0.016	0.009	0.124	27.401	0.172	0.014	0.169	38.170	137.300
17/05/2016	1.373	0.288	0.348	1.581	1.359	2.052	0.904	95.909	0.347	0.001	0.012	0.011	0.124	25.000	0.097	0.011	0.176	50.560	187.200
27/05/2016	1.203	0.233	0.163	1.873	1.938	1.270	0.876	92.070	0.369	0.001	0.022	0.007	0.169	24.746	0.037	0.009	0.066	20.910	39.020
06/06/2016	1.561	0.257	0.255	2.077	1.868	4.011	1.059	101.000	0.455	0.001	0.013	0.019	0.144	22.555	0.076	0.010	0.179	30.330	134.800
06/09/2016	0.926	0.450	0.187	1.954	1.928	3.394	0.806	149.712	0.474	0.006	0.014	0.037	0.129	20.170	0.022	0.005	0.208	8.480	42.770
07/09/2016	1.036	0.559	0.284	1.601	1.429	1.972	0.783	153.875	0.497	0.002	0.009	0.035	0.115	21.392	0.037	0.008	0.181	15.590	69.740
13/04/2017	0.923	0.381	0.384	2.602	1.855	4.561	0.739	150.124	0.489	0.001	0.008	0.023	0.113	24.490	0.038	0.023	0.163	20.060	113.400
12/10/2017	1.144	0.554	1.083	7.427	5.677	27.505	1.353	165.750	2.930	0.014	0.022	0.109	0.193	11.070	0.073	0.005	0.114	22.480	199.506
15/11/2017	0.849	1.342	0.512	4.062	3.431	6.561	0.878	141.388	1.339	0.007	0.011	0.053	0.159	14.931	0.055	0.005	0.189	15.873	122.353

Date	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
11/02/2016	0.401	0.864	0.119	0.430	0.092	0.022	0.084	0.011	0.072	0.016	0.050	0.007	0.051	0.008
14/03/2016	0.238	0.396	0.070	0.264	0.069	0.069	0.049	0.007	0.046	0.011	0.034	0.005	0.006	0.006
23/03/2016	0.191	0.390	0.057	0.238	0.063	0.012	0.082	0.006	0.042	0.010	0.031	0.005	0.036	0.006
05/04/2016	0.146	0.314	0.044	0.185	0.042	0.009	0.044	0.005	0.033	0.008	0.026	0.004	0.027	0.005
15/04/2016	0.116	0.168	0.040	0.145	0.049	0.008	0.054	0.006	0.028	0.008	0.024	0.005	0.030	0.007
26/04/2016	0.079	0.116	0.024	0.089	0.031	0.006	0.105	0.003	0.019	0.005	0.015	0.003	0.004	0.004
04/05/2016	0.088	0.158	0.029	0.113	0.038	0.006	0.059	0.004	0.022	0.006	0.018	0.003	0.023	0.004
17/05/2016	0.102	0.215	0.036	0.125	0.044	0.008	0.029	0.005	0.025	0.007	0.020	0.004	0.024	0.005
06/06/2016	0.066	0.119	0.018	0.085	0.040	0.027	0.027	0.002	0.017	0.004	0.012	0.002	0.003	0.003
06/09/2016	0.010	0.019	0.003	0.015	0.006	0.072	0.072	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	0.008	0.002
07/09/2016	0.014	0.026	0.004	0.016	0.006	0.110	0.110	0.001	0.005	0.001	0.004	0.001	0.007	0.001
13/04/2017	0.024	0.045	0.008	0.028	0.014	0.162	0.162	0.001	0.007	0.002	0.007	0.001	0.009	0.002
12/10/2017	0.016	0.031	0.004	0.019	0.008	0.001	0.443	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	0.008	0.002
15/11/2017	0.013	0.027	0.004	0.017	0.008	0.001	0.201	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	0.008	0.002

Annexe 4 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour le site MN Jal 13.

Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
11/02/2016	1,263	0,565	0,347	0,538	1,398	6,281	0,745	43,087	0,444	0,002	0,015	0,014	0,191	17,751	0,292	0,048	0,087	164,800	235,300
14/03/2016	1,176	0,554	0,103	1,237	1,298	8,121	0,758	88,594	0,192	0,003	0,027	0,019	0,185	42,832	0,567	0,052	0,187	124,300	210,300
23/03/2016	1,072	0,503	0,166	1,078	1,132	5,284	0,783	98,180	0,250	0,004	0,022	0,016	0,177	41,764	0,150	0,039	0,246	176,400	184,400
05/04/2016	1,388	0,412	0,673	1,897	1,380	4,863	0,745	80,617	0,312	0,001	0,024	0,011	0,167	37,301	0,153	0,024	0,175	70,990	206,900
15/04/2016	0,999	0,492	0,121	0,928	1,676	6,600	0,742	100,255	0,252	0,002	0,030	0,010	0,259	35,751	0,079	0,025	0,215	211,600	114,200
26/04/2016	1,062	0,547	0,111	0,966	1,285	3,851	0,851	121,156	0,210	0,003	0,020	0,009	0,166	41,000	0,091	0,027	0,300	76,110	116,300
04/05/2016	1,338	0,302	0,196	1,834	1,500	3,693	0,872	94,506	0,330	0,001	0,017	0,011	0,128	25,756	0,081	0,012	0,211	34,620	123,200
17/05/2016	1,416	0,264	0,424	1,702	1,216	2,515	0,943	97,387	0,265	0,001	0,012	0,008	0,124	25,064	0,129	0,012	0,236	54,770	182,400
27/05/2016	1,432	0,283	0,181	1,887	2,160	4,481	0,993	114,256	0,423	0,001	0,020	0,011	0,198	24,605	0,108	0,011	0,165	27,040	101,100
06/06/2016	1,529	0,217	0,247	1,850	1,637	6,371	1,091	99,984	0,320	0,001	0,016	0,007	0,140	24,194	0,116	0,009	0,259	35,780	127,800
06/09/2016	1,203	0,449	0,185	1,477	2,255	5,975	0,953	147,180	0,502	0,003	0,033	0,026	0,151	21,811	0,030	0,006	0,257	7,933	21,530
07/09/2016	1,349	0,412	0,218	1,577	1,885	2,085	1,027	148,903	0,421	0,001	0,008	0,025	0,134	20,181	0,045	0,011	0,171	14,180	64,690
05/11/2016	1,135	0,547	0,275	2,400	2,166	6,329	0,732	144,152	0,487	0,001	0,026	0,019	0,118	20,019	0,043	0,005	0,322	4,804	42,890
13/04/2017	1,050	0,351	0,205	2,257	2,066	4,021	0,799	141,055	1,099	0,001	0,009	0,021	0,119	24,166	0,085	0,017	0,217	15,500	71,320
12/10/2017	1,605	0,411	0,516	5,376	3,192	10,574	1,216	165,266	0,756	0,002	0,013	0,020	0,199	25,518	0,091	0,003	0,157	9,252	61,477
15/11/2017	1,051	0,932	0,378	3,880	2,557	12,958	0,894	152,630	0,883	0,002	0,012	0,020	0,223	21,701	0,061	0,009	0,249	10,048	52,812

Date	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
11/02/2016	0,274	0,586	0,084	0,317	0,066	0,016	0,074	0,009	0,054	0,012	0,038	0,006	0,042	0,006
14/03/2016	0,172	0,277	0,051	0,197	0,059	0,010	0,039	0,005	0,035	0,008	0,026	0,004	0,034	0,005
23/03/2016	0,154	0,300	0,046	0,192	0,052	0,010	0,074	0,005	0,035	0,009	0,027	0,004	0,027	0,005
05/04/2016	0,128	0,278	0,038	0,162	0,038	0,008	0,050	0,004	0,030	0,007	0,023	0,004	0,027	0,005
15/04/2016	0,095	0,160	0,029	0,122	0,047	0,006	0,039	0,003	0,022	0,005	0,018	0,003	0,022	0,004
26/04/2016	0,077	0,116	0,023	0,089	0,032	0,003	0,042	0,003	0,019	0,004	0,014	0,003	0,022	0,003
04/05/2016	0,100	0,215	0,030	0,122	0,040	0,006	0,028	0,004	0,024	0,005	0,018	0,003	0,023	0,004
17/05/2016	0,088	0,135	0,028	0,130	0,091	0,006	0,093	0,003	0,025	0,006	0,020	0,003	0,026	0,005
27/05/2016	0,068	0,131	0,019	0,088	0,058	0,016	0,025	0,002	0,016	0,004	0,012	0,002	0,026	0,003
06/06/2016	0,016	0,024	0,005	0,027	0,018	0,001	0,055	0,001	0,009	0,003	0,011	0,002	0,018	0,004
06/09/2016	0,017	0,029	0,005	0,021	0,014	0,001	0,093	0,001	0,006	0,001	0,005	0,001	0,007	0,001
05/11/2016	0,033	0,041	0,010	0,072	0,018	0,003	0,135	0,002	0,013	0,003	0,012	0,002	0,017	0,004
13/04/2017	0,023	0,043	0,007	0,026	0,008	0,001	0,094	0,001	0,007	0,002	0,007	0,001	0,009	0,002
12/10/2017	0,023	0,039	0,009	0,030	0,011	0,002	0,301	0,002	0,008	0,003	0,008	0,001	0,012	0,003
15/11/2017	0,026	0,048	0,011	0,042	0,015	0,003	0,235	0,002	0,014	0,004	0,016	0,003	0,028	0,006

Annexe 5 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) pour le site MN Jal 15.

Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sh	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
11/02/2016	1.190	0.581	0.312	0.551	1.593	6.436	0.720	42.366	0.465	0.002	0.014	0.012	0.219	17.365	0.275	0.046	0.101	140.300	214.200
14/03/2016	1.186	0.549	0.114	1.149	1.426	11.097	0.773	91.475	0.209	0.004	0.030	0.015	0.190	43.366	0.240	0.056	0.230	127.800	226.500
23/03/2016	1.084	0.502	0.164	1.988	1.158	23.708	0.796	98.205	0.245	0.004	0.026	0.013	0.179	41.745	0.139	0.034	0.248	84.100	183.300
05/04/2016	1.359	0.403	0.703	1.988	1.476	6.125	0.743	83.049	0.231	0.001	0.053	0.010	0.207	28.634	0.136	0.023	0.340	67.440	187.400
15/04/2016	0.991	0.499	0.098	0.987	2.423	8.250	0.786	103.682	0.262	0.002	0.030	0.011	0.272	37.176	0.507	0.026	0.221	31.920	106.700
26/04/2016	1.057	0.535	0.126	1.325	1.795	7.832	0.848	126.147	0.256	0.002	0.023	0.013	0.175	44.271	0.365	0.024	0.292	30.000	87.790
04/05/2016	1.332	0.274	0.200	1.830	1.545	4.349	0.905	94.545	0.239	0.001	0.017	0.010	0.138	25.801	0.111	0.012	0.220	35.360	114.600
17/05/2016	1.436	0.236	0.491	1.867	1.561	5.709	0.920	98.743	0.242	0.001	0.013	0.006	0.142	25.801	0.103	0.010	0.297	48.830	165.100
27/05/2016	1.361	0.217	0.177	1.878	1.900	6.589	0.986	117.535	0.282	0.001	0.018	0.008	0.174	24.976	0.080	0.008	0.187	21.680	85.190
06/06/2016	1.513	0.225	0.221	1.943	1.755	5.250	1.095	102.408	0.338	0.001	0.021	0.008	0.216	24.227	0.085	0.006	0.308	63.590	97.020
05/07/2016	1.158	0.200	0.301	1.101	1.862	3.656	0.959	108.632	0.326	0.005	0.012	0.013	0.154	22.125	0.074	0.006	0.324	12.629	
19/08/2016	1.115	0.216	0.342	1.466	2.636	4.875	0.923	128.671	0.525	0.006	0.010	0.029	0.150	24.632	0.083	0.007	0.265	11.718	
05/09/2016	1.203	0.313	0.271	1.289	2.249	5.977	0.840	137.400	0.488	0.005	0.010	0.025	0.151	21.995	0.065	0.007	0.252	7.219	
06/09/2016	1.203	0.449	0.185	1.477	2.255	5.975	0.953	147.180	0.502	0.003	0.033	0.026	0.151	21.995	0.065	0.007	0.252	7.219	
07/09/2016	1.375	0.421	0.254	1.731	2.486	5.673	0.997	156.041	0.464	0.002	0.010	0.025	0.146	23.062	0.051	0.008	0.228	12.150	21.530
06/10/2016	1.022	0.300	0.284	1.367	2.523	4.890	0.934	139.640	0.526	0.007	0.011	0.024	0.163	20.507	0.049	0.016	0.174	7.548	49.720
26/10/2016	0.947	0.569	0.300	1.413	3.167	6.867	0.812	145.857	0.940	0.005	0.016	0.024	0.162	22.546	0.051	0.024	0.194	8.230	
05/11/2016	1.135	0.547	0.275	2.400	2.166	6.329	0.732	144.152	0.487	0.001	0.026	0.019	0.118	20.019	0.043	0.005	0.322	4.804	42.890
17/11/2016	0.837	0.620	0.268	1.558	3.150	8.570	0.781	141.842	0.806	0.009	0.016	0.030	0.139	21.785	0.063	0.011	0.310	6.017	
28/11/2016	0.804	0.737	0.224	1.242	2.555	13.101	0.763	138.034	0.398	0.005	0.013	0.022	0.157	20.866	0.087	0.009	0.180	7.522	
13/12/2016	0.816	0.632	0.240	1.242	3.025	6.599	0.737	148.948	0.442	0.008	0.014	0.028	0.134	19.557	0.069	0.031	0.270	5.495	
09/01/2017	0.749	1.728	0.243	1.301	3.291	9.369	0.726	144.193	0.528	0.007	0.018	0.052	0.129	19.423	0.086	0.016	0.228	2.934	
13/02/2017	0.920	0.370	0.285	0.836	1.603	5.013	0.682	113.012	0.360	0.004	0.012	0.020	0.129	21.861	0.065	0.028	0.372	12.068	
01/03/2017	0.914	0.366	0.298	0.906	2.386	11.589	0.719	110.593	0.647	0.004	0.037	0.013	0.291	20.888	0.160	0.008	0.324	13.393	
22/03/2017	0.999	0.382	0.271	1.075	2.235	8.473	0.725	107.394	0.470	0.004	0.015	0.020	0.209	28.409	0.088	0.013	0.191	20.008	
13/04/2017	1.084	0.352	0.233	2.350	2.488	4.995	0.836	149.160	1.136	0.001	0.010	0.020	0.126	24.996	0.100	0.016	0.235	15.360	70.740
24/05/2017	0.976	1.239	0.270	2.752	2.705	10.522	1.169	150.554	0.637	0.007	0.012	0.028	0.171	26.123	0.100	0.005	0.138	8.019	
20/06/2017	1.202	0.908	0.318	2.568	2.956	25.274	1.354	158.070	0.827	0.014	0.012	0.030	0.189	23.383	0.103	0.005	0.351	6.683	
21/08/2017	1.222	0.767	0.350	2.524	2.079	10.328	1.007	144.191	0.655	0.006	0.007	0.045	0.206	28.994	0.069	0.005	0.279	5.711	
12/09/2017	1.324	0.728	0.361	2.718	4.799	27.505	1.100	134.190	0.975	0.023	0.018	0.043	0.495	25.447	0.237	0.005	0.406	23.031	
09/10/2017	1.053	1.069	0.449	4.058	3.533	22.240	1.237	177.577	1.622	0.009	0.014	0.058	0.217	31.492	0.079	0.005	0.204	8.748	
12/10/2017	1.605	0.411	0.516	5.376	3.192	10.574	1.216	165.266	0.566	0.002	0.013	0.020	0.199	25.518	0.091	0.003	0.157	9.252	61.477
03/11/2017	0.901	1.132	0.289	2.420	1.952	10.910	0.914	156.144	0.756	0.006	0.009	0.042	0.136	18.646	0.491	0.005	0.527	4.987	
15/11/2017	1.051	0.932	0.378	3.880	2.557	12.958	0.894	152.630	0.883	0.002	0.012	0.020	0.223	21.701	0.061	0.009	0.249	10.048	52.812

Annexes

Annexe 6 : Concentrations totales en ETM (µg.L⁻¹) pour les sites MN Jal 7, MN Jal 9 et MN Jal 11.

Site	Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
MN Jal 7	11/02/2016	1,480	2,719	1,226	1,435	3,229	17,975	0,861	116,918	0,224	0,070	0,099	0,118	0,238	37,405	2,178	0,061	0,169	1625,000	1559,000
MN Jal 7	05/04/2016	1,652	0,810	0,882	1,425	1,053	4,334	0,713	75,674	0,248	0,002	0,036	0,025	0,142	30,813	0,719	0,137	0,144	320,300	725,100
MN Jal 7	15/04/2016	1,390	0,542	0,620	1,306	1,094	5,510	0,906	93,495	0,166	0,002	0,031	0,014	0,240	41,195	0,421	0,037	0,163	215,800	612,500
MN Jal 7	26/04/2016	1,372	0,504	0,855	1,308	0,919	6,657	0,880	107,906	0,146	0,003	0,028	0,010	0,141	44,240	0,849	0,035	0,192	221,500	654,900
MN Jal 7	04/05/2016	1,341	0,381	0,599	1,327	0,919	3,537	0,874	84,925	0,166	0,003	0,026	0,010	0,103	31,331	0,240	0,028	0,164	191,700	633,900
MN Jal 7	17/05/2016	1,262	0,349	0,577	1,443	0,885	3,766	0,848	92,349	0,295	0,004	0,020	0,012	0,101	30,633	0,282	0,027	0,165	155,700	525,600
MN Jal 7	27/05/2016	1,386	0,468	0,449	1,357	0,980	10,776	0,959	91,335	0,261	0,010	0,023	0,011	0,134	31,370	0,497	0,046	0,148	313,700	673,900
MN Jal 7	06/06/2016	1,399	0,340	0,430	1,403	1,051	5,046	1,034	96,492	0,174	0,002	0,022	0,014	0,108	29,431	0,337	0,035	0,166	161,400	569,400
MN Jal 7	06/09/2016	1,168	1,070	0,355	1,630	1,398	5,712	0,867	123,000	0,224	0,002	0,029	0,044	0,175	25,547	0,302	0,008	0,186	176,200	421,000
MN Jal 7	07/09/2016	1,094	0,949	0,262	1,295	0,603	3,457	0,861	120,330	0,199	0,012	0,019	0,019	0,108	23,604	0,198	0,012	0,175	127,500	360,100
MN Jal 7	05/11/2016	0,994	2,208	0,300	1,714	1,585	8,142	0,766	136,178	0,511	0,021	0,026	0,026	0,208	22,685	1,021	0,008	0,192	110,600	353,900
MN Jal 7	13/04/2017	0,777	1,565	0,224	1,235	0,646	4,453	0,581	109,612	0,181	0,011	0,011	0,015	0,091	28,168	0,163	0,026	0,156	122,800	373,400
MN Jal 7	12/10/2017	0,663	0,585	0,309	2,212	1,042	6,325	0,878	121,847	0,174	0,010	0,016	0,041	0,087	24,645	0,223	0,008	0,157	56,660	303,868
MN Jal 7	15/11/2017	0,696	0,642	0,270	2,358	1,139	8,968	0,805	126,990	0,176	0,005	0,008	0,040	0,103	20,608	0,243	0,008	0,175	42,612	245,539
MN Jal 9	11/02/2016	1,415	2,412	1,045	1,412	2,744	14,914	0,727	120,107	0,277	0,051	0,071	0,101	0,220	32,395	1,723	0,061	0,195	1315,000	1202,000
MN Jal 9	06/06/2016	1,469	0,384	0,446	1,552	1,019	10,564	1,064	101,989	0,395	0,010	0,025	0,012	0,116	30,012	0,416	0,027	0,198	232,400	575,300
MN Jal 9	06/09/2016	0,978	0,838	0,241	1,557	0,762	2,568	0,744	125,433	0,215	0,010	0,012	0,017	0,109	24,647	0,265	0,005	0,205	63,300	199,300
MN Jal 9	07/09/2016	0,940	0,835	0,225	1,412	0,635	2,567	0,727	129,094	0,199	0,007	0,013	0,017	0,107	26,239	0,244	0,009	0,201	244,300	283,300
MN Jal 9	05/11/2016	1,019	2,054	0,282	1,948	1,005	12,834	0,780	137,424	0,394	0,007	0,020	0,020	0,109	24,065	0,899	0,007	0,219	55,150	219,000
MN Jal 9	13/04/2017	0,714	1,416	0,215	1,413	0,684	3,537	0,574	116,702	0,229	0,017	0,011	0,019	0,096	27,452	0,120	0,041	0,209	83,110	269,400
MN Jal 9	12/10/2017	1,048	0,669	0,570	6,038	2,250	11,811	1,013	145,204	0,994	0,017	0,021	0,061	0,145	28,778	0,563	0,009	0,241	79,748	338,632
MN Jal 9	15/11/2017	0,756	0,755	0,271	2,556	1,146	6,061	0,803	129,219	0,229	0,004	0,011	0,048	0,162	21,342	0,160	0,004	0,189	28,009	203,434
MN Jal 11	11/02/2016	1,374	2,350	0,997	2,366	3,507	15,980	0,875	140,322	1,216	0,075	0,072	0,092	0,235	30,980	1,718	0,057	0,177	1302,000	1211,000
MN Jal 11	14/03/2016	1,366	0,622	0,509	1,540	1,284	8,771	0,782	90,443	0,175	0,004	0,036	0,014	0,186	44,115	0,450	0,057	0,186	307,900	468,800
MN Jal 11	23/03/2016	1,243	0,549	0,314	1,566	1,423	8,895	0,816	102,476	0,301	0,005	0,050	0,014	0,186	43,281	0,385	0,045	0,220	336,400	380,800
MN Jal 11	05/04/2016	1,515	0,796	0,822	1,764	1,711	4,576	0,730	83,224	0,313	0,004	0,039	0,029	0,161	29,473	0,551	0,098	0,171	319,800	675,100
MN Jal 11	15/04/2016	1,371	0,516	0,700	1,736	1,852	7,926	0,898	107,869	0,242	0,004	0,031	0,020	0,275	39,481	0,520	0,050	0,198	194,200	632,600
MN Jal 11	26/04/2016	1,376	0,789	0,599	1,857	1,939	6,831	0,904	119,146	0,208	0,002	0,027	0,026	0,159	38,682	2,518	0,029	0,226	344,700	634,200
MN Jal 11	04/05/2016	1,372	0,410	0,554	1,849	1,721	5,930	0,938	98,152	0,263	0,002	0,028	0,019	0,124	30,060	0,631	0,025	0,198	186,100	616,200
MN Jal 11	17/05/2016	1,373	0,396	0,528	1,581	2,224	5,021	0,910	99,662	0,425	0,025	0,025	0,023	0,124	28,379	0,455	0,027	0,198	180,000	610,800
MN Jal 11	27/05/2016	1,648	0,784	0,791	2,071	3,720	21,089	1,164	95,875	0,369	0,030	0,053	0,038	0,172	30,926	1,511	0,040	0,179	489,700	992,800
MN Jal 11	06/06/2016	1,561	0,399	0,429	2,154	2,742	11,118	1,064	118,182	0,383	0,044	0,022	0,038	0,144	26,110	0,383	0,022	0,191	130,400	493,700
MN Jal 11	06/09/2016	1,204	1,432	0,452	2,576	3,328	13,983	0,920	149,712	0,474	0,030	0,029	0,062	0,147	22,306	0,596	0,006	0,228	130,900	524,100
MN Jal 11	07/09/2016	1,167	0,416	0,341	1,416	1,866	3,908	0,875	153,875	0,498	0,013	0,019	0,055	0,145	21,392	0,266	0,010	0,181	69,870	268,600
MN Jal 11	05/11/2016	0,923	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
MN Jal 11	13/04/2017	0,288	1,410	0,405	2,672	2,613	7,434	0,739	150,124	0,515	0,042	0,012	0,042	0,129	25,177	0,127	0,023	0,167	83,780	317,800
MN Jal 11	12/10/2017	1,288	0,756	1,284	7,722	7,940	35,919	1,577	169,403	2,930	0,042	0,031	0,153	0,207	13,763	0,457	0,019	0,186	86,454	640,321
MN Jal 11	15/11/2017	0,934	1,460	0,593	4,149	4,441	8,469	1,019	142,094	1,339	0,015	0,016	0,096	0,178	16,192	0,187	0,009	0,190	41,912	365,248

Annexe 7 : Concentrations totales en ETM ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) pour les sites MN Jal 13 et MN Jal 15.

Site	Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
MN Jal 13	11/02/2016	1,344	2,468	1,294	2,338	5,896	27,146	0,971	132,802	0,577	0,114	0,106	0,142	0,185	30,397	3,037	0,048	0,197	16,593,000	20,083,000
MN Jal 13	14/03/2016	1,570	0,664	0,669	1,688	1,610	73,171	0,898	88,594	0,192	0,003	0,043	0,019	0,185	42,832	1,135	0,052	0,187	383,300	597,000
MN Jal 13	23/03/2016	1,376	0,503	0,522	1,590	1,400	5,733	0,870	96,180	0,324	0,004	0,031	0,016	0,177	41,764	0,854	0,039	0,246	285,000	490,200
MN Jal 13	05/04/2016	1,666	1,756	1,685	2,444	5,397	15,147	1,240	88,182	0,324	0,007	0,118	0,130	0,184	38,995	3,716	0,197	0,298	918,000	1,942,000
MN Jal 13	15/04/2016	1,534	0,584	0,851	1,633	2,224	10,164	0,954	100,255	0,252	0,003	0,045	0,034	0,259	35,751	0,991	0,040	0,215	285,400	811,000
MN Jal 13	26/04/2016	1,413	0,547	0,747	1,585	1,632	6,629	0,931	121,156	0,210	0,003	0,034	0,018	0,166	41,000	0,991	0,043	0,300	219,100	671,700
MN Jal 13	04/05/2016	1,338	0,401	0,460	1,834	1,937	5,595	0,921	99,143	0,330	0,003	0,028	0,020	0,128	28,239	0,466	0,021	0,229	172,300	486,800
MN Jal 13	17/05/2016	1,416	0,432	0,482	1,702	1,550	7,021	0,943	99,810	0,265	0,004	0,019	0,027	0,124	27,508	0,419	0,026	0,253	226,900	461,000
MN Jal 13	27/05/2016	1,484	0,512	0,411	1,887	2,780	21,040	1,033	114,944	0,423	0,004	0,014	0,021	0,198	28,146	0,814	0,029	0,199	296,300	619,600
MN Jal 13	06/06/2016	1,720	0,643	0,606	2,016	3,102	14,790	1,292	107,778	0,320	0,004	0,056	0,027	0,144	30,790	1,400	0,025	0,295	374,500	789,600
MN Jal 13	06/09/2016	1,254	1,130	0,289	2,253	2,026	3,182	0,925	134,712	0,457	0,017	0,027	0,035	0,159	18,893	0,371	0,007	0,217	68,920	166,800
MN Jal 13	07/09/2016	1,349	1,286	0,281	2,338	2,008	3,331	1,027	148,903	0,421	0,015	0,015	0,037	0,146	20,181	0,302	0,011	0,173	87,270	148,200
MN Jal 13	05/11/2016	1,192	2,003	0,300	2,544	2,152	11,757	0,888	143,334	0,476	0,018	0,038	0,038	0,139	19,117	0,935	0,008	0,294	44,800	140,700
MN Jal 13	13/04/2017	1,050	1,179	0,213	2,257	2,253	5,289	0,799	141,035	1,133	0,013	0,013	0,031	0,138	25,534	0,105	0,045	0,232	38,460	120,800
MN Jal 13	12/10/2017	1,471	0,554	0,493	5,025	3,186	20,952	1,136	172,030	0,743	0,004	0,014	0,046	0,217	28,749	0,250	0,006	0,240	25,045	98,409
MN Jal 13	15/11/2017	1,139	5,541	0,427	4,064	2,766	8,144	1,143	147,734	1,101	0,012	0,015	0,052	0,213	19,369	0,367	0,012	0,229	60,467	168,432
MN Jal 15	11/02/2016	1,357	2,349	1,031	2,194	5,214	24,673	0,928	131,968	0,587	0,080	0,087	0,145	0,280	28,687	2,525	0,046	0,231	1406,000	1474,000
MN Jal 15	14/03/2016	1,504	0,599	0,580	1,667	1,649	30,645	0,867	91,475	0,209	0,004	0,041	0,015	0,190	43,566	0,674	0,056	0,230	361,900	552,200
MN Jal 15	23/03/2016	1,465	0,524	0,658	1,602	1,482	23,708	0,911	88,205	0,245	0,004	0,050	0,013	0,179	41,745	0,543	0,034	0,248	361,100	581,000
MN Jal 15	05/04/2016	1,625	0,863	0,894	2,040	2,628	7,999	0,747	87,908	0,333	0,004	0,044	0,055	0,207	30,170	1,214	0,111	0,227	386,800	739,600
MN Jal 15	15/04/2016	1,472	0,521	0,655	1,555	2,423	12,473	0,934	103,682	0,262	0,003	0,042	0,022	0,175	37,176	6,540	0,031	0,221	236,800	786,000
MN Jal 15	26/04/2016	1,548	0,650	0,644	1,907	2,169	9,319	0,942	126,147	0,256	0,002	0,030	0,033	0,175	45,835	3,607	0,039	0,292	389,000	664,400
MN Jal 15	04/05/2016	1,332	0,385	0,472	1,830	1,978	6,795	0,942	101,396	0,327	0,002	0,027	0,021	0,138	29,080	0,825	0,036	0,241	143,900	477,000
MN Jal 15	17/05/2016	1,436	0,346	0,547	1,867	2,193	8,257	0,920	101,378	0,276	0,004	0,024	0,020	0,142	28,903	0,464	0,019	0,318	134,700	477,800
MN Jal 15	27/05/2016	1,647	0,624	0,646	1,878	3,167	25,966	1,125	121,647	0,411	0,004	0,024	0,028	0,216	29,834	1,104	0,031	0,243	346,500	763,500
MN Jal 15	06/06/2016	1,513	0,419	0,459	1,943	2,546	10,150	1,155	108,015	0,338	0,004	0,032	0,022	0,174	29,607	0,732	0,020	0,296	206,500	519,300
MN Jal 15	06/09/2016	1,295	1,129	0,284	2,179	2,513	8,819	0,953	147,180	0,502	0,015	0,058	0,035	0,173	21,811	0,364	0,007	0,260	56,970	162,700
MN Jal 15	07/09/2016	1,375	1,235	0,309	2,194	2,640	7,943	0,997	156,041	0,464	0,012	0,015	0,041	0,153	23,062	0,360	0,008	0,231	59,770	164,200
MN Jal 15	05/11/2016	1,315	1,818	0,287	2,507	2,377	13,366	0,892	144,152	0,487	0,010	0,030	0,034	0,141	20,069	0,677	0,008	0,322	21,170	90,210
MN Jal 15	13/04/2017	1,084	1,170	0,250	2,350	2,753	7,300	0,836	149,160	1,136	0,014	0,014	0,035	0,141	25,860	0,180	0,029	0,259	45,050	155,800
MN Jal 15	12/10/2017	2,880	1,672	2,011	6,624	9,781	44,717	2,253	171,750	0,756	0,228	0,174	0,137	0,199	41,490	6,421	0,038	0,334	810,988	1713,018
MN Jal 15	15/11/2017	1,115	1,035	0,397	3,957	2,707	15,474	1,013	153,205	0,883	0,004	0,012	0,051	0,240	21,701	0,158	0,016	0,249	32,754	110,614

Annexe 8 : Concentrations particulières en ETM (mg.kg⁻¹) pour le site MN Jal 15.

Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mn	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U
05/07/2016	88,328	91,147	36,524	54,759	164,992	1332,027	35,217	205,850	3,380	3,620	2,598	19,592	4,102	466,728	152,535	8,593	2,525
25/07/2016	77,517	82,235	24,164	39,998	162,631	1021,682	27,975	205,386	2,670	3,282	2,552	15,469	3,296	474,545	281,503	8,048	2,224
19/08/2016	77,243	81,779	47,970	198,642	965,330	24,011	237,706	2,652	2,652	2,717	2,717	24,191	4,296	293,779	7,404	4,874	4,874
05/09/2016	75,855	82,210	25,235	49,153	193,205	1124,984	20,420	204,315	2,354	3,422	4,162	21,716	4,162	758,678	144,249	7,803	2,532
06/10/2016	65,527	89,236	26,260	77,534	789,920	1716,512	25,022	361,113	6,057	3,597	4,664	35,229	5,279	549,336	147,539	5,997	2,389
26/10/2016	62,555	85,051	22,864	81,560	856,129	1982,548	24,141	334,587	6,005	3,204	5,287	36,891	4,086	423,986	133,754	5,589	2,773
17/11/2016	75,900	130,009	21,312	68,461	644,636	1467,368	28,907	228,513	6,480	3,274	91,990	9,309	582,874	336,095	6,234	2,357	
28/11/2016	81,552	126,941	19,768	107,325	351,413	1433,656	37,486	289,388	9,618	3,005	4,778	105,332	6,012	635,853	6,913	2,793	
13/12/2016	62,039	107,183	18,190	108,506	338,471	1256,216	21,420	284,437	6,851	2,585	7,362	124,868	6,872	437,954	7,694	2,086	
13/02/2017	93,477	125,030	25,175	87,422	790,710	1564,906	36,706	310,863	8,267	2,220	4,477	62,692	4,111	193,415	6,408	2,332	
01/03/2017	89,012	111,443	19,696	60,754	420,757	1263,236	25,318	211,400	6,055	1,820	6,103	91,474	11,790	416,016	164,574	6,408	2,332
22/03/2017	105,183	110,252	24,809	77,250	852,932	1698,152	32,665	326,865	6,263	3,581	9,406	66,964	5,393	486,467	210,702	7,597	4,041
24/05/2017	63,345	82,011	23,825	57,493	1050,470	1759,810	27,254	166,373	4,757	4,412	5,639	69,658	6,791	387,161	116,173	4,057	3,241
20/06/2017	68,911	92,245	34,581	88,287	717,458	1671,034	35,406	163,773	5,782	2,678	2,678	62,037	15,221	492,120	449,863	4,369	2,863
21/08/2017	68,735	86,096	35,366	56,309	311,524	1471,346	22,198	163,956	3,825	3,554	2,304	36,853	5,833	366,455	118,195	4,896	2,151
12/09/2017	97,312	97,355	35,366	56,309	323,102	1302,145	30,900	285,314	3,719	4,432	2,648	34,404	10,345	417,882	126,104	6,361	3,522
09/10/2017	94,537	133,817	58,563	136,429	462,268	1095,149	33,352	233,361	9,441	4,003	4,003	92,579	4,985	530,610	158,893	6,031	7,175
03/11/2017	82,970	47,386	802,872	2193,776	26,744	231,544	4,192	4,860	42,820	8,005	4,860	42,820	8,005	439,735	139,489	6,269	2,427

Date	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
05/07/2016	41,718	85,514	10,407	40,786	8,250	1,865	7,104	0,957	5,770	1,150	3,272	0,468	3,048	0,451
25/07/2016	37,735	76,569	9,575	39,093	7,748	1,802	6,738	0,882	5,462	1,111	3,129	0,434	2,751	0,419
19/08/2016	38,841	80,119	10,250	41,479	8,682	1,960	7,612	0,976	6,022	1,211	3,389	0,485	2,973	0,455
05/09/2016	40,634	84,632	10,264	42,288	9,210	1,955	7,425	0,972	5,937	1,208	3,448	0,478	3,116	0,465
06/10/2016	33,964	70,923	9,210	38,957	8,544	1,953	6,264	1,082	6,264	1,264	3,423	0,483	3,448	0,442
26/10/2016	32,256	66,345	8,751	38,405	8,288	1,890	7,852	0,990	5,939	1,193	3,440	0,473	2,973	0,445
17/11/2016	35,824	75,149	9,671	41,101	8,660	1,968	7,784	1,013	5,938	1,266	3,434	0,465	3,138	0,451
28/11/2016	31,321	61,332	8,533	36,255	7,678	1,797	6,820	0,914	5,570	1,144	3,205	0,434	2,842	0,411
13/12/2016	27,193	57,175	7,223	29,842	6,308	1,422	5,690	0,741	4,352	0,886	2,468	0,343	2,200	0,328
13/02/2017	38,368	75,842	9,965	40,709	8,497	1,913	7,422	1,016	6,394	1,334	3,802	0,343	3,574	0,523
01/03/2017	39,865	73,197	10,060	38,974	7,720	1,815	6,654	0,941	5,890	1,264	3,506	0,506	3,375	0,501
24/05/2017	27,733	58,076	7,777	33,212	7,007	1,654	6,316	0,834	5,199	1,096	2,894	0,404	2,741	0,378
20/06/2017	34,799	82,888	9,831	44,915	9,977	2,457	9,583	1,263	8,141	1,819	4,959	0,710	4,787	0,633
21/08/2017	29,165	63,922	7,800	32,455	6,855	1,579	6,016	0,787	5,053	1,080	2,881	0,409	2,794	0,383
12/09/2017	83,545	10,579	44,827	9,954	2,301	7,185	8,529	1,133	7,185	1,505	4,094	0,565	3,774	0,529
09/10/2017	32,734	64,519	9,279	40,791	8,924	2,053	8,285	1,078	6,703	1,395	3,861	0,524	3,503	0,444
03/11/2017	33,418	66,923	9,035	38,385	8,194	1,926	7,335	0,979	6,210	1,321	3,611	0,501	3,321	0,471

Annexe 9 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) pour le rejet du NBH au cours de la campagne de septembre 2016.

Site	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
NBH1	1.800	0.328	1.650	1.934	9.408	20.326	1.209	74.369	2.563	0.003	0.021	0.119	1.962	22.658	1.022	0.015	0.221	34.100	209.800
NBH2	2.062	0.422	0.602	1.342	11.361	111.074	0.695	37.241	1.154	0.005	0.066	0.180	1.059	17.955	0.842	0.018	0.099	44.140	104.100
NBH3	2.646	0.473	1.076	1.699	11.708	62.299	0.893	47.984	1.483	0.002	0.024	0.097	1.506	21.662	0.863	0.020	0.184	36.390	120.100
NBH4	2.996	0.828	0.212	1.459	12.313	44.433	0.735	30.042	1.104	0.007	0.040	0.122	0.906	16.516	0.723	0.015	0.123	39.800	85.990
NBH5	1.953	0.526	0.859	1.012	65.707	50.875	0.766	25.849	0.973	0.004	0.039	0.131	0.870	13.793	0.700	0.015	0.088	40.970	83.830
NBH6	2.003	0.591	0.414	0.994	55.407	46.055	0.705	24.772	0.923	0.005	0.044	0.151	0.790	13.695	0.786	0.017	0.085	41.230	80.610
NBH7	1.621	0.592	0.447	1.014	42.568	43.230	0.610	22.600	0.706	0.004	0.032	0.099	0.747	11.471	0.530	0.014	0.056	36.120	89.990
NBH8	1.727	0.577	0.216	0.868	19.629	23.058	0.662	20.339	0.705	0.002	0.022	0.078	0.933	9.469	0.497	0.018	0.064	50.420	78.830
NBH9	1.737	0.671	0.408	0.789	12.555	19.785	0.658	21.449	0.623	0.003	0.020	0.078	0.783	9.074	0.553	0.015	0.072	40.940	81.700
NBH10	1.775	0.685	0.309	0.750	12.514	19.884	0.664	21.291	0.635	0.001	0.018	0.065	0.664	8.862	0.449	0.014	0.069	37.650	66.550
NBH11	1.774	0.753	0.222	0.767	13.622	22.448	0.727	23.130	0.679	0.004	0.021	0.072	0.626	9.498	0.421	0.015	0.075	37.390	62.570
NBH12	1.644	0.714	0.130	0.758	14.398	35.013	0.672	23.277	0.692	0.002	0.022	0.052	0.610	10.080	0.365	0.011	0.053	30.110	56.490
NBH13	1.771	0.757	0.118	0.770	17.580	46.447	0.665	22.728	0.663	0.001	0.028	0.054	1.373	9.951	0.317	0.014	0.043	26.690	51.060
NBH14	1.108	0.536	0.088	0.817	8.065	19.143	0.594	30.561	0.679	0.001	0.014	0.047	1.076	11.337	0.270	0.011	0.052	28.320	97.590
NBH15	1.650	0.562	0.198	1.003	11.363	42.824	0.763	37.394	0.738	0.001	0.040	0.050	0.768	12.273	0.398	0.012	0.067	28.200	113.400

Site	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
NBH1	0.133	0.303	0.045	0.222	0.063	0.048	0.048	0.006	0.039	0.009	0.027	0.004	0.033	0.005
NBH2	0.124	0.265	0.039	0.171	0.049	0.033	0.004	0.004	0.028	0.006	0.017	0.002	0.017	0.002
NBH3	0.120	0.258	0.039	0.179	0.053	0.040	0.005	0.005	0.033	0.007	0.021	0.003	0.021	0.003
NBH4	0.107	0.213	0.032	0.168	0.057	0.031	0.004	0.004	0.026	0.005	0.015	0.002	0.015	0.002
NBH5	0.086	0.197	0.028	0.148	0.051	0.027	0.004	0.004	0.023	0.005	0.013	0.002	0.013	0.002
NBH6	0.079	0.195	0.027	0.156	0.050	0.026	0.004	0.004	0.022	0.005	0.013	0.002	0.012	0.002
NBH7	0.075	0.185	0.025	0.125	0.052	0.025	0.003	0.003	0.020	0.004	0.012	0.002	0.013	0.002
NBH8	0.079	0.206	0.028	0.142	0.052	0.050	0.003	0.003	0.021	0.004	0.012	0.002	0.011	0.002
NBH9	0.080	0.207	0.028	0.138	0.048	0.034	0.003	0.003	0.020	0.004	0.011	0.002	0.010	0.002
NBH10	0.070	0.182	0.024	0.111	0.044	0.028	0.003	0.003	0.018	0.004	0.011	0.001	0.010	0.002
NBH11	0.075	0.208	0.025	0.112	0.036	0.025	0.003	0.003	0.018	0.004	0.011	0.002	0.010	0.002
NBH12	0.060	0.169	0.022	0.099	0.036	0.022	0.003	0.003	0.017	0.004	0.011	0.002	0.011	0.002
NBH13	0.059	0.154	0.022	0.094	0.031	0.021	0.003	0.003	0.017	0.004	0.011	0.002	0.011	0.002
NBH14	0.054	0.152	0.020	0.089	0.034	0.023	0.003	0.003	0.016	0.004	0.011	0.002	0.012	0.002
NBH15	0.087	0.220	0.030	0.139	0.043	0.030	0.004	0.004	0.025	0.006	0.017	0.002	0.018	0.003

Annexe 10 : Concentrations particulières en ETM (mg.kg⁻¹) pour le rejet du NBH au cours de la campagne de septembre 2016.

Site	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
NBH1	100,554	73,534	26,953	32,283	449,194	1323,132	19,522	80,486	4,256	0,894	1,426	33,878	16,309	335,935	118,592	4,636	1,907	44,589	400,70
NBH2	93,536	72,661	19,976	30,817	305,428	2088,255	16,229	74,337	5,053	0,741	1,569	44,307	13,791	441,324	104,545	4,285	1,540	41,081	340,24
NBH3	106,671	73,509	23,091	32,149	364,592	2138,132	17,537	87,177	5,832	1,700	1,478	30,017	14,683	460,375	119,396	4,604	1,781	42,283	366,67
NBH4	101,703	91,269	18,786	32,432	282,891	1496,518	13,725	90,706	3,973	5,122	1,698	31,896	13,102	392,518	100,415	4,668	1,502	43,008	340,44
NBH5	105,958	108,683	20,802	37,271	3306,009	1822,411	14,716	101,485	4,700	2,341	1,512	34,894	15,302	374,290	115,130	5,140	1,733	44,236	331,81
NBH6	105,215	92,732	28,311	34,691	1090,627	1704,428	15,666	85,521	5,153	0,968	1,524	36,104	15,392	412,865	116,737	5,087	1,569	48,162	351,21
NBH7	109,287	91,302	33,997	35,316	987,663	1676,371	16,384	86,532	4,700	2,315	1,484	36,001	25,745	394,734	105,366	5,304	1,581	50,169	407,31
NBH8	118,299	87,391	25,947	35,363	615,274	1352,546	17,737	80,106	4,471	1,149	1,316	33,048	41,288	369,926	107,053	6,051	1,736	57,071	427,77
NBH9	124,422	94,360	53,670	36,427	437,896	1200,891	17,142	82,624	4,511	0,989	1,233	31,703	36,452	334,551	103,554	6,209	1,820	59,150	406,40
NBH10	130,992	94,093	46,277	36,217	404,033	1222,468	17,389	80,736	4,334	0,957	1,191	34,897	33,797	336,145	108,103	6,641	2,113	63,349	427,34
NBH11	140,524	114,947	36,018	38,721	392,915	1303,041	19,879	90,326	5,247	1,204	1,481	38,183	28,778	366,901	121,968	7,760	2,515	72,979	475,68
NBH12	133,343	100,587	29,469	36,435	383,446	1415,617	20,931	75,972	5,086	1,083	1,474	36,631	23,769	345,024	114,855	7,169	2,544	64,873	464,47
NBH13	133,603	99,321	34,370	36,535	448,977	1363,568	20,661	74,438	5,410	1,395	1,283	39,708	24,674	327,578	113,791	7,392	2,601	68,648	445,46
NBH14	124,557	88,094	24,902	32,233	350,442	1204,356	27,765	65,598	5,790	1,508	1,911	35,510	22,816	293,656	142,350	6,478	2,321	59,373	519,40
NBH15	135,442	88,605	47,288	35,643	310,510	1394,713	29,856	66,037	4,606	1,295	2,612	31,950	17,813	295,654	106,631	7,092	3,362	62,939	518,30

Site	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
NBH1	32,616	80,137	9,590	42,034	9,274	8,056	0,995	0,649	6,195	1,254	3,351	0,450	2,738	0,378
NBH2	26,849	60,827	6,933	28,878	6,188	5,035	0,649	0,768	3,990	0,772	2,063	0,280	1,789	0,249
NBH3	26,797	60,953	7,221	30,829	6,897	6,034	0,768	0,768	4,895	0,990	2,715	0,369	2,291	0,314
NBH4	52,577	217,374	7,689	33,591	5,674	4,587	0,574	0,591	3,614	0,713	1,976	0,264	1,715	0,231
NBH5	30,402	92,246	6,485	27,093	5,623	4,475	0,591	0,591	3,717	0,745	1,984	0,270	1,810	0,239
NBH6	24,846	61,161	5,798	24,155	5,014	3,982	0,530	0,530	3,257	0,663	1,819	0,243	1,717	0,219
NBH7	41,653	137,227	8,161	33,954	6,772	5,669	0,719	0,719	4,434	0,850	2,350	0,308	2,120	0,278
NBH8	33,488	84,678	7,847	32,260	6,708	5,445	0,716	0,716	4,308	0,852	2,260	0,314	2,062	0,268
NBH9	30,065	68,252	7,266	29,397	6,112	5,007	0,679	0,679	3,956	0,786	2,146	0,299	2,013	0,262
NBH10	30,419	68,470	7,568	30,830	6,586	5,243	0,686	0,686	4,073	0,834	2,203	0,303	1,946	0,268
NBH11	33,102	77,876	8,229	32,496	6,881	5,430	0,707	0,707	4,247	0,843	2,289	0,316	2,016	0,280
NBH12	31,904	72,914	7,899	31,370	6,613	5,280	0,678	0,678	4,131	0,817	2,191	0,304	1,872	0,270
NBH13	34,191	76,803	8,137	32,843	6,935	5,425	0,725	0,725	4,275	0,846	2,269	0,320	1,962	0,279
NBH14	32,646	73,894	8,150	32,105	6,879	5,292	0,699	0,699	4,286	0,852	2,336	0,330	2,010	0,299
NBH15	36,102	81,706	9,095	36,351	7,884	6,185	0,781	0,781	4,843	0,985	2,649	0,367	2,266	0,320

Annexe 11 : Concentrations dissoutes en ETM ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) pour les rejets des différents bâtiments du CHU-Pellegrin (campagne spatiale de 2015).

Site	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
CHU 1	1.034	1.065	0.282	2.113	6.438	35.338	1.318	392.097	0.383	0.010	0.089	0.134	0.152	34.988	0.240	0.002	0.315	12.340	432.700
CHU 2	1.063	1.270	0.172	2.505	204.876	29.344	1.101	358.522	0.695	0.013	0.105	0.490	0.100	23.480	0.495	0.005	0.242	20.530	32.700
CHU 3	1.010	2.395	0.279	4.386	22.717	11.826	0.910	414.190	0.344	0.028	0.115	1.053	0.477	42.509	0.595	0.008	0.245	122.300	357.200
CHU 4	1.797	1.119	0.266	2.112	70.356	28.952	0.972	341.618	2.303	0.041	0.125	0.420	0.766	20.676	0.303	0.001	0.294	12.000	16.420
CHU 5	1.731	2.107	0.201	2.968	101.836	57.057	0.896	332.974	26.812	0.263	0.159	0.463	0.172	32.375	2.099	0.003	0.466	24.250	73.060
CHU 6	2.324	1.420	0.166	2.061	224.641	87.289	1.228	343.509	18.075	0.086	0.158	0.303	0.143	33.918	2.331	0.003	0.432	26.440	85.870
CHU 7	1.942	1.225	0.437	2.092	39.577	43.905	1.198	281.811	0.585	0.008	0.043	0.328	0.077	25.330	1.087	0.023	0.079	56.390	591.100
CHU 8	1.152	1.103	0.376	3.251	27.374	148.310	0.798	364.863	0.538	0.015	0.119	0.140	0.140	31.123	1.676	0.009	0.177	10.870	388.500

Site	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
CHU 1	0.014	0.016	0.002	0.009	0.005	0.005	22.842	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
CHU 2	0.014	0.008	0.001	0.003	0.030	0.030	98.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
CHU 3	0.008	0.007	0.001	0.004	0.032	0.032	0.069	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
CHU 4	0.017	0.024	0.005	0.006	0.018	0.018	21.485	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
CHU 5	0.074	0.007	0.001	0.004	0.012	0.012	0.045	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
CHU 6	0.034	0.014	0.002	0.007	0.007	0.007	0.064	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
CHU 7	0.019	0.015	0.002	0.006	0.018	0.018	9.349	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
CHU 8	0.008	0.008	0.001	0.008	0.027	0.027	2.431	0.001	0.004	0.001	0.003	0.000	0.000	0.001

Annexe 12 : Concentrations totales en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour les rejets des différents bâtiments du CHU-Pellegrin (campagne spatiale de 2015).

Site	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U	Al	Fe
CHU 1	1,95	2,34	0,49	2,95	18,36	282,59	1,81	404,48	0,31	0,01	0,59	0,28	0,11	53,50	6,19	0,06	0,30	458,80	2755
CHU 2	1,52	2,04	0,26	3,10	332,81	136,01	1,11	388,41	0,39	0,00	0,51	0,74	0,07	39,26	1,21	0,01	0,14	130,50	209
CHU 3	2,32	5,83	0,63	6,51	55,93	300,69	0,85	436,92	0,52	0,03	0,61	2,64	0,18	68,90	14,65	0,12	0,40	712,40	2183
CHU 4	1,88	2,21	0,37	2,99	212,61	119,56	0,91	405,78	1,17	0,02	0,44	1,39	1,20	55,99	6,40	0,04	0,20	186,20	300
CHU 5	2,11	3,29	0,29	3,15	184,37	148,76	0,85	333,78	21,65	0,15	0,35	0,68	0,16	60,84	5,32	0,02	0,34	253,80	366
CHU 6	2,25	2,01	0,20	2,32	342,61	119,22	1,11	343,35	16,42	0,06	0,48	0,38	0,19	37,16	3,65	0,01	0,30	85,76	205
CHU 7	2,50	1,86	0,84	2,67	53,12	78,16	1,30	151,56	0,50	0,00	0,16	0,88	0,07	38,02	3,08	0,05	0,19	625,40	999
CHU 8	2,12	6,13	0,63	5,84	230,10	245,99	1,04	410,40	0,27	0,00	0,83	2,95	0,13	63,52	5,88	0,07	0,27	936,40	1465

La lutte contre les micropolluants métalliques urbains représente un enjeu véritablement majeur et complexe, en particulier dans les zones côtières, du fait d'une urbanisation croissante et de l'émission de formes émergentes de contaminants métalliques comme les Terres Rares. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet REGARD et vise à comprendre la dynamique des ETM classiques et des Terres Rares dans la Jalle, principale rivière urbaine drainant l'agglomération bordelaise, et à évaluer son influence sur l'estuaire de la Gironde, après avoir caractérisé deux sources urbaines majeures : les eaux usées domestiques et les eaux pluviales drainant la rocade bordelaise. Du fait, de son utilisation comme agent de contraste pour les IRM et de son faible abattement dans les STEU, le gadolinium (Gd) est un excellent traceur de la source urbaine domestique/hospitalière dans la Jalle. Avec des rejets estimés à $27 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$ ($23 \text{ mg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$) de Gd_{anth} dissous, la Métropole de Bordeaux contribue à près de 25% de Gd exporté par la Garonne dans l'estuaire de la Gironde. Ces flux ont probablement évolué comme ceux de la Garonne en amont de Bordeaux qui ont doublé au cours des deux dernières décennies (2003 : $32 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$; 2017: $75 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$) du fait de la multiplication des IRM sur le bassin. L'analyse à haute fréquence d'un événement orageux estival a démontré que les eaux pluviales pouvaient contribuer entre 5% (Sr) et 40% (Cu) pour les ETM dissous et 30% (As) et 88% (Cu) pour les ETM particulaires aux flux exportés par la Jalle. Les premières quarante minutes de cet événement ont nécessité d'être caractérisées avec précision du fait d'un effet « first flush » qui a lessivé les poussières de route et évacué vers le milieu naturel 65% du flux de MES (et d'ETM associés) en 17% du temps. Si les flux de Cu et Zn provenant du collecteur de la rocade ont une contribution significative pour la Jalle, ils ne sont pas de bons traceurs de la source autoroutière en raison de leurs usages ubiquistes. Bien que les anomalies restent encore faibles, le cérium pourrait devenir un futur bon traceur de cette source avec la généralisation des convertisseurs catalytiques. A l'échelle annuelle, la qualité des eaux de la Jalle apparaît majoritairement contrôlée par des sources naturelles, en particulier le lessivage de podzols localisés en amont, permettant d'expliquer à eux seuls les flux annuels en Al_d (96%) et en REE dissoutes (96%-99%) transitant à l'exutoire de la Jalle. La source domestique, via les rejets de la STEU, apparaît comme une source de pollution chronique pour la Jalle pour plusieurs ETM dissous (e.g. Ni_d , Sn_d , Cu_d , Ag_d et Gd_d) avec une importance accrue en étiage du fait d'une moindre dilution. A l'inverse, la source autoroutière influence la Jalle de manière plus ponctuelle avec des apports en Cu, Zn et Sb dissous et particulaires lors d'événements pluviaux. En raison de l'augmentation de la population et de l'urbanisation croissante, il apparaît nécessaire de poursuivre des travaux sur le cycle des ETM dans les grandes métropoles estuariennes afin de réduire leur dispersion d'améliorer la qualité des écosystèmes récepteurs et pour développer des techniques de récupération et recyclage des ETM, face à des difficultés d'approvisionnement.

Control of urban pollutants is a major issue, especially in coastal areas, in a context of rapidly growing urbanization and the emission of emerging potentially highly toxic contaminants, such as Rare Earth Elements (REEs). This study is a part of the REGARD project and aims at understanding the dynamics of "conventional" trace metals (Tms) and REEs in the Jalle River, the main urban hydrosystem draining the Bordeaux Metropole and to assess its influence on the Garonne section of the Gironde estuary after having characterized two major urban sources: domestic wastewater and stormwater runoff draining the Bordeaux Highway. Due to its use as a contrast agent for MRIs and its low removal in WWTPs, gadolinium (Gd) is an excellent tracer of the domestic/hospital urban source in the Jalle River. With an annual flux estimated at $27 \text{ kg}\cdot\text{yr}^{-1}$ ($23 \text{ mg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$) of dissolved Gd_{anth} in the Garonne River, the Bordeaux Metropole contributes nearly 25% of the Gd in the main branch of the Gironde Estuary. This flux have probably evolved like those of the Garonne at its outlet (before Bordeaux Metropole) which have doubled over the past two decades (2003: $32 \text{ kg}\cdot\text{yr}^{-1}$; 2017: $75 \text{ kg}\cdot\text{yr}^{-1}$) due to the increase in MRIs on the Garonne watershed. The high temporal analysis of a major summer rainstorm showed that the relative contributions of the daily TM fluxes of the Jalle River ranged from: 5 % (Sr) - 40% (Cu) for dissolved phases and 30% (As) – 88% (Cu) for particulate phases. The first forty minutes of the event (<17% of time) accounted for 65% of the SPM flux (and associated particulate TMs) exported by the stormwater runoff because of the first-flush of road dust. If Cu and Zn fluxes had significant contribution for the Jalle River, they are not good tracers of traffic-related source because of their ubiquitous uses. Although cerium anomalies are still weak, it should be a future good tracer with higher traffic density and technological development in catalytic converters. Using a 2-year monitoring along the Jalle continuum, this study demonstrated the upstream watershed strongly influences the geochemical composition of the Jalle River for many majors and TMs (e.g. Al, Fe, REEs) and that it contributes the bulk of dissolved TM fluxes (Al: 96%; REEs: 96 - 99%). The domestic source, via the WWTP loads, continuously affects the quality of the Jalle waters by significantly increasing dissolved Ni, Sn, Cu, Ag and Gd concentrations, mainly during low water conditions due to lower dilution by the upstream Jalle River. Conversely, the traffic-related (highway) source influences the Jalle River only more intermittently with regard to dissolved and particulate Cu, Zn, Sb during major summer rainstorm. Finally, further works on geochemical cycles of TMs at the urban-estuarine interfaces will be essential to reduce dispersion of TMs in urban systems, in order to limit impacts on natural environmental systems and to develop methods for the recovery and recycling of technology-critical elements.