



HAL
open science

Ecodynamique des Terres Rares dans les écosystèmes aquatiques : approches pluridisciplinaire et multi-échelle

Clément Pereto

► **To cite this version:**

Clément Pereto. Ecodynamique des Terres Rares dans les écosystèmes aquatiques : approches pluridisciplinaire et multi-échelle. Autre. Université de Bordeaux, 2024. Français. NNT : 2024BORD0159 . tel-04817846

HAL Id: tel-04817846

<https://theses.hal.science/tel-04817846v1>

Submitted on 4 Dec 2024

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 GEOCHIMIE ET ECOTOXICOLOGIE

Par Clément PERETO

**ECODYNAMIQUE DES TERRES RARES
DANS LES ECOSYSTEMES AQUATIQUES :
APPROCHES PLURIDISCIPLINAIRE ET MULTI-ECHELLE**

Sous la direction de : Magalie BAUDRIMONT

Soutenue le : 10/09/2024

Membres du jury :

Mme POIRIER Laurence	Professeur Nantes Université ISOMer	Rapporteure
M. MARSAC Rémi	Chargé de recherche CNRS IPGP-Paris	Rapporteur
M. GEFFARD Olivier	Directeur de recherche INRAE-Villeurbanne	Président
Mme DIA Aline	Directrice de recherche CNRS Géosciences Rennes	Examinatrice
Mme MAUFFRET Aourell	Chercheur IFREMER CCEM-Nantes	Examinatrice
M. FORTIN Claude	Professeur INRS-Québec	Examineur
M. NEGREL Philippe	Chercheur BRGM-Orléans	Examineur

Membres invités :

Mme COYNEL Alexandra	Maître de conférences Université de Bordeaux-EPOC	Encadrante
M. REBILLARD Jean-Pierre	Chef de service AEAG-Toulouse	Invité

REMERCIEMENTS

Dans un premier temps, je tiens à remercier **Jean-Pierre Rebillard** et plus largement l'**Agence de l'Eau Adour-Garonne** pour leur soutien financier dans le cadre du projet de recherche BIOTRACEUR², qui a assuré mon allocation de thèse et son fonctionnement. Je tiens également à remercier le **Département des Sciences de l'Environnement** (de l'Université de Bordeaux) qui m'a permis, par son financement, d'initier ces travaux de thèse.

Je transmets également un grand merci aux membres du jury. Merci à **Laurence Poirier** et à **Rémi Marsac** d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci à **Aline Dia**, **Aourell Mauffret**, **Olivier Geffard**, **Claude Fortin** et **Philippe Négrel** d'avoir accepté d'être les examinateurs de ces travaux.

Pour leurs conseils scientifiques réfléchis et leur bienveillance je remercie également les membres de mon Comité de Suivi de Thèse : **Bruno Malaizé**, **Claude Fortin** et **Philippe Négrel**. Merci pour tout le temps que vous m'avez consacré malgré les horaires tardifs (ou très matinaux) de nos réunions.

Un immense merci à mes directrices de thèse, **Magalie** et **Alexandra** sans qui je n'aurais pas pu vivre cette aventure avec autant de plaisir et sans qui je n'aurais pas eu autant de passion à réaliser ces travaux. Cela fait huit années que je suis entré dans les murs du laboratoire EPOC : c'est grâce à vous deux. Vous m'avez transmis vos passions respectives pour l'écotoxicologie et la géochimie, et c'est grâce à votre soutien, votre bienveillance et votre rigueur que j'ai pu en arriver là aujourd'hui. Je suis sincèrement heureux d'avoir pu réaliser cette thèse avec vous deux à mes côtés et les mots ne suffiront pas à exprimer mon immense gratitude.

Alexandra, évidemment merci ! Merci pour m'avoir fait confiance durant toutes ces d'années, merci pour avoir su me transmettre toutes ces passionnantes connaissances et merci pour ton soutien sans faille. Je suis heureux et fier d'avoir pu être ton doctorant (quoi qu'en dise l'administration).

Magalie, un immense merci pour tout ce que tu m'as apporté ces dernières années, aussi bien durant la thèse qu'avant celle-ci. Tu m'as fait confiance dès mon premier stage de Master et c'est donc grâce à toi que j'ai pu trouver ma voie professionnelle et commencer à m'engager sur celle-ci.

Je souhaite remercier sincèrement **Nathalie Geneste** et **Agnès Feurtet-Mazel** pour leur confiance et pour m'avoir permis d'intégrer le Master EXCE. C'est donc également grâce à vous si j'en suis là professionnellement aujourd'hui.

J'adresse un grand merci à **Antoine Grémare** et **Guillaume Bernard** pour nos nombreuses sessions de travail, pour nos échanges enrichissants, pour votre rigueur, et pour votre soutien scientifique et technique lors de mes travaux sur le projet MAGMA.

Un grand merci à **Adeline** et **Christelle** pour votre aide quotidienne durant ces longues journées de travail à Arcachon. Plus largement, j'adresse de sincères remerciements à toute l'**équipe EA** pour leur accueil chaleureux lors de ces travaux d'expérimentation.

Je souhaite également transmettre un immense merci à toute l'équipe du laboratoire STELLA MARE (de l'Université de Corse), plus particulièrement à **Vanina** qui m'a offert l'opportunité de travailler avec elle, **Philippe** et **Daniel** sur des thématiques qui m'étaient quasiment inconnues et qui m'ont énormément enrichies professionnellement.

Bien sûr, toutes celles et ceux sans qui je n'aurais pas pu réaliser tout cela : c'est l'**équipe TGM**, sous toutes les formes qu'elle a pu prendre au cours de ces dernières années. Il m'est difficile d'exprimer à l'écrit à quel point ma gratitude est grande. Je remercie celles et ceux qui ont été à ma place avant moi, **Antoine, Mélina, Frédérique, Teba**. Vous m'avez donné envie de me lancer en thèse et vous avez également et surtout été des camarades exceptionnels, dans le travail comme en dehors : je vous remercie pour tout ça.

Evidemment un immense merci à **Cécile, Laureline** et **Lionel** pour votre soutien personnel comme technique toutes ces années, pour les missions Decaz qui me laisseront toujours des souvenirs mémorables, et pour votre bonne humeur sans faille, tous les jours, toute l'année. **Cécile**, merci pour toutes ces discussions matinales qui m'ont permis de vivre cette thèse avec le sourire.

Je tiens à remercier avec sincérité **Antoine** pour son soutien inconditionnel, aussi bien professionnel que personnel, et son aide depuis tant d'années. Tu m'as donné envie de faire une thèse, tu m'as donné envie de travailler sur les terres rares et c'est aussi grâce à toi que j'en suis là. Tu l'as dit dans tes propres remerciements de thèse, tu n'aurais pas misé sur notre amitié. Et bien je suis aujourd'hui très heureux de te compter parmi mes amis !

Lina, je voudrais d'abord te remercier pour ton sérieux investissement professionnel lorsque tu étais en stage. Je suis très fier de ce que tu as accompli pendant cette période, et encore plus aujourd'hui pour ta réussite professionnelle. Mis à part ça, bien sûr, je suis très heureux pour toi et vivement Pâques 2025 !

Un grand merci aussi à **Maxime**. Merci pour tous ces super moments au labo comme en dehors. L'histoire se répète... et à mon tour je me suis trompé, car je n'aurai pas misé sur notre amitié. Pourtant, je suis heureux de cette erreur et de pouvoir aujourd'hui te compter parmi mes amis. Tu es

le prochain de la liste à finir ta thèse et, à mon tour, j'espère pouvoir te soutenir dans cette dernière ligne droite.

Un grand merci aussi à **Gérard** et **Jörg** et à toutes celles et ceux qui composent l'équipe TGM ou qui l'ont eu composés et avec qui j'ai pu vivre de super moments : **Camille, Faustine, Thomas, Noémie, Lauriane, Maëva...**

Merci à toutes **celles et ceux du NB18** pour votre bonne humeur, les pauses cafés partagées ensemble et les sorties en fin de semaine (la liste serait trop longue pour tous vous remercier et j'espère que vous saurez y lire votre nom).

Comme on dit, le meilleur pour la fin, mes derniers remerciements seront pour **mes amis** les plus proches. Et surtout pour **ma famille** et **mes parents**, pour leur soutien inconditionnel et sans qui tout cela n'aurait pas été possible. Enfin, le plus grand merci à **Salomé** pour ton soutien sans faille, pour m'avoir aidé toute la thèse et surtout pour tout ce que l'on partage au quotidien depuis tant d'années.

RÉSUMÉ

Les écosystèmes aquatiques sont soumis à de nombreux contaminants, y compris les Terres Rares (REEs), qui forment un groupe cohérent d'éléments aux propriétés physico-chimiques similaires. Au cours des deux dernières décennies, la production et la consommation accrues des REEs pour les technologies modernes ont conduit à leur présence croissante dans les milieux aquatiques. Cependant, des lacunes significatives subsistent qui nécessitent des approches pluridisciplinaires combinant Géochimie et Ecotoxicologie afin de : i) évaluer les cycles géochimiques (distribution, réactivité et devenir) des REEs dans les écosystèmes aquatiques ; et ii) identifier les facteurs et processus contrôlant leurs concentrations dans les organismes aquatiques (biodisponibilité, bioaccumulation).

La première partie de ce travail s'est concentrée sur la distribution spatiale et le comportement géochimique des REEs à l'interface continent-océan, principalement en milieu estuarien. L'analyse des concentrations en REEs dissoutes le long d'un profil estuarien dans l'estuaire de la Gironde par condition d'étiage a permis de caractériser le comportement géochimique dans le gradient de salinité avec : (i) un abattement des REEs à faible salinité ($S < 5$), plus importante pour les REEs légères (La, Ce, Pr, Nd) ; (ii) une augmentation des concentrations dissoutes aux salinités intermédiaires ($5 < S < 15$), principalement pour les légères ; et (iii) une dilution par le pôle marin moins concentré. Le gadolinium anthropique (Gd_{anth}) montre quant à lui un comportement conservatif.

Une synthèse bibliographique a été effectuée sur 102 articles publiés depuis 50 ans sur les REEs. Elle a conduit à la publication d'une base de données accessible à la communauté scientifique et a permis de définir 16 références mondiales des concentrations en REEs chez les embranchements d'espèces dulçaquicoles et marines. Une tendance à la dilution trophique a été démontrée à l'échelle globale. À l'échelle régionale (vasière Ouest-Gironde), une étude sur sept espèces représentatives de la macrofaune a démontré l'importance des traits écologiques et biologiques dans la compréhension de l'écodynamique des REEs.

Les agents de contraste à base de Gadolinium (Gd-CA), utilisés en imagerie par résonance magnétique, sont stables et ne sont pas éliminés par les stations de traitement des eaux usées (STEU). Une approche pluridisciplinaire (analyse de données, terrain, expérimentations) a été réalisée sur le Gd_{anth} . Un modèle utilisant les données de consommation en Gd-CAs a été développé pour évaluer les flux européens de Gd_{anth} exportés à l'océan et a démontré que l'Allemagne, la France et l'Italie contribuent à 40 % du flux annuel. La mise en place de réseaux d'observation sur les grands bassins versants permettrait d'ajuster le modèle et d'identifier les trajectoires d'évolution des flux.

L'augmentation de la démographie mondiale et l'amélioration du niveau d'accès aux soins a entraîné des rejets croissants de Gd_{anth} dans l'environnement, en particulier via les STEU. Des individus de *Corbicula fluminea*, encagés sur une petite rivière urbaine, ont montré une bioaccumulation plus élevée à l'aval des STEU, suggérant l'entrée potentielle de ce contaminant émergent dans l'alimentation humaine. Nous avons mené une étude d'exposition sur l'huître creuse *Magallana gigas*, espèce d'intérêt, pour mieux contraindre l'écodynamique du Gd-DOTA qui est le Gd-CA le plus utilisé. Les résultats sur l'organotropisme ont montré une bioaccumulation plus élevée dans la glande digestive par rapport au muscle adducteur. Les cinétiques d'accumulation et de dépuración ont mis en évidence l'activation de mécanismes de défense dans les branchies et la glande digestive.

Ce travail conclut sur des perspectives étendues, rendant compte des verrous scientifiques persistant en ce qui concerne la définition de : i) niveaux géochimiques de référence ; ii) normalisateurs biologiques ; iii) modèles de flux affinés en Gd_{anth} ; et iv) bonnes espèces bioindicatrices du Gd_{anth} .

Mots-clefs : Terres Rares ; Gadolinium anthropique ; Bioaccumulation ; Organismes aquatiques ; Normalisation ; Systèmes estuariens & côtiers.

ABSTRACT

Aquatic ecosystems are exposed to numerous stresses, including Rare Earth Elements (REEs), which consist of a coherent group of elements and share similar physical and chemical properties. Over the past two decades, increased production and consumption of REEs for modern technologies have led to their growing occurrence in aquatic environments. However, significant knowledge gaps remain, and no comprehensive multidisciplinary approaches currently exist that combine geochemistry and ecotoxicology to assess the geochemical cycles (distribution, reactivity, and fate) of REEs in aquatic systems and the factors and processes controlling their concentrations in aquatic organisms (bioavailability, bioaccumulation).

The first part of this work focused on the spatial distribution and geochemical behavior of REEs at the continent-ocean interface, and particularly in estuarine mixing zone. In an oceanographic campaign in the Gironde Estuary, we documented and analyzed the spatial variation of dissolved REE concentrations along a longitudinal profile during a dry hydrological condition. The geochemical behavior showed contrasting reactivity along the salinity gradient, with: (i) a removal of REEs at low salinity ($S < 5$), with higher removal for light REEs (La, Ce, Pr, Nd); (ii) an increase of dissolved REEs at intermediate salinities ($5 < S < 15$), mainly for light REEs; (iii) final dilution by the low REE concentrations of the seawater endmember. We observed the conservative behavior of anthropogenic gadolinium (Gd_{anth}), after distinguishing between natural and anthropogenic origins.

A retrospective analysis of 50 years of REE concentrations highlighted 16 global references for REE concentrations in freshwater and marine organisms, showing a trend of trophic dilution. Data compiled from 102 articles were synthesized and included in a published database to ensure access to research data for the scientific community. On a regional scale (West Gironde Mud Patch), a study on seven representative macrofaunal species demonstrated the importance of ecological and biological traits in understanding the ecodynamics of REEs.

Gadolinium-based contrast agents (Gd-CAs), widely used in magnetic resonance imaging, are stable in dissolved form and are not effectively removed by wastewater treatment plants (WWTPs). A multidisciplinary focus on Gd_{anth} was performed, incorporating data analyses, fieldwork, and experimental studies. A model using healthcare databases was established for evaluating European fluxes of medical Gd to the ocean. This model showed that together Germany, France, and Italy contribute to 40% of the annual flux. Establishing observation networks for major watersheds would improve model calibration and help identify long-term pathways of Gd_{anth} inputs to the ocean.

The global increase in population and healthcare access has resulted in more Gd_{anth} entering the environment, particularly through WWTP effluents. *Corbicula fluminea*, encaged in a small urban river, exhibited higher bioaccumulation downstream of WWTP effluents compared to upstream, indicating the potential entry of this emerging contaminant into the human food chain. Understanding the dynamics of Gd-DOTA (the most used Gd-CA) through laboratory exposure studies is crucial. Research on the Pacific oyster (*Magallana gigas*), a socio-economically important species, assessed organotropism, accumulation, and depuration kinetics. Results showed higher bioaccumulation in the digestive gland compared to the adductor muscle and indicated the activation of defense mechanisms in the gills and digestive gland.

This work concludes with extensive perspectives, addressing the persistent scientific challenges regarding the definition of: i) geochemical reference levels; ii) biological normalizing references; iii) refined flux models of Gd_{anth} ; and iv) suitable biomonitoring species for Gd_{anth} .

Keywords: Rare Earth Elements; Anthropogenic gadolinium; Bioaccumulation; Aquatic organisms; Normalization; Estuarine & coastal systems.

VALORISATIONS SCIENTIFIQUES

Productions scientifiques s'inscrivant dans le cadre de la thèse

▪ Articles scientifiques

- Pereto, C.**, Baudrimont, M., Coynel, A., 2024. Global natural concentrations of Rare Earth Elements in aquatic organisms: Progress and lessons from fifty years of studies. *Science of The Total Environment* 922, 171241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171241>
- Labassa, M., **Pereto, C.**, Schäfer, J., Hani, Y.M.I., Baudrimont, M., Bossy, C., Dassié, É.P., Mauffret, A., Deflandre, B., Grémare, A., Coynel, A., 2023. First assessment of Rare Earth Element organotropism in *Solea solea* in a coastal area: The West Gironde Mud Patch (France). *Marine Pollution Bulletin* 197, 115730. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115730>
- Pereto, C.**, Lerat-Hardy, A., Baudrimont, M., Coynel, A., 2023. European fluxes of medical gadolinium to the ocean: A model based on healthcare databases. *Environment International* 173, 107868. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107868>
- Pereto, C.**, Coynel, A., Lerat-Hardy, A., Gourves, P.-Y., Schäfer, J., Baudrimont, M., 2020. *Corbicula fluminea*: A sentinel species for urban Rare Earth Element origin. *Science of The Total Environment* 732, 138552. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138552>
- Pereto, C.**, Coynel, A., Baudrimont, M., en finalisation. Kinetics of organ-specific accumulation and depuration of a gadolinium-based contrast agent in the Oyster *Magallana gigas*
- Pereto, C.**, Grémare, A., Gury, L., Bernard, G., Deflandre, B., Schäfer, J., Baudrimont, M., Coynel, A., en finalisation. Relationship between REE distributions and biological or ecological traits of marine benthic fauna: application of multivariate analyses.
- Pereto, C.**, Baudrimont, M., Coynel, A., resoumission. A global-scale biological reference for normalizing REE concentrations in aquatic organisms.

▪ Autres valorisations

- Pereto, C.**, Baudrimont, M., Coynel, A., 2024. Global compilation of Rare Earth Element concentrations in biological, sediment and water samples from 1973 to 2023 [**dataset**]. PANGAEA, <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.963631>
- Pereto, C.**, Baudrimont, M., Coynel, A., 2023. Une approche pluridisciplinaire et multi-échelle pour l'étude du devenir des Terres Rares naturels et anthropiques dans les écosystèmes aquatiques. 28^{ème} RST, 30 oct. - 03 nov. 2023, Rennes. **Poster**.
- Pereto, C.**, Coynel, A., Baudrimont, M., 2023. Cinétiques d'accumulation et de dépuraction d'un contaminant émergent chez l'huître : cas du gadolinium. 28^{ème} RST, 30 oct. - 03 nov. 2023, Rennes. **Oral**.
- Gury L., **Pereto C.**, Baudrimont M., Deflandre B., Bernard G., Grémare A., Coynel A., 2023. Influences de l'habitat et de la position trophique sur la bioaccumulation des Terres Rares le long d'un réseau trophique marin benthique : cas de la vasière Ouest-Gironde. 28^{ème} RST, 30 oct. - 03 nov. 2023, Rennes. **Poster**.

Pereto, C., Baudrimont, M., Coynel, A., 2023. Écodynamique d'un Contaminant Émergent en milieux aquatiques : cas du gadolinium d'origine médicale. Journées Scientifiques EPOC - JEST, 13-14 septembre, Bordeaux. **Oral.**

Labassa, M., Schäfer J., Hani Y.M.I., **Pereto C.,** Bossy C., Latry L., Belly N., Pougnet F., Lerat-Hardy A., Mauffret, A., Burgeot, T., Baudrimont M., Labadie P., Deflandre B., Coynel A., 2022. First assessment of Rare Earth Elements bioaccumulation in the common sole (*Solea solea*) along a continuum between the Gironde Estuary and its West Mud Patch (France). 32^{ème} SETAC, 15-19 Mai, Copenhague. **Poster.**

Pereto C., 2023. Une étude analyse les flux de gadolinium dans l'environnement européen. **Interview** pour un article de presse spécialisée en imagerie médicale (docteur IMAGO). Avril 2023. <https://docteurimago.fr/actualite/produits/une-etude-analyse-les-flux-de-gadolinium-dans-lenvironnement-europeen/>

Pereto, C., Baudrimont, M., Coynel, A., 2022. Flux d'un contaminant émergent dans l'estuaire de la Gironde et bioaccumulation chez l'huitre : cas du gadolinium. Journée Estuaire de la Gironde, 12 décembre 2022, Bordeaux. **Oral.**

Pereto, C., Coynel, A., Baudrimont, M., 2022. Cinétiques d'accumulation et de dépuration d'un contaminant émergent chez l'huître : cas du gadolinium. 5^{ème} JILO, 10-13 octobre, Corte. **Oral.**

Pereto, C., Lerat-Hardy, A., Baudrimont, M., Coynel, A., 2022. European fluxes of anthropogenic gadolinium to ocean: a model based on demography and access to healthcare. 32^{ème} Goldschmidt, 7-17 juillet, Hawaii. **Oral.**

Pereto, C., Coynel, A., Lerat-Hardy, A., Baudrimont, M., 2021. Estimation des flux en gadolinium anthropique exportés à l'océan : Approche couplée entre réseau d'observation sur la Garonne et base de données de consommation des médicaments en France et en Europe. Colloque ILICO / EVOLECO, 3-5 novembre, La Rochelle. **Poster.**

Productions scientifiques extérieures à la thèse

▪ Articles scientifiques

Grzebyk, D., Pasqualini, V., Garrido, M., Quilichini, Y., **Pereto, C.,** Cecchi, P., 2022. Insight into the morphology and genetic diversity of the *Chaetoceros tenuissimus* (Bacillariophyta) species complex. European Journal of Phycology 1–19. <https://doi.org/10.1080/09670262.2022.2029949>

Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Schäfer, J., Marache, A., **Pereto, C.,** Bossy, C., Capdeville, M.-J., 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). Arch Environ Contam Toxicol. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00816-4>

Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Dutruch, L., **Pereto, C.,** Bossy, C., Gil-Diaz, T., Capdeville, M.-J., Blanc, G., Schäfer, J., 2019. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies. Science of The Total Environment 656, 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.343>

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., Blanc, G., 2019. Tellurium behaviour in a major European fluvial–estuarine system (Gironde, France): fluxes, solid/liquid partitioning and bioaccumulation in wild oysters. *Environ. Chem.* 16, 229. <https://doi.org/10.1071/EN18226>

Bertucci, A., Pierron, F., Gourves, P.-Y., Klopp, C., Lagarde, G., **Pereto, C.**, Dufour, V., Gonzalez, P., Coynel, A., Budzinski, H., Baudrimont, M., 2018. Whole-transcriptome response to wastewater treatment plant and stormwater effluents in the Asian clam, *Corbicula fluminea*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 165, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.090>

▪ Autres valorisations

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? 7^{ème} Conférence Eau et Santé, 7-8 Novembre, 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). 28^{ème} Goldschmidt, 12-17 Août, 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*). 14^{ème} ECOBIM, 22-23 Mai, Bordeaux. **Poster.**

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
CHAPITRE 1 : Les Terres Rares : abondances, usages, comportements	9
Introduction	11
I. Généralités sur les Terres Rares	12
I.1. Caractéristiques physico-chimiques	12
I.2. Abondance naturelle	13
I.3. Ressources, exploitation et usages des REEs.....	15
I.4. Enjeux environnementaux.....	17
II. Méthodes de traitement des données sur les REEs.....	20
II.1. Concentrations et sommes de concentrations	20
II.2. Normalisation et spectres en REEs	22
II.3. Analyses qualitatives sur les spectres en REEs.....	24
II.4. Analyses quantitatives sur les spectres en REEs	26
II.4.1. Quantification de la forme des spectres en REEs	26
II.4.2. Quantification des anomalies en REEs.....	28
III. Géochimie le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan.....	32
III.1. Géochimie dans les eaux continentales de surface	32
III.1.1. Distribution des concentrations en REEs	32
III.1.2. Partitionnement et fractionnement des REEs en rivière	34
III.2. Géochimie en milieu estuarien	38
III.2.1. Réactivité géochimique des REEs en milieu estuarien.....	38
III.2.2. Zoom 1.A – Comportement des REEs le long du gradient de salinité de l’estuaire de la Gironde	42
III.3. Géochimie en milieu marin.....	48
Synthèse du chapitre	51

CHAPITRE 2 : Écodynamique des Terres Rares chez les organismes aquatiques 53

Introduction	55
I. Les REEs : éléments essentiels ou toxiques ?	57
II. Concentrations et transferts des REEs naturelles	60
II.1. Voies de transfert et bioaccumulation des REEs	60
II.2. Concentrations en REEs et variabilités	61
II.3. Transfert trophique et influence de l'habitat sur les concentrations	64
III. Concentrations de référence chez les organismes aquatiques	68
III.1. Intérêt des concentrations de référence	68
III.2. Zoom 2.A – Base de données de concentrations en REEs chez les organismes aquatiques	69
III.3. Etude 2.A – Global natural concentrations of Rare Earth Elements in aquatic organisms: Progress and lessons from fifty years of studies	73
III.3.1. Résumé	73
III.3.2. Introduction	78
III.3.3. Materials & Methods	80
III.3.4. Results & Discussion	83
III.3.5. Research perspectives	99
IV. Influences combinées du régime trophique et de l'habitat.....	102
IV.1. Intérêt des spectres normalisés et de leurs descripteurs	102
IV.2. Etude 2.B – Relationship between REE distributions and biological or ecological traits of marine benthic fauna: application of multivariate analyses	107
IV.2.1. Résumé	107
IV.2.2. Introduction	111
IV.2.3. Material & methods.....	113
IV.2.4. Results.....	116
IV.2.5. Discussion	122
V. Echelle populationnelle et organotropisme des REEs	131
V.1. Influences du sexe et de l'âge des individus	131
V.2. Organotropisme des REEs.....	134
V.3. Zoom 2.B – Organotropisme des REEs chez une population de <i>Solea solea</i> issue de la vasière Ouest-Gironde.....	137
VI. Contaminations par les REEs d'origine anthropique	141

Synthèse du chapitre	145
----------------------------	-----

CHAPITRE 3 : Écodynamique du gadolinium comme contaminant émergent issu des usages médicaux	147
--	------------

Introduction	149
I. Agents de contraste à base de gadolinium : usages & consommation 151	
I.1. Les agents de contraste à base de gadolinium	151
I.2. Zoom 3.A – Consommation de Gd-CAs en France de 2014 à 2022	154
II. Caractérisation et comportement dans les milieux aquatiques	157
II.1. Quantification des anomalies en Gd	157
II.2. Anomalies et concentrations de Gd en milieu urbain	157
II.2.1. Emissions de Gd-CAs par les stations de traitement des eaux usées	157
II.2.2. Transfert vers les eaux potables	159
II.3. Partitionnement et réactivité dans les milieux aquatiques	160
II.3.1. Transfert sur le continuum Rivière-Estuaire-Océan	160
II.3.2. Zoom 3.B – Transferts et comportement du Gd _{anth} sur le continuum Garonne-Gironde	164
III. Estimation des flux de Gd anthropique	169
III.1. Flux ponctuels et chroniques temporelles	169
III.2. Etude 3.A – European fluxes of medical gadolinium to the ocean : A model based on healthcare databases	171
III.2.1. Résumé	171
III.2.2. Introduction	174
III.2.3. Material & Methods	175
III.2.4. Results & Discussion	180
III.2.5. Conclusion	185
IV. Biodisponibilité et bioaccumulation chez les organismes aquatiques 186	
IV.1. Contaminations chez les espèces d'eaux douces	186
IV.2. Etude 3.B – <i>Corbicula fluminea</i> : A sentinel species for urban Rare Earth Element origin 189	
IV.2.1. Résumé	189
IV.2.2. Introduction	192
IV.2.1. Materials & Methods	194
IV.2.2. Results	198
IV.2.3. Discussion	206

IV.2.4.	Summary and perspectives	209
IV.3.	Contaminations chez les espèces marines.....	211
V.	Etude 3.C – Kinetics of organ-specific accumulation and depuration of a gadolinium-based contrast agent in the Oyster <i>Magallana gigas</i>	214
V.1.	Résumé	214
V.2.	Introduction	217
V.3.	Materials & methods	218
V.4.	Results & discussion	222
V.5.	Conclusion.....	233
	Synthèse du chapitre.....	235

Conclusion et Perspectives	237
---	------------

I.	Conclusions majeures	239
I.1.	Synthèse des connaissances sur la géochimie et la bioaccumulation des REEs.....	239
I.2.	Approfondissement des connaissances aux interfaces Milieux-Organismes et inter-organismes à l'aide de méthodes innovantes	240
I.3.	Trajectoires de contaminations en Gd _{anth} dans le milieu et bioaccumulation	241
II.	Perspectives étendues et Recommandations.....	243
II.1.	Verrous autour des trajectoires de contaminations en Gd-CAs.....	243
II.1.1.	Etablissement de valeurs de référence et distribution spatiale des contaminations	243
II.1.2.	Affiner le modèle de flux de Gd _{anth} à l'échelle de la France	244
II.1.3.	Dégradation des Gd-CAs dans le milieu naturel et enjeux environnementaux	246
II.2.	Verrous méthodologiques pour l'étude des organismes aquatiques.....	247
II.2.1.	Visualisation des anomalies positives en Gd chez les organismes	247
II.2.2.	Perspectives concernant les normalisateurs biologiques	248
II.3.	Verrous autour des espèces bioindicatrices du Gd d'origine médicale et autres REEs..	250

Références	255
-------------------------	------------

Annexes.....	293
---------------------	------------

Annexes 1 – figures supplémentaires de l'étude 2.A.....	294
Annexes 2 – figures supplémentaires de l'étude 2.B.....	300
Annexe 3 – Labassa <i>et al.</i> (2023).....	302

Annexes 4 – figures supplémentaires de l'étude 3.A.....	312
Annexes 5 – figures supplémentaires de l'étude 3.B	314
Annexes 6 – figures supplémentaires de l'étude 3.C.....	315
Annexes 7 – A global-scale biological reference for normalizing REE concentrations in aquatic organisms.....	319

Introduction générale

Depuis son élaboration au début des années 2000, le concept de « **zone critique** » s'est imposé dans les recherches scientifiques modernes visant à comprendre notre environnement dans sa globalité (National Research Council, 2001). Cette zone de la surface terrestre, où interagissent l'hydrosphère, l'atmosphère, la géosphère, la pédosphère et la biosphère, est le lieu où l'humanité réside et exerce une pression croissante. Ce concept de « zone critique » nous invite à relever le **défi d'une compréhension globale de notre environnement, nécessitant une approche scientifique pluridisciplinaire** qui intègre toute la variabilité spatio-temporelle des interactions en jeu (Gaillardet et al., 2018).

Les écosystèmes composant notre environnement subissent une multitude de pressions anthropiques menant à leur détérioration continue. Les écosystèmes aquatiques sont particulièrement vulnérables à ces pressions (Meybeck, 2003), qu'elles soient physiques (e.g. prélèvements d'eau ; surexploitation des ressources), chimiques (e.g. rejets de contaminants organiques et inorganiques) ou biologiques (e.g. introduction d'espèces exotiques envahissantes). **Les contaminations chimiques, issues des activités industrielles, agricoles et urbaines, constituent des pressions anthropiques majeures pour ces écosystèmes aquatiques, qui deviennent les réceptacles finaux de ces polluants** (Schwarzenbach et al., 2006).

Les écosystèmes estuariens et côtiers, en particulier, sont des zones sensibles et complexes, soumises à des changements globaux (e.g. salinisation, augmentation des températures) ainsi qu'à de nombreuses pressions anthropiques locales (e.g. rejets urbains, agricoles et industriels, pression de pêche, activité portuaire). Pourtant, ces zones, à l'interface entre continent et océan ouvert, revêtent une importance écologique (e.g. diversité biologique, nurserie, transition d'espèces migratrices) et économique (e.g. pêche récréative et industrielle, ports de plaisance et industriels) majeure (e.g. Barbier et al., 2011 ; Kennish, 2002). **La sauvegarde de ces écosystèmes nécessite une compréhension approfondie des pressions anthropiques à grande échelle spatio-temporelle.**

L'exploitation et l'usage massif des éléments traces métalliques (ETM) dans les activités humaines sont connus pour être responsables de nombreuses contaminations, aussi bien ponctuelles que diffuses (e.g. extraction et traitement des minerais, essences plombées, biocides agricoles ; e.g. Dudka and Adriano, 1997 ; Pacyna and Pacyna, 2001), dont certaines ayant conduit à des catastrophes environnementales et sanitaires majeures (e.g. contamination des ressources alimentaires et de l'eau en arsenic, cadmium, mercure, plomb ; Järup, 2003). A ces sources historiques de contamination en ETM « classiques », s'ajoutent aujourd'hui de nouvelles sources (e.g. médecine moderne, nanomatériaux, catalyse automobile) entraînant l'apparition de contaminants émergents dans l'environnement (e.g. Ravindra et al., 2004 ; Wijnhoven et al., 2009). Aujourd'hui, la Directive Cadre

sur l'Eau encourage à prendre en compte ces substances classifiées comme émergentes et apparaissant comme néfastes pour les organismes aquatiques (Botta and Dulio, 2012). **Comprendre l'écodynamique de ces « nouveaux » contaminants métalliques** (e.g. platine, antimoine, terres rares ; e.g. Abdou et al., 2016 ; Ayrault et al., 2013 ; Gil-Díaz et al., 2018 ; Lerat-Hardy et al., 2019) **dans les milieux aquatiques constitue un enjeu environnemental et sociétal majeur.**

Parmi ces contaminants émergents, l'apport de Terres Rares (REEs ; *Rare Earth Elements*) dans les hydrosystèmes a considérablement augmenté au cours des vingt dernières années (e.g. Hatje et al., 2016 ; Kulaksız and Bau, 2013 ; Sanders et al., 2013). Les REEs, un groupe d'éléments chimiques allant du lanthane (La) au lutécium (Lu), possèdent des propriétés physico-chimiques similaires (i.e. degrés d'oxydations similaires et rayons ioniques proches ; Shannon, 1976) leur conférant un comportement géochimique cohérent dans l'environnement. Du fait de ces propriétés, les REEs d'origine naturelle sont depuis plus de 50 ans étudiées en géochimie et sont notamment considérées comme d'excellents traceurs des processus environnementaux de surface (e.g. érosion mécanique, altération chimique, conditions redox ; Johannesson and Xiaoping, 1997 ; Laveuf and Cornu, 2009).

Au cours des vingt dernières années, le développement des technologies modernes (e.g. multimédia, médecine, aérospatial) et de leur accessibilité (e.g. smartphone, véhicule électrique) ont entraîné une extraction et une consommation massives des REEs dans le monde (Liu et al., 2023). Les décisions récentes de politiques énergétiques visant à une décarbonation des ressources énergétiques nécessitent de grandes quantités de REEs, notamment pour une transition vers les énergies « vertes » (e.g. éolien, photovoltaïque) et les véhicules à faible émission de CO₂ (i.e. véhicules électriques et hybrides ; Yano et al., 2016). Cette consommation croissante de REEs a conduit à leur apparition progressive dans les milieux aquatiques via diverses sources industrielles (e.g. extraction et transformation de minerais, catalyse pétrolière ; Bonnail et al., 2017 ; Olmez et al., 1991 ; Sanders et al., 2013), agricoles (e.g. épandage, élevage ; Squadrone et al., 2018 ; Tommasi et al., 2021) et urbaines (e.g. trafic routier, médecine ; Ebrahimi and Barbieri, 2019 ; Lerat-Hardy et al., 2021). **Cependant, des lacunes importantes subsistent sur l'écodynamique de ces REEs naturelles et anthropiques, aussi bien en géochimie (sources, transport, réactivité, devenir) qu'en écotoxicologie (biodisponibilité et bioaccumulation chez les organismes aquatiques ; Piarulli et al., 2021).**

Les rejets urbains, notamment ceux provenant des stations de traitement des eaux usées (STEU), sont responsables de la contamination en REEs la plus fréquemment observée à l'échelle mondiale : la contamination en gadolinium (Gd) d'origine anthropique (Gd_{anth} ; e.g. Brésil - R. L. B. Andrade et al., 2020 ; Allemagne - Bau and Dulski, 1996 ; USA - Hatje et al., 2016 ; Japon - Inoue et al., 2020 ; France - Rétif et al., 2024a). Depuis 30 ans, Gd est largement utilisé sous la forme d'agents de contraste en

imagerie par résonance magnétique. Ces composés stables, injectés chez les patients et excrétés durant plusieurs jours par voie urinaire (Alwasiyah et al., 2019 ; Lancelot, 2016), ne sont pas traités en STEU (e.g. Kümmerer and Helmers, 2000 ; Verplanck et al., 2010, 2005) et se retrouvent distribués le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan (e.g. Hatje et al., 2016 ; Kulaksız and Bau, 2007 ; Lerat-Hardy et al., 2019). Parallèlement à l'augmentation du nombre d'études rapportant la présence de Gd_{anth} , ces contaminants émergents commencent à être observés chez les organismes aquatiques peuplant ce continuum (e.g. Castro et al., 2023 ; Le Goff et al., 2019 ; Perrat et al., 2017). **Cependant, un manque de connaissances persiste concernant les trajectoires à long terme du Gd_{anth} et très peu d'informations sont actuellement disponibles sur sa biodisponibilité, sa bioaccumulation et sa distribution chez les organismes aquatiques** (e.g. Neira et al., 2022 ; Piarulli et al., 2021).

Face à ces lacunes significatives, il apparaît crucial de définir précisément les cycles biogéochimiques des REEs en caractérisant : i) leur distribution ; ii) leur réactivité ; iii) leur biodisponibilité ; et iv) les processus de transfert de ces éléments aux interfaces Rivière-Estuaire-Océan et Milieux-Organismes. En intégrant le concept de « zone critique », les approches pluridisciplinaires couplant Géochimie et Ecotoxicologie sont indispensables pour comprendre les cycles biogéochimiques des REEs naturelles et évaluer les trajectoires de contamination de ces éléments à différentes échelles spatio-temporelles. Ces connaissances permettront de définir l'ampleur des pressions affectant les écosystèmes et les potentiels risques environnementaux et sanitaires associés aux REEs.

Dans ce contexte, cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet de recherche régional BIOTRACEUR² (2020 - 2024), pour *BIOdisponibilité et TRAJectoires des Contaminants Emergents sur le continuum gaRonne-giRonde*, financé par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne et dirigé par Alexandra COYNEL. Ce projet fait suite à une initiative exploratoire menée par les équipes TGM (Alexandra COYNEL) et EA (Magalie BAUDRIMONT) de l'UMR CNRS 5805 EPOC de l'Université de Bordeaux, avec le soutien du Département de recherche en Sciences de l'Environnement de l'Université de Bordeaux. **Les travaux de thèse ont élargi le champ spatio-temporel du projet BIOTRACEUR² en proposant des approches multiples, aussi bien à l'échelle nationale que globale.** Les objectifs scientifiques de cette thèse étaient :

1. **Synthétiser les connaissances disponibles à l'échelle globale sur la géochimie des REEs, le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan ainsi que sur la bioaccumulation des REEs chez les organismes aquatiques, qu'il s'agisse de REEs d'origine naturelle ou anthropique.**
2. **Approfondir les connaissances sur le transfert des REEs naturelles à l'interface milieu-organisme et entre les organismes aquatiques en développant des méthodologies innovantes et adaptées au traitement de données pour l'étude de la bioaccumulation de ces éléments.**

3. Réaliser un focus sur le gadolinium d'origine médicale en évaluant les trajectoires de contaminations (i.e. évolution temporelle) le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan et le potentiel de bioaccumulation par les organismes aquatiques.

Afin de répondre à ces objectifs scientifiques, **ces travaux de thèse se sont appuyés sur une forte interdisciplinarité entre la Géochimie environnementale et l'Ecotoxicologie aquatique**, intégrant également des disciplines telles que l'Ecologie, la Biologie et les *Data Sciences* (e.g. bases de données, modélisation, analyse et traitements statistiques).

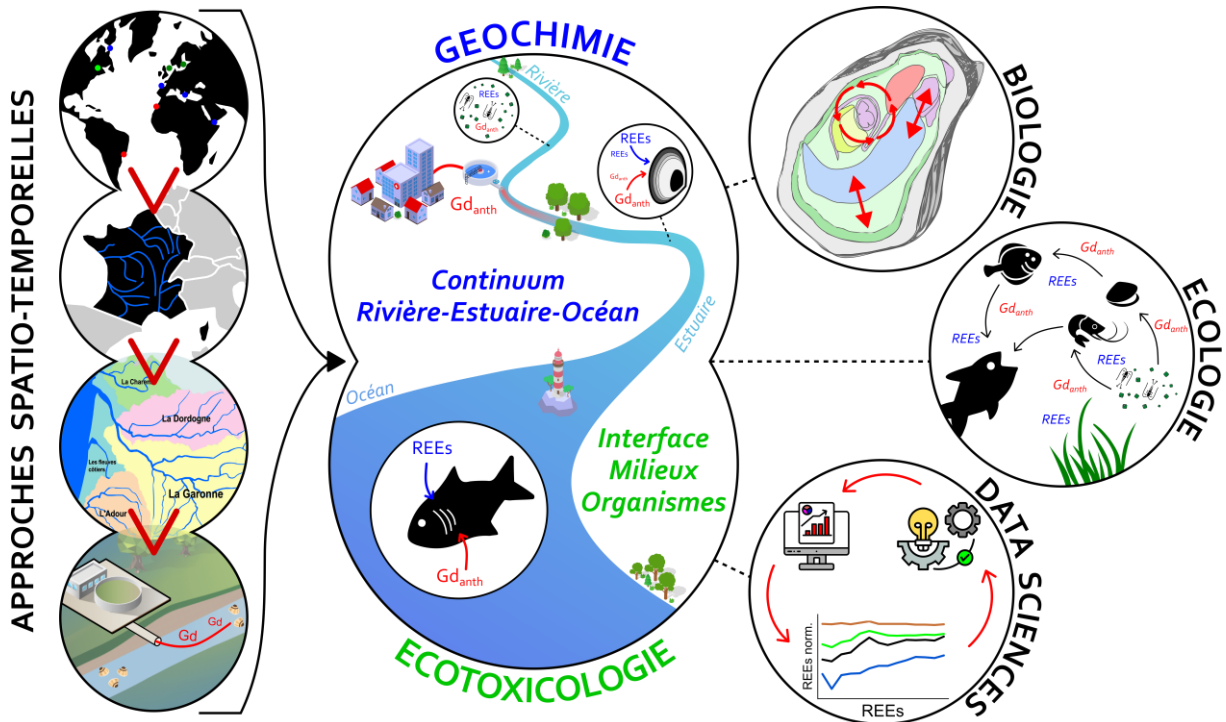
Le manuscrit de thèse est structuré en trois chapitres. Chaque chapitre débute par un sommaire graphique et une introduction détaillant les thèmes abordés et les questions scientifiques associées, et se termine par une figure de synthèse résumant les connaissances apportées. Les chapitres incluent **deux niveaux de valorisations scientifiques** : i) **Cinq Etudes**, organisées sous forme d'articles scientifiques classiques, structurent les chapitres. Ces études sont précédées d'un résumé étendu en français et sont soit publiées en tant que premier auteur dans des revues scientifiques, soit en cours de finalisation ; ii) **Cinq Zooms** soutiennent les Etudes et correspondent à des travaux complémentaires réalisés durant la thèse. Ces zooms, variés (e.g. base de données, cas d'étude), apportent un focus sur des aspects spécifiques et structurants des travaux. Une partie de ces travaux a été valorisée soit en tant que co-auteur, soit sous une autre forme (e.g. conférence, base de données). Les thématiques et valorisations présentes dans les différents chapitres se répartissent de la façon suivante :

- **Le Chapitre 1 propose une synthèse des connaissances disponibles sur les REEs avec un focus sur la géochimie de ces éléments le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan.** Il s'appuie sur un Zoom réalisé durant la thèse et mené dans l'estuaire de la Gironde. Il présente également les généralités sur les REEs, les méthodes de traitement de données, les ressources et les enjeux environnementaux associés aux rejets de ces éléments.
- **Le Chapitre 2 explore l'occurrence des REEs chez les organismes aquatiques ainsi que les transferts des REEs à l'interface Milieux-Organismes et entre ces organismes.** Il s'appuie sur deux Etudes (une publiée et une en finalisation) et sur deux Zooms complémentaires (i.e. une base de données et un article en 2nd auteur). Ce chapitre propose à la fois des travaux à l'échelle régionale et globale.
- **Le Chapitre 3 se concentre sur les contaminations en Gd d'origine médicale de leur source à leur distribution chez les organismes aquatiques.** Il s'appuie sur trois Etudes (deux publiées et une en finalisation) et sur deux Zooms complémentaires (i.e. une base de données

et une étude sur l'estuaire de la Gironde). Ce chapitre combine Géochimie et Ecotoxicologie, avec une approche multi-échelles spatio-temporelles.

Enfin, une partie **Conclusion et Perspectives étendues** clôture ces travaux de thèse en synthétisant les principaux résultats acquis et en développant un certain nombre de perspectives exposant les verrous scientifiques persistants.

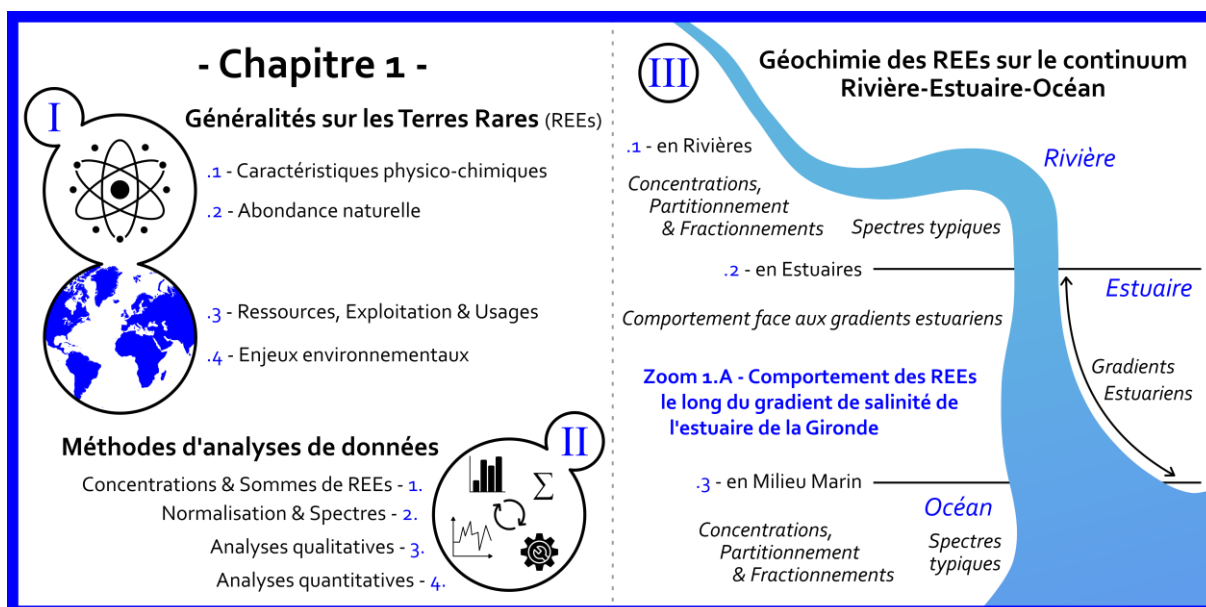
La figure suivante illustre de manière synthétique les grandes thématiques de ces travaux.



**ECODYNAMIQUE DES TERRES RARES DANS LES ECOSYSTEMES AQUATIQUES :
APPROCHES PLURIDISCIPLINAIRE ET MULTI-ECHELLE**

CHAPITRE 1 : Les Terres Rares :

abondances, usages, comportements



Introduction

Le chapitre 1 sert d'introduction au manuscrit de thèse et s'appuie principalement sur une synthèse de la littérature. **L'objectif est alors de proposer une vision générale sur les Terres Rares (REEs) dans l'environnement, avec un focus particulier sur les traitements de données employés et sur la géochimie de ces éléments le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan.** Trois parties composent ce chapitre :

- **Les généralités sur les REEs, de leur nature jusqu'à leur empreinte dans les sciences environnementales.** Cette partie vise à exposer le contexte général autour des REEs en abordant des questions fondamentales : Quelles sont les caractéristiques de ces éléments ? Quelle est leur abondance naturelle ? Pourquoi utilise-t-on les REEs aujourd'hui ? Quels sont les enjeux environnementaux liés à leur exploitation ?
- **Les méthodes d'analyses de données sur les REEs.** Cette partie explore les méthodes de traitement de données communément utilisées lors de l'étude des REEs dans l'environnement, en répondant à plusieurs questions : Quelles sont ces méthodes ? Quels sont leurs avantages et limites ? Quelles informations peut-on en extraire ?
- **Le devenir des REEs dans les milieux aquatiques.** Cette partie aborde les principaux aspects du comportement géochimique des REEs le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan en questionnant différents points : Quelles sont les niveaux de concentrations en REEs dans les hydrosystèmes ? Quel est le partitionnement de ces éléments ? Quelle est la réactivité des REEs face aux variations de conditions environnementales ? Ces aspects de la géochimie des REEs seront appuyés par une étude à l'aide du **Zoom 1.A, s'intéressant à la réactivité des REEs le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde.**

Enfin, ce premier chapitre de la thèse se clôture par une **Figure de synthèse**, récapitulant les points importants du chapitre.

I. Généralités sur les Terres Rares

I.1. Caractéristiques physico-chimiques

Découvertes entre 1794 et 1907, les Terres Rares sont un groupe de 17 éléments comprenant la série des lanthanides (composée des éléments de numéros atomiques $Z = 57$ à $Z = 71$), le scandium (Sc ; $Z = 21$) et l'yttrium (Y ; $Z = 39$). Parmi les lanthanides, seul le prométhium (Pm ; $Z = 61$) ne possède pas d'isotope stable et provient de la fission de l'uranium (^{238}U), avec une période radioactive de 2.63 à 17.7 ans pour les radio-isotopes les plus stables (May and Thoennesen, 2012). Le prométhium n'est donc jamais considéré lors de l'étude des Terres Rares dans l'environnement. Les lanthanides possédant au moins un isotope stable sont alors : lanthane (La ; $Z = 57$) ; cérium (Ce ; $Z = 58$) ; praséodyme (Pr ; $Z = 59$) ; néodyme (Nd ; $Z = 60$) ; samarium (Sm ; $Z = 62$) ; europium (Eu ; $Z = 63$) ; gadolinium (Gd ; $Z = 64$) ; terbium (Tb ; $Z = 65$) ; dysprosium (Dy ; $Z = 66$) ; holmium (Ho ; $Z = 67$) ; erbium (Er ; $Z = 68$) ; thulium (Tm ; $Z = 69$) ; ytterbium (Yb ; $Z = 70$) et lutécium (Lu ; $Z = 71$).

Ces 14 lanthanides sont majoritairement trivalents, caractérisés par un degré d'oxydation +3 très stable et des rayons ioniques proches ($0.861 < \text{RI} < 1.032 \text{ \AA}$; Shannon, 1976), leur conférant des propriétés physico-chimiques similaires. Ainsi, **les lanthanides ont un comportement géochimique** (e.g. distribution, réactivité) **cohérent entre eux dans l'environnement**. Dans les études environnementales, Sc est très souvent écarté pour son rayon ionique beaucoup plus faible ($\text{RI} = 0.745 \text{ \AA}$), impliquant des propriétés physico-chimiques différentes de celles des lanthanides ou de Y (Barrat and Bayon, 2024). Concernant Y, son rayon ionique ($\text{RI} = 0.900 \text{ \AA}$) est très proche de celui de Ho ($\text{RI} = 0.901 \text{ \AA}$), conduisant à des propriétés physico-chimiques proches des lanthanides de numéros atomiques élevés (Nozaki et al., 1997). Selon les éléments étudiés, les auteurs définissent soit les REYs (i.e. *Rare Earth elements and Yttrium* ; Lawrence et al., 2006), soit les REEs (i.e. *Rare Earth Elements*). Les études s'intéressant aux lanthanides et à Y considèrent alors les REYs (i.e. *Rare Earth elements and Yttrium* ; Lawrence et al., 2006). **Dans ce manuscrit, le terme de REEs sera employé par la suite pour désigner l'ensemble des 14 lanthanides possédant des isotopes stables** (i.e. La à Lu ; Y n'ayant pas été étudié).

Les REEs (REE^{3+}) ont des configurations électroniques proches : $[\text{Xe}] 4f^n$ (n entre 0 et 14) dont la couche électronique de valence $4f$ se remplit avec l'augmentation du numéro atomique (Shannon, 1976). Ce remplissage progressif vers les éléments les plus lourds entraîne le phénomène de contraction des lanthanides, correspondant à un écrantage de la charge atomique ayant pour effet la réduction du rayon ionique des éléments (Figure 1). **Malgré des comportements très proches entre REEs, ce phénomène de contraction des lanthanides est au cœur de légères différences de comportement géochimique, observables d'une REE à l'autre** (Sholkovitz, 1995).

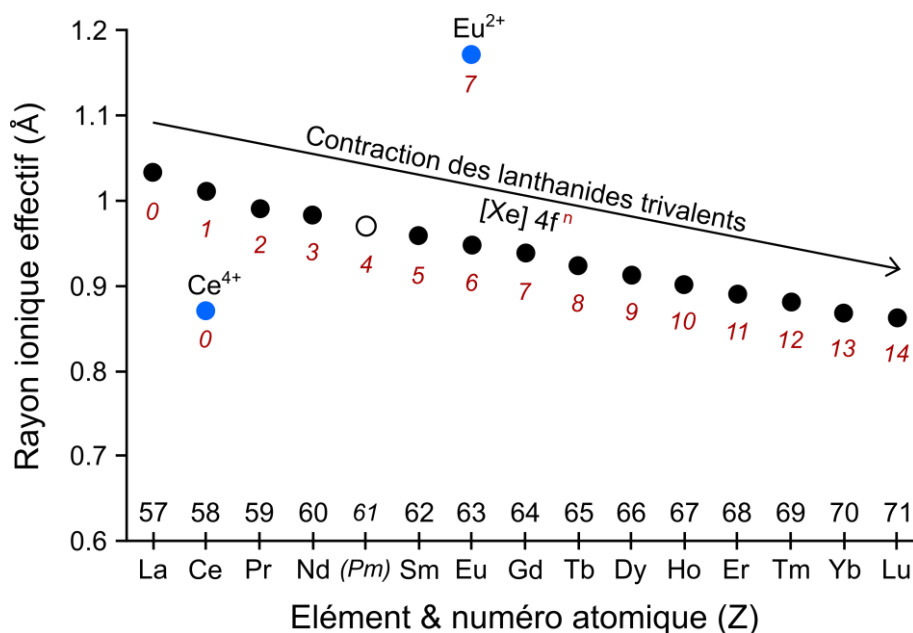


Figure 1 : Rayon ionique effectif (Å ; Shannon, 1976) en coordination 6 des REEs trivalentes (REE³⁺ ; noir), de Ce⁴⁺ et de Eu²⁺ (bleu). Nombre d'électrons (rouge) sur la couche électronique de valence 4f.

Deux exceptions de degrés d'oxydation sont fréquemment rencontrées dans les matrices environnementales : Ce et Eu (e.g. Laveuf and Cornu, 2009 ; Migaszewski and Gałuszka, 2015). En milieu oxydant, Ce³⁺ ([Xe] 4f³) a tendance à perdre son électron de la couche de valence 4f pour devenir Ce⁴⁺ (Barrat et al., 2023a) et atteindre une plus haute stabilité. À l'inverse en conditions réductrices, Eu³⁺ ([Xe] 4f⁶) a tendance à devenir divalent (Eu²⁺) et à atteindre une couche de valence 4f semi-remplie et plus stable ([Xe] 4f⁷ ; Sverjensky, 1984). **La cohérence générale de comportement des REEs, couplée aux singularités de ces deux éléments et à la contraction des lanthanides, nous permettront dans la suite du chapitre de comprendre pourquoi les REEs sont d'excellents traceurs des processus environnementaux.**

1.2. Abondance naturelle

Les réactions de nucléosynthèse sont à l'origine des éléments chimiques présents dans l'univers. Plus l'élément considéré a un numéro atomique élevé (i.e. possède un grand nombre de protons) et plus l'énergie nécessaire à sa formation est élevée. Concernant les éléments plus lourds que le fer, on parle de nucléosynthèse explosive ayant lieu lors de la fin de vie d'une étoile massive (i.e. supernova) ou de la fusion d'étoiles à neutrons (Johnson, 2019). **Lors de ces réactions de nucléosynthèse, l'abondance des éléments lourds formés décroît avec l'augmentation du numéro atomique.** Ce sont ces réactions de nucléosynthèse qui sont à l'origine des 14 REEs stables dans l'univers. L'abondance cosmique des éléments chimiques est également marquée par une différence d'abondance relative entre les éléments de numéros atomiques pairs, plus abondants et plus stables

que leurs voisins directs de numéros atomiques impairs. **L'abondance cosmique des éléments chimiques varie alors en dent de scie d'un élément à l'autre et se nomme l'effet Oddo-Harkins.**

Ces deux phénomènes d'abondances relatives sont observés lorsque l'on s'intéresse aux concentrations en REEs dans la croûte continentale supérieure de la Terre (UCC ; Upper Continental Crust ; Taylor and McLennan, 1985). Ainsi, l'abondance relative des REEs est décroissante avec l'augmentation du numéro atomique et varie en dent de scie d'une REE paire à sa voisine directe impaire (Figure 2). L'abondance relative des REEs dans l'UCC varie alors d'un facteur 200 entre Ce (64 µg/g), le plus abondant et Lu (0.32 µg/g), le moins abondant.

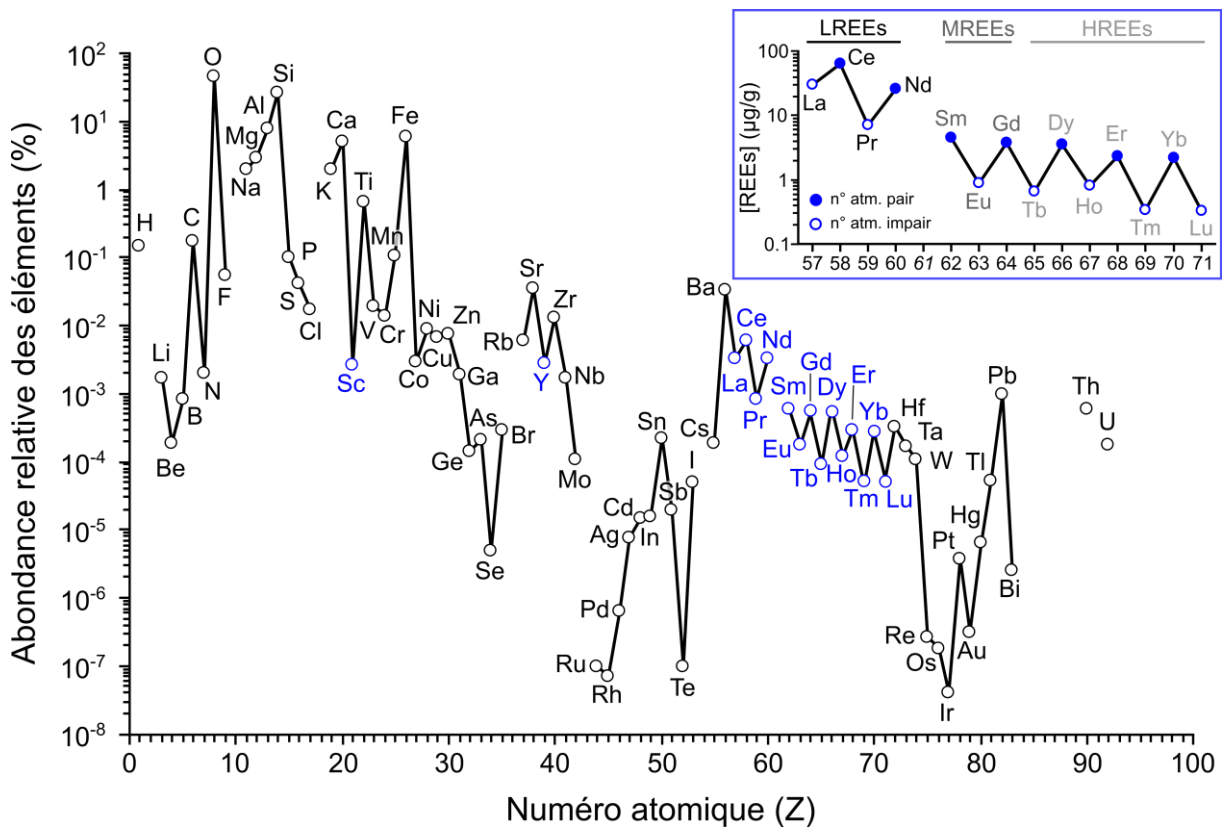


Figure 2 : Abondances relatives (%) des éléments chimiques dans la croûte continentale supérieure. Groupe des 17 REEs (bleu) et focus sur la série des 14 REEs stables (encart). Les concentrations moyennes des 14 REEs dans l'UCC (Taylor and McLennan, 1985) sont classées selon leur numéro atomique (pair, impair) et leur groupe d'abondance (LREEs, MREEs, HREEs).

Ces phénomènes d'abondance relative, couplés à la large gamme de masses atomiques des REEs (138 u < m < 175 u), permettent de classer ces éléments selon trois groupes (Figure 2 ; e.g. Arienzo et al., 2022 ; Haque et al., 2014) : **les REEs légères (LREEs ; La à Nd) ; les REEs intermédiaires (MREEs ; Sm à Gd) ; et les REEs lourdes (HREEs ; Tb à Lu).** Cette classification en trois groupes sera celle retenue dans la suite de ce manuscrit. Il est cependant important de noter que cette classification n'est pas fixe, ni en termes de nombre de groupes (i.e. de nombreux auteurs définissent uniquement deux groupes : LREEs et HREEs ; e.g. Taylor and McLennan, 1985), ni en termes de point de scission

(i.e. certains auteurs définissent les MREEs comme allant de Sm à Ho ; Migaszewski and Gałuszka, 2015).

Les concentrations en REEs dans l'UCC varient selon trois ordres de grandeur, entre 64 µg/g (Ce) et 0.32 µg/g (Lu ; [Figure 2](#) ; [Taylor and McLennan, 1985](#)). En comparaison à d'autres Eléments Traces Métalliques (ETM) largement étudiés et exploités, les REEs ne sont pas si rares. Les LREEs les plus abondantes (La, Ce, Nd ; 26 – 64 µg/g) se distribuent dans la gamme du zinc (Zn ; 71 µg/g), du nickel (Ni ; 50 µg/g), ou encore du cuivre (Cu ; 25 µg/g). Les HREEs les moins abondantes (Tm, Lu ; ≈ 0.3 µg/g) se distribuent quant à elles dans la gamme du cadmium (Cd ; 0.1 µg/g) ou de l'antimoine (Sb ; 0.2 µg/g).

Depuis plus de 60 ans, les REEs sont largement étudiées dans la littérature pour leurs caractéristiques physico-chimiques particulières et leurs spécificités de comportement dans l'environnement ([Barrat and Bayon, 2024](#)). **Après plusieurs décennies de recherche, les REEs n'ont pourtant jamais autant été au centre des questionnements scientifiques que depuis ces vingt dernières années** ([Blinova et al., 2020](#)). Les raisons de cet intérêt récent sont alors à chercher du côté de l'usage de ces éléments dans nos sociétés modernes.

1.3. Ressources, exploitation et usages des REEs

Les REEs sont relativement abondantes dans l'UCC et se retrouvent associées dans plusieurs centaines de minéraux incluant des carbonates, des silicates, ou encore des phosphates (e.g. [Balaram, 2023](#) ; [Khan et al., 2016](#)). Ces minéraux se retrouvent en grande quantité dans plusieurs types de minerais primaires (e.g. carbonatites ; roches alcalines ignées) et secondaires (e.g. argiles ioniques ; [Liu et al., 2023](#)). Ces minerais d'intérêt forment des dépôts répartis de façon hétérogène autour du globe. Ainsi, cinq pays (i.e. Chine, Vietnam, Brésil, Russie, Inde ; [Figure 3](#)) détiennent sur leurs territoires 92% des 300 millions de tonnes d'oxydes de REEs (REOs) connues sur la planète. Avec presque 100 millions de tonnes de REO, le seul dépôt de Bayan Obo (Chine) représente un tiers de la ressource mondiale en REEs ([Liu et al., 2023](#)).

Bien que les REEs soient largement plus abondantes dans l'UCC que d'autres éléments exploités comme l'or, l'argent, ou les platinoïdes (e.g. platine, palladium), ces fortes abondances n'impliquent pas nécessairement une exploitation facilitée de ces ressources. Ainsi, moins de dix minéraux contenant des REEs sont aujourd'hui considérés comme économiquement exploitables, dont : la bastnäsite ((Ce,La)(CO₃)F), le xénotime (YPO₄) et la monazite ((Ce,La,Nd,Th)PO₄ ; [Balaram, 2023](#) ; [Khan et al., 2016](#)). Avec une vingtaine de mines actives, la production annuelle mondiale de REOs s'élevait à 300 000 tonnes en 2022 ([Liu et al., 2023](#)). Cette production, inégalement répartie, est

dominée par la Chine avec 70% de la production, suivie par les USA et l’Australie avec 14% et 6% de la production, respectivement (Figure 3).

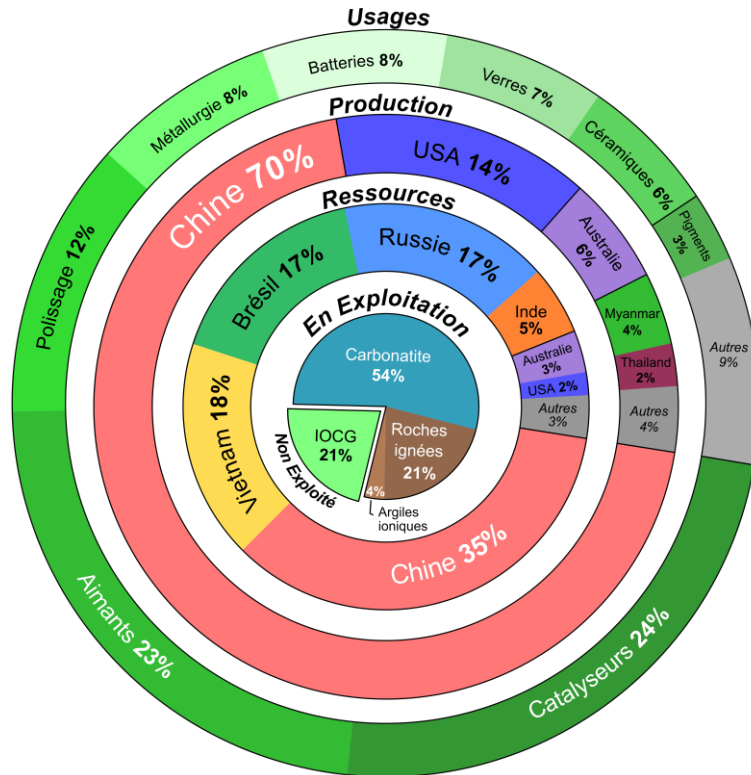


Figure 3 : Types de dépôts exploités pour l’extraction des REEs (% ; camembert central) ; Pays détenant les ressources minières en REEs à l’échelle globale (% ; premier anneau) ; Pays exploitant leurs ressources en REEs à l’échelle globale (% ; second anneau) ; Secteurs d’utilisation des REEs (% ; anneau extérieur). IOCG (Iron oxide copper-gold deposits). Données issues de (Goodenough et al., 2018 ; Liu et al., 2023 ; Yan et al., 2020 ; Zhou et al., 2017).

Historiquement, l’exploitation des ressources minières en REEs peut être étudiée en trois périodes, correspondant à des changements d’usages de ces éléments. Avant 1950, 5 000 tonnes de REOs étaient produites et consommées dans le monde (Zhou et al., 2017). Les REEs n’étaient pas utilisées dans des produits du quotidien mais quasi-exclusivement dans l’armement, y compris le développement des armes nucléaires, et ont donc été dès cette période **des éléments d’intérêt stratégique majeur** (Klinger, 2015). Entre 1950 et 2017, la production et la consommation de REOs ont largement augmenté, atteignant un maximum de 130 000 t/an à la fin des années 2000, pour une augmentation moyenne d’environ +5 %/an sur cette période (Zhou et al., 2017). Cette forte augmentation est essentiellement liée à la diversification des usages des REEs depuis les années 1960 (e.g. catalyseurs, aimants, polissage, métallurgie ; Figure 3). **Depuis bientôt 20 ans, les REEs se retrouvent dans tous nos appareils multimédias du quotidien** (e.g. ordinateurs, télévisions, smartphones) **et sont largement utilisées dans les énergies renouvelables, les hautes technologies et l’aérospatial** (e.g. Balaram, 2019 ; Yan et al., 2020).

Depuis 2017, il est possible d'observer la plus forte augmentation de production et de consommation des REEs, avec une augmentation de plus de 200% en moins de 10 ans (Liu et al., 2023). En parallèle, les ressources connues de REOs sont passées de 130 millions de tonnes en 2015 (Dostal, 2017) à 300 millions de tonnes en 2022, traduisant une forte augmentation de la prospection minière. Aujourd'hui, ce sont environ 130 projets d'exploitation minière de REEs qui sont en cours de développement dans le monde, avec notamment des projets d'exploitation en Suède, au Groenland ou encore en Espagne (Liu et al., 2023). **Ces changements brutaux s'associent directement aux changements de politiques énergétiques ayant eu lieu ces dernières années et visant une décarbonation des ressources énergétiques** en passant vers les énergies « vertes » telles que l'éolien et le photovoltaïque. A cela, s'ajoutent les décisions récentes d'une transition vers les véhicules électriques, dont les batteries modernes nécessitent l'usage des REEs.

1.4. Enjeux environnementaux

L'explosion de la demande mondiale en REEs et la multiplication des projets d'exploitation minière posent un certain nombre de questions autour des rejets de ces éléments dans l'environnement et de leurs potentiels impacts chez les organismes et *in fine* chez l'Homme.

Les zones d'extractions minières sont connues pour leurs impacts sanitaires et environnementaux majeurs, quel que soit l'élément exploité (e.g. Agboola et al., 2020 ; Weng et al., 2013). Concernant les REEs, de nombreuses études ont pu montrer les effets néfastes d'une exposition aux REEs par inhalation, chez les travailleurs des sites d'extraction ou les habitants aux alentours (e.g. Hao et al., 2015 ; Pagano et al., 2019 ; Wei et al., 2013). D'autres travaux ont pu montrer l'impact des rejets miniers sur les écosystèmes proches ou en aval de rejets contaminés, dans les hydrosystèmes (Bonnail et al., 2017 ; Delgado et al., 2012 ; Forsyth et al., 2023). **Il n'existe pas encore d'exploitations minières de REEs en Europe** (excepté en péninsule de Kola, Russie). **Cependant, d'autres sources d'émissions secondaires existent et sont à considérer.**

Les REEs sont largement présentes dans de nombreux minéraux phosphatés (Balaram, 2019 ; Khan et al., 2016). **Plusieurs auteurs ont pu observer la présence de contaminations en REEs issues des minerais phosphatés, exploités pour la production des fertilisants agricoles** (Gaudry et al., 2007 ; Sanders et al., 2013 ; Tranchida et al., 2011). Ces contaminations en REEs sont notamment présentes sur les sites industriels de transformation de ces minerais riches en phosphates (Brito et al., 2018). Ces REEs d'origine anthropique sont alors transférées vers les milieux aquatiques lors du lessivage ou de la lixiviation des déchets de transformation comme le phosphogypse (Bosco-Santos et al., 2017). Gaudry et al. (2007) ont par exemple observé ces contaminations le long des côtes du Maroc via l'analyse de macroalgues (*Ulva lactuca*) présentes en amont et en aval du rejet industriel (Figure 4A).

Brito et al. (2018) ont également observé des contaminations similaires dans les sédiments estuariens du Tage (Portugal).

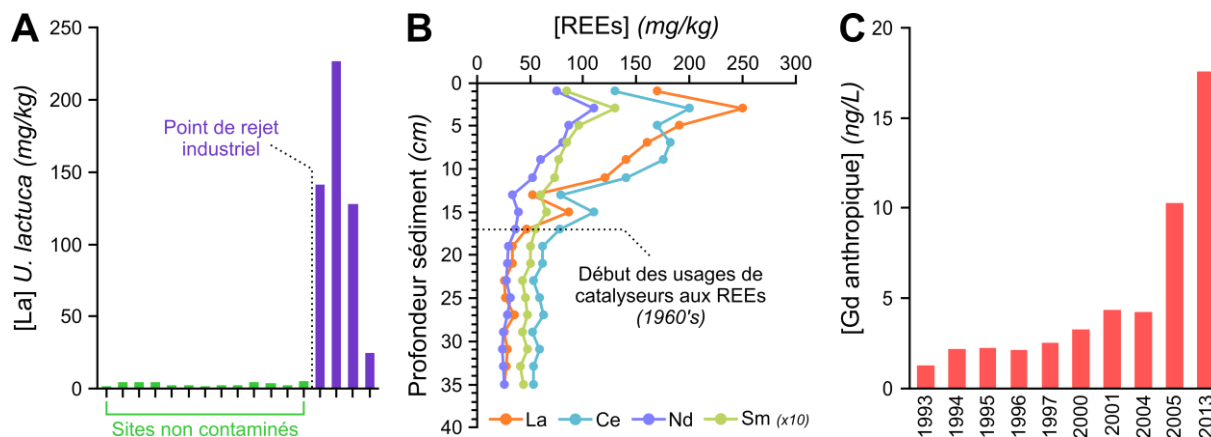


Figure 4 : Cas de contaminations en REEs d'origine anthropique. **A**) Contaminations issues d'usines de traitement des minerais phosphatés (Chorophytes ; côtes du Maroc ; données de Gaudry et al., 2007). **B**) Contaminations issues de l'usage de catalyseurs aux REEs pour l'industrie pétrolière (sédiments marins ; côtes des USA ; données de Olmez et al., 1991). **C**) Contaminations issues de l'usage de Gd dans le domaine médical (fraction dissoute ; baie de San Francisco ; données de Hatje et al., 2016).

A partir des années 1960 et de l'extraction des REEs dans la première mine géante d'exploitation (Mountain Pass, USA ; Liu et al., 2023), **les LREEs ont été utilisées comme catalyseurs dans les étapes de craquage du pétrole** (e.g. Kogel et al., 2006 ; Kulaksız and Bau, 2011a ; Kulkarni et al., 2006). Olmez et al. (1991) est une des premières études à mettre en évidence la présence de contaminations en LREEs issues de ces industries (**Figure 4B**). Ces auteurs ont pu observer de forts enrichissements en La, Ce, Nd et Sm dans une carotte de sédiments marins côtiers (Californie, USA) et ont pu attribuer ces enrichissements à l'usage des LREEs comme catalyseurs dans l'industrie pétrolière, présente en amont. Plus récemment sur le Rhin (Allemagne), ce type de contaminations a été observé à l'aval des rejets industriels d'une usine de fabrication de catalyseurs destinés à l'industrie pétrolière (Kulaksız and Bau, 2011a, 2013). Ces études ont pu montrer la présence de fortes concentrations en La et Sm dans la fraction dissoute des eaux du Rhin et dans les coquilles du mollusque bivalve *Corbicula fluminea* présent à l'aval du rejet industriel (Merschel and Bau, 2015). **La présence de REEs d'origine anthropique chez des organismes *in situ* pose alors la question du potentiel impact de ces contaminants émergents sur les écosystèmes aquatiques.**

Les LREEs sont également utilisées comme catalyseurs dans l'industrie automobile (e.g. Lerat-Hardy et al., 2021 ; Wiseman et al., 2016). **Les ajouts de Ce sous forme de nanoparticules CeO₂ sont notamment utilisés dans les pots catalytiques** (e.g. Navarro-Espinoza et al., 2021 ; Wiseman et al., 2016). Ces additifs se retrouvent alors dans les poussières de route issues du trafic routier et sont ensuite transférées par lessivage des routes vers les milieux aquatiques (e.g. Lerat-Hardy et al., 2021 ; Navarro-Ciurana et al., 2023).

Depuis la fin des années 1980, Gd est utilisé sous forme d'agents de contraste pour améliorer les images obtenues lors des examens d'imagerie par résonance magnétique (IRM). Ces composés organométalliques à base de Gd, non traités en station de traitement des eaux usées (e.g. [Knappe et al., 2005](#) ; [Telgmann et al., 2012](#) ; [Verplanck et al., 2010](#)), se retrouvent alors dans les milieux aquatiques. Ces contaminants émergents ont été observés pour la première fois en 1996 dans les eaux de rivières européennes ([Bau and Dulski, 1996](#)). Depuis, ces contaminations en Gd d'origine médicale ont été observées tout autour du globe (e.g. [Louis et al., 2023](#) ; [Nozaki et al., 2000a](#) ; [Pedreira et al., 2018](#)) et certains auteurs ont pu montrer des augmentations marquées des concentrations en Gd d'origine anthropique au cours du temps ([Figure 4C](#) ; e.g. [Hatje et al., 2016](#) ; [Lerat-Hardy et al., 2019](#)). Dans la fraction dissoute des eaux de la baie de San Francisco (USA), [Hatje et al. \(2016\)](#) ont notamment pu mettre en lumière l'augmentation des concentrations en Gd, avec des concentrations passant de 1.3 ng/L en 1993 à 17.6 ng/L en 2013 ([Figure 4C](#)). **Ces contaminants à base de Gd seront abordés en détail dans le chapitre 3.**

De nombreuses études ont montré de meilleurs rendements agricoles lors de l'addition de REEs aux fertilisants phosphatés (e.g. [Hu et al., 2004](#) ; [Liang et al., 2005](#) ; [Pang et al., 2002](#)). Depuis les années 1990, **les REEs sont utilisées comme additifs dans les fertilisants phosphatés agricoles et dans l'alimentation du bétail** (e.g. [Abdelnour et al., 2019](#) ; [Squadrone et al., 2018](#)), **notamment en Chine**. Ces usages entraînent alors des rejets diffus dans l'environnement avec des enrichissements des sols en REEs et le transfert progressif de ces contaminants vers les milieux aquatiques via le lessivage et la lixiviation des sols agricoles ([Ramos et al., 2016](#)).

Enfin, dans les années à venir, il est probable que de nouvelles sources de contaminations en REEs apparaîtront dans l'environnement, liées par exemple à l'utilisation croissante de REEs dans les batteries, les panneaux photovoltaïques et autres ressources liées aux transitions énergétiques.

Au vu de ces multiples sources de REEs d'origine anthropique, il apparaît crucial de s'intéresser à l'émergence de ces contaminants dans l'environnement. Il est alors important de caractériser leur entrée dans les hydrosystèmes et leur transfert le long des continuum Rivière-Estuaire-Océan, autant dans les matrices abiotiques que biologiques. **Il semble alors nécessaire d'aborder les méthodes d'analyses de données ayant été développées pour l'étude de ces éléments dans l'environnement.**

II. Méthodes de traitement des données sur les REEs

II.1. Concentrations et sommes de concentrations

Comme pour l'étude de tout autre ETM, il est naturellement possible de s'intéresser aux concentrations en REEs dans les matrices environnementales. Cette approche est par exemple pertinente lors de la comparaison de données vis-à-vis de la littérature (e.g. [Escobedo Mondragón et al., 2023](#) ; [Labassa et al., 2023](#)), lors de travaux *in situ*, ou encore lors d'expérimentations en laboratoire (e.g. [Figueiredo et al., 2018](#) ; [Herrmann et al., 2016](#)). **Cette approche par les concentrations est principalement pertinente pour l'étude de REEs individuelles** mais devient limitée lors de la comparaison des concentrations en REEs les unes par rapport aux autres.

L'abondance décroissante des REEs avec l'augmentation du numéro atomique, couplée à l'effet Oddo-Harkins, implique inmanquablement des concentrations supérieures des LREEs par rapport aux MREEs, elles-mêmes supérieures aux HREEs et des concentrations supérieures des REEs de numéros atomiques pairs par rapport aux REEs impaires voisines ([Figure 2](#)). **Ces différences de concentrations sont alors des caractéristiques classiquement observées dans les matrices environnementales.** De plus, leur configuration électronique proche leur confère un comportement similaire dans l'environnement, entraînant généralement de **fortes corrélations linéaires et positives entre les concentrations des différentes REEs** (e.g. [Amyot et al., 2017](#) ; [Brito et al., 2018](#) ; [MacMillan et al., 2017](#) ; [Figure 5A](#)).

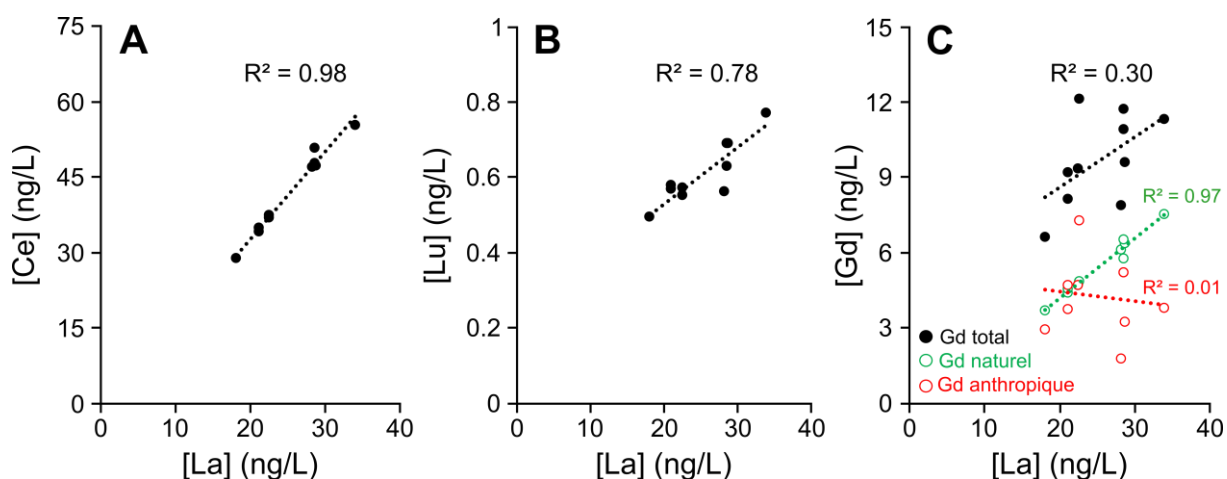


Figure 5 : Corrélations linéaires et positives entre les concentrations en La et : Ce (A) ; Lu (B) ; Gd (C). Les concentrations en Gd (C) sont découplées entre le Gd total dissous (noir), le Gd naturel (vert) et le Gd anthropique (rouge). Ces concentrations en REEs correspondent à la fraction dissoute (< 0.2 μm) des eaux de la Garonne au site La Réole. Données issues de [Lerat-Hardy et al. \(2019\)](#).

Les corrélations observées entre les concentrations en REEs peuvent néanmoins devenir plus faibles à mesure que l'on compare des REEs de numéros atomiques éloignés (i.e. corrélation plus faible entre La et Lu qu'entre La et Ce ; [Figure 5A et 5B](#)). Cette diminution de corrélation est directement liée à la

contraction des lanthanides et donc aux légères variations de comportements géochimiques des REEs avec l'augmentation du numéro atomique. **Ces variations de comportement entre REEs peuvent donc être visibles sur les corrélations entre éléments.** Certains auteurs prennent alors en compte ces variations de corrélation en étudiant spécifiquement un représentant de chaque groupe de REEs, avec par exemple La pour les LREEs, Eu pour les MREEs et Lu pour les HREEs (Pourret et al., 2007a, 2007b ; Tang and Johannesson, 2003).

Au-delà de mettre en évidence des comportements géochimiques différents entre REEs, **ces corrélations peuvent également donner des informations sur la qualité des analyses réalisées.** A l'aide de corrélations entre les ratios Eu/Sm et Ba/Sm, Barrat and Bayon (2024) illustrent par exemple la présence d'interférences isobariques dues aux oxydes de baryum (BaO). Ces interférences sont connues lors de l'analyse des REEs par ICP-MS (Pourret et al., 2022 ; Wysocka, 2021). **Ces corrélations entre REEs sont également des solutions efficaces pour observer la présence de REEs d'origine anthropique.** A l'image de Gd, la corrélation entre les concentrations dissoutes en La et en Gd total est faible ($R^2 = 0.30$) contrairement à la corrélation observée entre La et la part naturelle de Gd ($R^2 = 0.97$; Figure 5C). Ainsi, Lerat-Hardy et al. (2019) ont pu observer une absence de corrélation entre La et la part anthropique de Gd ($R^2 = 0.01$).

Du fait des fortes corrélations naturelles entre REEs, de nombreuses études s'intéressent à la somme des concentrations en REEs (Σ REEs ; i.e. la somme des concentrations des 14 REEs stables) comme étant représentative de l'ensemble des REEs (e.g. Amyot et al., 2017 ; Pastorino et al., 2024 ; Santos et al., 2023). Par exemple, en étudiant les Σ REEs de plusieurs maillons trophiques de l'estuaire de la Loire, Rétif et al. (2024b) ont pu mettre en lumière une diminution des concentrations naturelles en REEs avec l'augmentation des niveaux trophiques des organismes (Figure 6). Sur le même principe que lors de l'étude de REEs représentatives de leur groupe respectif, certains auteurs étudient séparément les sommes de LREEs (Σ LREEs), de MREEs (Σ MREEs) et de HREEs (Σ HREEs ; e.g. Lortholario et al., 2021a ; Pastorino et al., 2020 ; Squadrone et al., 2019b).

Ces approches par sommes de REEs sont des méthodes simples et efficaces dans de nombreuses situations. Néanmoins, elles restent fortement marquées par l'effet Oddo-Harkins et les différences de concentrations entre REEs. Ainsi, **ces approches ne permettent pas de rendre compte des fines variations de concentrations entre REEs ou des variations de concentrations des éléments les moins abondants** (i.e. des HREEs).

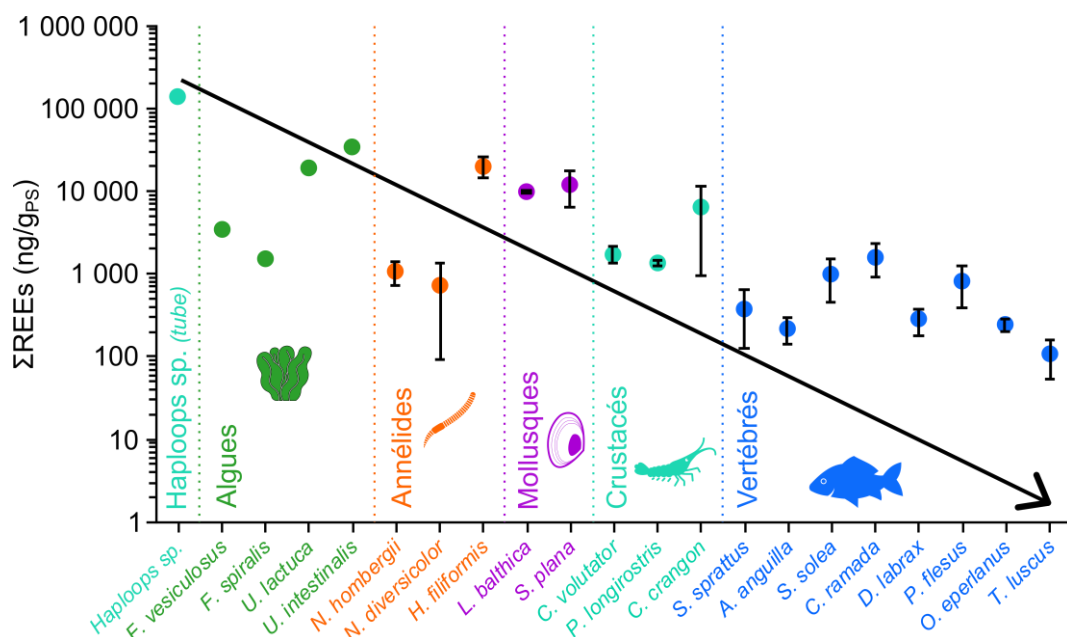


Figure 6 : Médianes (\pm MAD ; Median Absolute Deviation) des sommes des concentrations en REEs (Σ REEs ; ng/g_{Ps}) chez plusieurs espèces du réseau trophique de l'estuaire de la Loire (données issues et adaptées d'après Rétif et al. (2024b)). Les différentes couleurs représentent différents embranchements et la flèche illustre la dilution trophique des concentrations en REEs avec l'augmentation de la position trophique des organismes.

II.2. Normalisation et spectres en REEs

Afin de s'affranchir des hétérogénéités d'abondance naturelle liées à l'effet Oddo-Harkins et aux masses atomiques des REEs, il est commun de normaliser les concentrations des échantillons par celles d'un matériau de référence : un normalisateur (Coryell et al., 1963). Les concentrations en REEs de ces normalisateurs étant également marquées par ces hétérogénéités d'abondances (Figure 7A), les concentrations normalisées obtenues (i.e. les concentrations de l'échantillon divisées par celles du normalisateur) sont corrigées de l'effet Oddo-Harkins. **Il est alors possible de représenter ces concentrations normalisées en fonction du numéro atomique des REEs, on parle alors de spectres en REEs (Figure 7B).** Ce type de représentation permet ainsi d'étudier les concentrations relatives entre REEs et d'observer les différences de comportement des REEs les unes par rapport aux autres.

Suivant les domaines d'étude, différents normalisateurs sont préférentiellement utilisés dans la littérature (Tableau 1 ; Rétif et al., 2023). Par exemple, **les cosmo-géochimistes ont tendance à utiliser la chondrite comme matériau de référence (Barrat and Bayon, 2024).** Ces matériaux sont alors représentatifs de l'abondance des REEs du système solaire et généralement de la Terre à sa formation. Ces chondrites peuvent être utilisées pour l'étude d'échantillons extraterrestres comme terrestres, pour tous types de matrices.

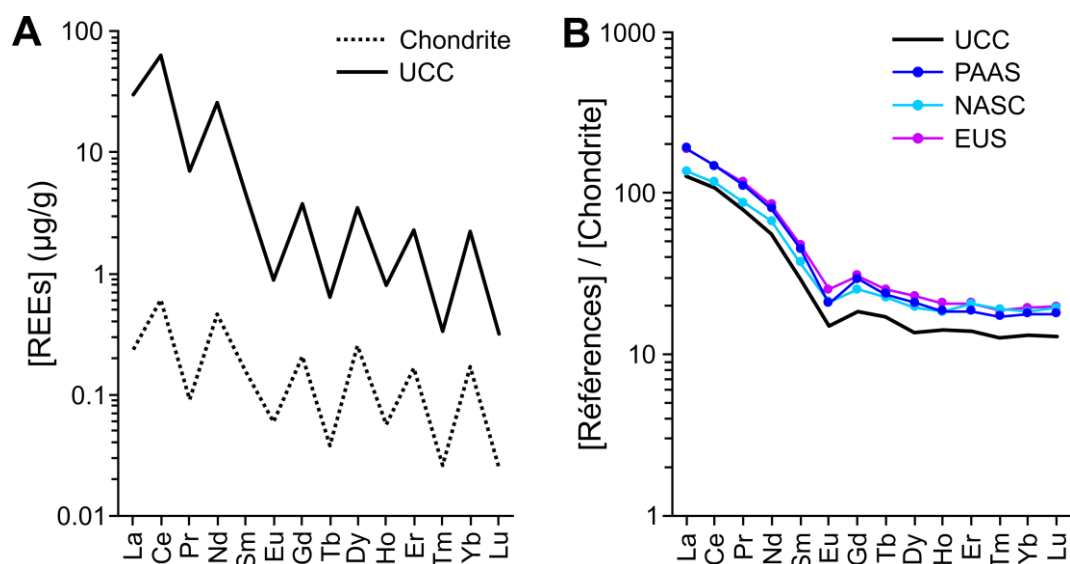


Figure 7 : **A)** Concentrations en REEs ($\mu\text{g/g}$) dans la croûte continentale supérieure (UCC ; Taylor and McLennan, 1995, 1985) et la chondrite (Barrat et al., 2012). **B)** Spectres en REEs de l'UCC, du PAAS (Post-Archean Australian Shale ; Pourmand et al., 2012), du NASC (North American Shale Composite ; Haskin et al., 1966 ; Haskin and Haskin, 1966) et de l'EUS (European Shale ; Bau et al., 2018), normalisés à la chondrite (Barrat et al., 2012).

Bien qu'étant un normalisateur universel, d'autres matériaux sont généralement préférés à la chondrite par les géochimistes de l'environnement étudiant les processus de surface (Barrat and Bayon, 2024). Ainsi, les normalisateurs géochimiques correspondent aux concentrations moyennes des sédiments terrigènes post-Archéens (i.e. sédiments de moins de 2.5 milliards d'années ; Barrat and Bayon, 2024) et sont utilisés comme approximation des concentrations en REEs de la croûte continentale supérieure terrestre (Bau et al., 2018). **Les normalisateurs géochimiques permettent une meilleure visibilité des fractionnements en REEs ayant lieu lors des processus de surface** (e.g. érosion mécanique, altération chimique, conditions redox). Un certain nombre de ces normalisateurs existent (Figure 7B), parmi lesquels : i) l'UCC (Upper Continental Crust ; Taylor and McLennan, 1995, 1985 ; Wedepohl, 1995) ; ii) le PAAS (Post-Archean Australian Shale ; Nance and Taylor, 1976 ; Pourmand et al., 2012 ; Taylor and McLennan, 1985) ; iii) le NASC (North American Shale Composite ; Haskin et al., 1966 ; Haskin and Haskin, 1966) ; ou iv) l'EUS (European Shale ; Bau et al., 2018 ; Haskin and Haskin, 1966). **Le PAAS, dont les concentrations ont été affinées récemment (Pourmand et al., 2012), est le normalisateur le plus utilisé dans la littérature depuis 60 ans (Rétif et al., 2023). Pour ces raisons, le PAAS sera principalement utilisé dans la suite du manuscrit comme normalisateur géochimique.** Il reste important de noter ici qu'il est admis que ces différents proxys de la croûte terrestre permettent l'obtention de spectres similaires, rendant l'usage de ces normalisateurs interchangeable (Figure 7B ; e.g. Barrat and Bayon, 2024 ; Rétif et al., 2023).

Tableau 1 : Concentrations en REEs (mg/kg) des normalisateurs classiquement utilisés. Données issues de : ¹ Barrat et al., 2012 ; ² Taylor and McLennan, 1995, 1985 ; ³ Pourmand et al., 2012 ; ⁴ Haskin et al., 1966a ; Haskin and Haskin, 1966 ; ⁵ Bau et al., 2018

mg/kg	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Chondrite ¹	0.24	0.60	0.09	0.46	0.15	0.06	0.21	0.04	0.25	0.06	0.17	0.03	0.17	0.02
UCC ²	30.00	64.00	7.10	26.00	4.50	0.88	3.80	0.64	3.50	0.80	2.30	0.33	2.20	0.32
PAAS ³	44.56	88.25	10.15	37.32	6.88	1.22	6.04	0.89	5.33	1.05	3.08	0.45	3.01	0.44
NASC ⁴	32.00	70.00	7.90	31.00	5.70	1.24	5.21	0.85	5.00	1.04	3.40	0.50	3.10	0.48
EUS ⁵	44.30	88.50	10.60	39.50	7.30	1.48	6.34	0.94	5.86	1.17	3.43	0.49	3.26	0.49

Les normalisateurs sédimentaires sont aujourd’hui largement utilisés dans la littérature **mais certains auteurs utilisent, en plus de ces normalisateurs classiques, des normalisateurs locaux et représentatifs du site d’étude** (e.g. roches, sédiments, eaux, organismes ; Aubert et al., 2001 ; Hatje et al., 2016 ; Nozaki and Alibo, 2003). Ces normalisateurs locaux permettent alors une interprétation plus fine des processus environnementaux ayant lieu au sein du site d’étude. Il est également important de préciser qu’**aucun normalisateur biologique n’existe actuellement** (Rétif et al., 2023).

II.3. Analyses qualitatives sur les spectres en REEs

Les spectres normalisés en REEs sont riches en informations et leur étude peut être déclinée en trois aspects principaux : i) la position des concentrations normalisées par rapport au normalisateur ; ii) la forme générale des spectres en REEs ; et iii) la présence de décrochages d’une REE par rapport aux REEs voisines. **L’approche visuelle, couplée à un vocabulaire spécifique, est alors au cœur de l’étude qualitative des spectres normalisés en REEs.** Par principe, les spectres en REEs sont « lisses » (i.e. les concentrations normalisées en REEs sont alignées 3 par 3), car affranchis de l’effet Oddo-Harkins.

Il est intéressant d’évaluer les concentrations normalisées vis-à-vis du normalisateur utilisé. Si la concentration normalisée d’une REE est supérieure à 1, cela indique une concentration en REE dans l’échantillon supérieure à la concentration de la même REE dans le normalisateur, contrairement à une concentration en REE normalisée inférieure à 1. C’est par exemple le cas du spectre 1 (**Figure 8A**), où toutes les concentrations en REEs sont inférieures à celles du normalisateur. Ici, **le spectre obtenu peut être qualifié « d’appauvri » en REEs par rapport au normalisateur.** De plus, toutes les REEs sont plus faibles de manière égale par rapport au normalisateur (i.e. les concentrations sont 90% plus faibles que le normalisateur). **Ce spectre peut alors être qualifié de « plat »** au sens où aucune augmentation ou diminution n’est observable avec l’augmentation du numéro atomique. Enfin, **aucune REE ne montre « d’anomalie »** (i.e. de décrochage par rapport aux éléments voisins).

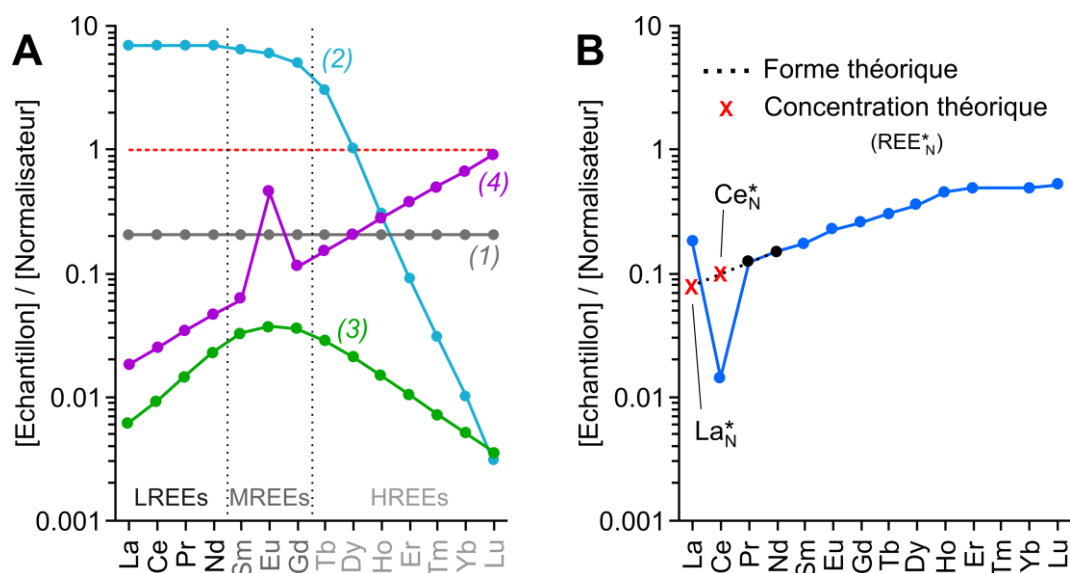


Figure 8 : **A)** Concentrations en REEs d'échantillons fictifs, normalisées au PAAS, et illustrant différentes formes de spectres en REEs numérotés de 1 à 4. REEs associées suivant leur groupe (i.e. LREEs, MREEs, HREEs). **B)** Echantillon d'eau de mer filtrée ($< 0.2 \mu\text{m}$; Station 32; 200m de profondeur; Seo and Kim, 2020) normalisé au PAAS et illustrant des anomalies en La et Ce, la forme théorique du spectre sans anomalie (pointillés) et les concentrations théoriques en La et Ce sans anomalie (La_N^* et Ce_N^* , respectivement).

Si l'on s'intéresse maintenant au spectre 2 (Figure 8A), il est possible de constater un « enrichissement relatif » en LREEs et en MREEs (i.e. concentrations normalisées supérieures à 1), par rapport au normalisateur, mais un « appauvrissement relatif » en HREEs (i.e. concentrations normalisées inférieures à 1). Ce spectre peut être qualifié « d'enrichi en LREEs » et de « décroissant des MREEs vers les HREEs ». **Généralement, on parle alors d'enrichissements et d'appauvrissements : i) entre groupes de REEs ; ou ii) par rapport au normalisateur (i.e. enrichissements et appauvrissements relatifs).** Ainsi, il est important de noter qu'un spectre peut à la fois être enrichi en LREEs par rapport aux HREEs et appauvri en LREEs par rapport au normalisateur.

En se basant sur ces dénominations, il est possible de caractériser le spectre 3 (Figure 8A) comme étant **enrichi en MREEs** (i.e. le spectre est croissant des LREEs vers les MREEs et décroissant des MREEs vers les HREEs). **Ce spectre peut également être qualifié de « concave ».** A l'inverse, un spectre appauvri en MREEs pourra être qualifié de « convexe » (i.e. décroissant des LREEs vers les MREEs et croissant des MREEs vers les HREEs).

Enfin, il est possible de définir le spectre 4 (Figure 8A) comme étant **croissant des LREEs vers les HREEs** (ou enrichi des LREEs vers les HREEs, ou appauvri en LREEs par rapport au HREEs). De plus, **un décrochage en Eu est observé sur ce spectre** (i.e. la concentration normalisée en Eu ne s'aligne pas avec les concentrations normalisées de ses voisins proches : Sm et Gd). **On parle alors d'une anomalie en Eu, qui peut être qualifiée d'anomalie positive** (i.e. la valeur de concentration normalisée en Eu est supérieure à celle théorique pour aligner les concentrations en Sm, Eu et Gd). De

la même façon, le spectre proposé en **Figure 8B** est croissant des LREEs vers les HREEs, montre une anomalie positive en La et une anomalie négative en Ce (i.e. les concentrations normalisées en La et Ce de l'échantillon ne sont pas alignées avec les concentrations normalisées de Nd et Pr). Les concentrations théoriques permettant l'alignement des REEs normalisées (i.e. croix rouge ; **Figure 8B**) sont alors nommées REE_N^* (i.e. la concentration théorique (*) normalisée (N)).

D'un point de vue environnemental, ces enrichissements, appauvrissements et anomalies nous renseignent sur les « fractionnements » que subissent les REEs lors des processus environnementaux. Par exemple, le spectre présenté en **Figure 8B** correspond à la fraction dissoute (< 0.2 μm) d'un échantillon d'eau de mer prélevé en Mer du Japon à zoom de profondeur (Seo and Kim, 2020). Ce spectre, décrit précédemment, est un échantillon typique d'eau de mer et les caractéristiques observées (i.e. croissant des LREEs vers les HREEs, anomalie positive en La et négative en Ce) sont attribuables aux processus environnementaux ayant lieu entre la croûte terrestre (i.e. le normalisateur, ici le PAAS) et le milieu marin (i.e. l'échantillon).

II.4. Analyses quantitatives sur les spectres en REEs

Les valeurs de concentrations normalisées en REEs apportent des informations directes et quantitatives sur l'échantillon, en comparaison au normalisateur. Cependant, **si l'approche visuelle autour des spectres et de leurs fractionnements** (i.e. formes du spectre et anomalies) **apporte des informations qualitatives, la quantification de ces fractionnements nécessite certains calculs.** De nombreux auteurs ont développé ou comparé des méthodes de calculs (e.g. Alibo and Nozaki, 1999 ; Duvert et al., 2015 ; Lawrence et al., 2006 ; Noack et al., 2014), entraînant un grand nombre d'équations différentes pour le calcul d'une même anomalie en REE ou de l'enrichissement d'un groupe de REEs. Concernant les anomalies en REEs, une attention particulière a été portée aux différentes méthodes de calcul, appliquées aux anomalies en La, Ce et Eu qui sont classiquement observées dans l'environnement. Néanmoins, ces méthodes sont parfaitement applicables aux autres REEs, notamment au Gd dont les méthodes de calculs d'anomalies seront abordées dans la suite du manuscrit (cf. [Chapitre 3 ; partie II](#)).

II.4.1. Quantification de la forme des spectres en REEs

Concernant la forme des spectres en REEs, l'approche quantitative la plus utilisée correspond au calcul des ratios de concentrations normalisées entre deux éléments. Ces ratios permettent notamment de déterminer les fractionnements entre LREEs, MREEs et HREEs. Les REEs présentant les concentrations normalisées minimales ou maximales sont généralement choisies pour représenter chaque groupe de REEs. Cependant, Ce et Eu ont tendance à montrer des degrés d'oxydation différents des autres REEs dans l'environnement (i.e. Ce^{4+} ; Eu^{2+}). Il est alors classique d'observer des

anomalies naturelles en Ce et Eu dans les matrices environnementales (e.g. Laveuf and Cornu, 2009 ; Migaszewski and Gałuszka, 2015 ; Tostevin et al., 2016). Il est également fréquent d'observer des anomalies positives en La dans la fraction dissoute du milieu marin (De Baar et al., 1985 ; Lawrence and Kamber, 2006 ; Seo and Kim, 2020). **Les calculs de ratios ont pour objectif de décrire la forme générale des spectres. Il apparaît donc crucial de ne pas considérer de REEs présentant une anomalie lors du calcul des ratios de REEs.**

Pour quantifier le fractionnement entre LREEs et HREEs, les ratios impliquant La ou Pr pour les LREEs et Yb ou Lu pour les HREEs sont régulièrement utilisés (e.g. Fedele et al., 2008 ; Figueiredo et al., 2022b ; Santos et al., 2023). Un ratio LREE/HREE négatif (i.e. inférieur à 1) traduit alors un appauvrissement des LREEs par rapport au HREEs (spectre 1 ; **Figure 9A**). Ainsi, ce spectre montre des ratios LREE/HREE négatifs, avec $La/Lu = 0.29$ et $Pr/Lu = 0.39$. A l'inverse, un ratio LREE/HREE positif (i.e. supérieur à 1) traduit un enrichissement des LREEs par rapport aux HREEs (spectre 2 ; **Figure 9A**). Ce spectre 2 montre alors des valeurs de ratios positifs, avec $La/Yb = 2.62$ et $Pr/Yb = 3.01$. Ainsi, **plus la valeur du ratio est grande** (i.e. largement supérieure ou inférieure à 1) **et plus le fractionnement entre les deux groupes de REEs est important**. D'autres alternatives existent, permettant de prendre en compte plus de deux REEs dans les calculs de ratios (e.g. Behrens et al., 2018 ; Seo and Kim, 2020). Par exemple, Seo and Kim (2020) utilisent un ratio LREE/HREE en considérant la somme des concentrations en La, Pr, Nd pour représenter les LREEs et la somme des concentrations en Er, Yb, Lu pour représenter les HREEs.

Pour quantifier les fractionnements en MREEs, les ratios LREEs/MREEs ou MREEs/HREEs peuvent être utilisés en choisissant Sm, Eu ou Gd pour représenter les MREEs (**Figure 9B** ; Parisi et al., 2017 ; Sena et al., 2022 ; L. Wang et al., 2019). Sur ce spectre concave, les résultats de ratios LREE/MREE sont négatifs (i.e. $Pr/Sm = 0.59$; $Pr/Eu = 0.41$; $Pr/Gd = 0.46$) et ceux obtenus pour les ratios MREE/HREE sont alors positifs (i.e. $Sm/Lu = 2.01$; $Eu/Lu = 2.92$; $Gd/Lu = 2.56$). Logiquement, les ratios LREE/MREE peuvent être calculés avec La comme représentant des LREEs et les ratios MREE/HREE peuvent être calculés avec Yb comme représentant des HREEs.

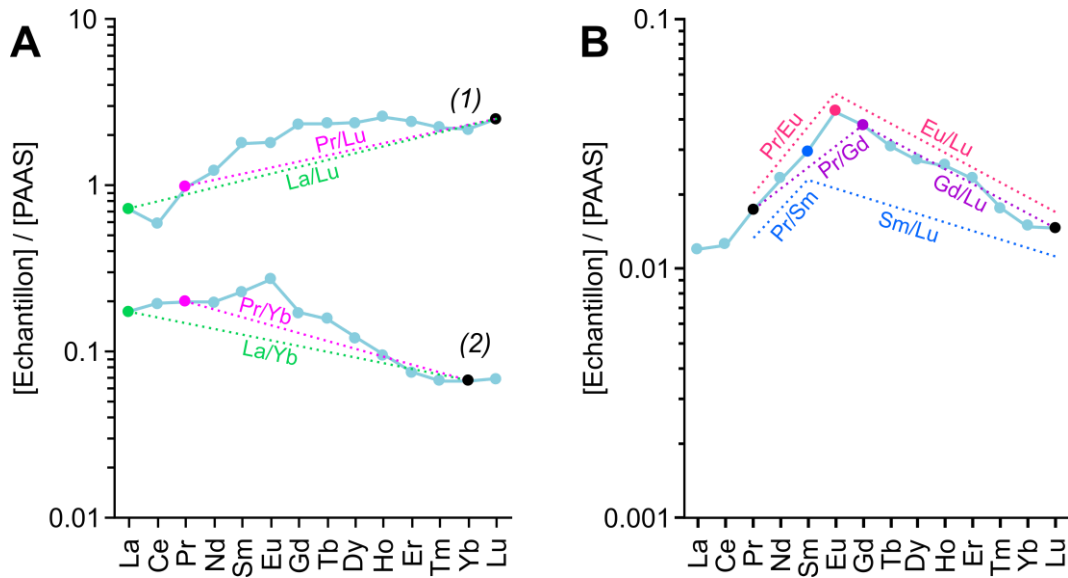


Figure 9 : Représentation des différents ratios de REEs. **A)** ratios LREE/HREE appliqués à un spectre enrichi en HREEs (spectre 1 ; Coomera River $\times 10^6$; $< 0.22 \mu\text{m}$; Lawrence et al., 2006) et à un spectre enrichi en LREEs (spectre 2 ; Plagioclase ; Aubert et al., 2001). **B)** ratios LREE/MREE et MREE/HREE (tissus mous de *Maetra veneriformis* ; site K ; Akagi and Edanami, 2017).

A l’image des ratios de LREE/HREEs, certains auteurs calculent des ratios complémentaires pour rendre compte d’enrichissements en MREEs (Duvert et al., 2015 ; Noack et al., 2014 ; Zhao et al., 2022). Ainsi, la quantification de ces trois types de ratios (i.e. LREE/HREE ; LREE/MREE ; MREE/HREE) permet de rendre compte de la forme des spectres normalisés en REEs et donc du fractionnement des REEs face aux processus environnementaux.

Finalement, aucune méthode de calcul des ratios n’apparaît plus généralisable qu’une autre, du moment que les REEs représentant les différents groupes ne présentent pas d’anomalie. Ces diverses méthodes de calculs rendent alors difficiles les comparaisons avec la littérature. **Dans la suite du manuscrit les ratios Pr/Lu, Pr/Gd et Gd/Lu seront principalement utilisés** du fait de l’absence d’anomalie pour ces éléments lors de l’application de ces ratios.

II.4.2. Quantification des anomalies en REEs

L’objectif de toute méthode de calcul des anomalies en REEs vise à estimer, de la façon la plus robuste, la concentration théorique normalisée de l’élément (i.e. REE_N^*) présentant cette anomalie. Une anomalie en REE se note généralement REE/REE^* et se calcule par le ratio $REE_N^{mesuré}/REE_N^*$ où $REE_N^{mesuré}$ représente la concentration normalisée mesurée et REE_N^* représente la concentration théorique normalisée de l’élément sans anomalie. Une anomalie est alors positive pour un $REE/REE^* > 1$ et négative pour $REE/REE^* < 1$. Une fois la REE_N^* estimée, l’équation suivante (Equations 1a et 1b) permet de calculer, d’une part, la concentration théorique de l’élément

(i.e. REE^*) et, d'autre part, la concentration « excédentaire » de la REE (i.e. REE^{ex} ; la concentration en REE expliquant l'anomalie observée).

$$REE^* = REE_N^* \times N_{REE} \quad \text{Equation 1 a}$$

$$REE^{ex} = REE^{mesuré} - REE^* \quad \text{Equation 1 b}$$

Avec, N_{REE} la concentration du REE dans le normalisateur N utilisé ; et $REE^{mesuré}$ la concentration mesurée pour le REE.

Afin de quantifier les REE_N^* , la méthode d'interpolation ou d'extrapolation des REEs voisines les plus proches est très largement utilisée dans la littérature (Rétif et al., 2023). En partant du principe que les REEs sont majoritairement trivalentes et que leurs concentrations normalisées s'alignent 3 par 3 sur les spectres, cette méthode consiste à interpoler ou extrapoler les concentrations normalisées des deux REEs voisines de la REE montrant une anomalie (Figure 10A).

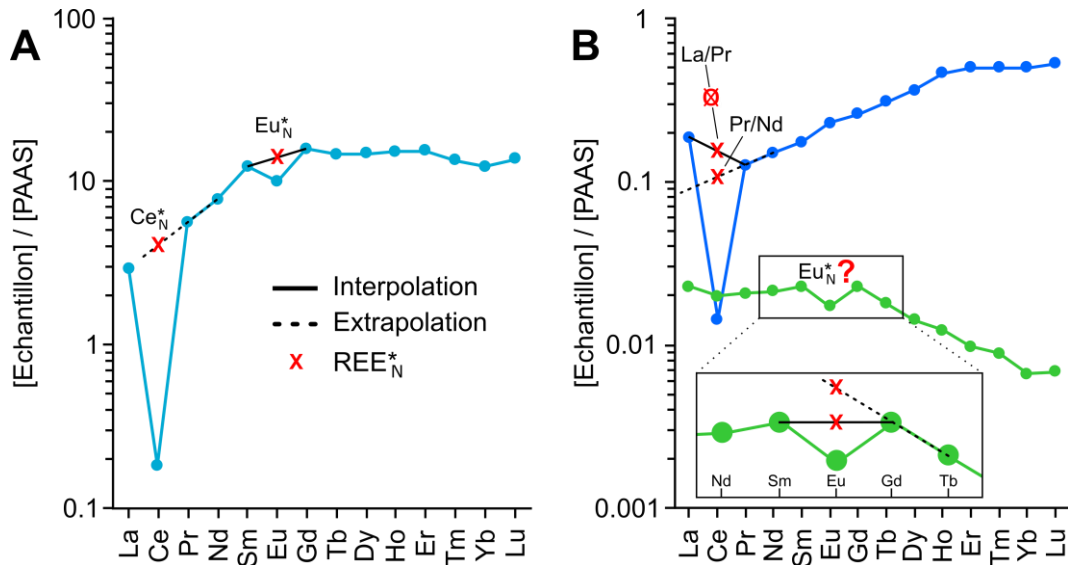


Figure 10 : Représentation des méthodes de calculs des concentrations théoriques normalisées (REE_N^* ; croix rouges) par interpolation (trait plein) ou extrapolation (pointillés longs) sur des spectres en REEs normalisées au PAAS. **A)** Cas classiques pour déterminer Ce_N^* et Eu_N^* (eau de surface ; échantillon n° 210-972039 ; Leybourne and Johannesson, 2008). **B)** Limites des méthodes classiques : en cas d'anomalie en La (spectre bleu ; < 0.2 μm ; Station 32 ; zoom de profondeur ; Seo and Kim, 2020) ; en cas de spectre concave (Pointe de Chemoulin ; corps mous de *Mytilus edulis* ; année 1985 ; Briant et al., 2021).

Deux sous-groupes d'équations peuvent être considérés pour interpoler ou extrapoler les concentrations normalisées des plus proches voisins : les équations dites « linéaires » et les équations dites « géométriques » (Barrat and Bayon, 2024). Ainsi, il est possible de proposer quatre équations générales du calcul des anomalies : deux équations générales d'interpolation (i.e. Equation 2 linéaire ; Equation 3 géométrique) et deux d'extrapolation (i.e. Equation 4 linéaire ; Equation 5 géométrique).

$$REE_{N;i}^* = 1/2 \times (REE_{N;i-1} + REE_{N;i+1}) \quad \text{Equation 2}$$

$$REE_{N;i}^* = (REE_{N;i-1} \times REE_{N;i+1})^{1/2} \quad \text{Equation 3}$$

Avec, $REE_{N;i}^*$ la concentration théorique (*) normalisée (N) de la REE (i) présentant une anomalie ; $REE_{N;i-1}$ la concentration normalisée du REE de numéro atomique $i - 1$ (i.e. le REE de numéro atomique directement inférieur au REE présentant l'anomalie calculée) ; et de la même façon $REE_{N;i+1}$ correspond à la concentration normalisée du REE de numéro atomique $i + 1$.

$$REE_{N;i}^* = REE_{N;i\pm 1} + (REE_{N;i\pm 1} - REE_{N;i\pm 2}) \quad \text{Equation 4}$$

$$REE_{N;i}^* = REE_{N;i\pm 1} \times (REE_{N;i\pm 1}/REE_{N;i\pm 2}) \quad \text{Equation 5}$$

Avec, $REE_{N;i\pm 1}$ la concentration normalisée du REE de numéro atomique $i + 1$ ou $i - 1$; $REE_{N;i\pm 2}$ la concentration normalisée du REE de numéro atomique $i + 2$ ou $i - 2$. Il est important de noter ici que les $i \pm 1$ et $i \pm 2$ sont soit $i + 1$ et $i + 2$, soit $i - 1$ et $i - 2$.

Bien que de nombreuses études utilisent des équations linéaires (e.g. [Bau and Dulski, 1996](#) ; [German and Elderfield, 1990](#) ; [Sholkovitz, 1995](#)), certains auteurs avancent l'utilisation des équations géométriques comme préférables, évitant l'obtention de résultats biaisés (e.g. [Barrat et al., 2023a](#) ; [Barrat and Bayon, 2024](#) ; [Lawrence et al., 2006](#)). Par exemple, les équations linéaires peuvent mener à des résultats d'anomalies improbables si les concentrations normalisées de l'échantillon sont proches de zéro (i.e. les concentrations théoriques normalisées peuvent être négatives dans le cas d'une extrapolation linéaire). **Enfin, il est important de noter qu'il est impératif de considérer la présence de Pm entre Nd et Sm pour la bonne application de ces équations.**

A l'aide des équations générales proposées précédemment, il est possible de définir deux équations d'extrapolation pour le calcul de La_N^* en utilisant le binôme Ce/Pr. Cependant, la présence fréquente d'anomalies naturelles en Ce ([De Baar et al., 1985](#) ; [Goldberg et al., 1963](#) ; [Tostevin et al., 2016](#)) implique un biais de quantification potentiel de La_N^* si Ce est utilisé dans l'équation ([Figure 10B](#)). Ainsi, il est préférable d'utiliser une équation s'affranchissant de Ce et se basant sur le binôme Pr/Nd (e.g. [Lawrence et al., 2006](#) ; [Tostevin et al., 2016](#)). **Deux équations d'extrapolation peuvent alors être utilisées pour calculer La_N^* : une linéaire (Equation 6) et une géométrique (Equation 7).**

$$La_N^* = Pr_N + 2(Pr_N - Nd_N) \quad \text{Equation 6}$$

$$La_N^* = Pr_N \times (Pr_N/Nd_N)^2 \quad \text{Equation 7}$$

De la même façon, l'utilisation de l'équation générale d'interpolation pour le calcul de Ce_N^* (i.e. en utilisant le binôme La/Pr) peut être problématique en présence d'une anomalie en La. Ainsi, il est donc

préférable d'utiliser les équations générales d'extrapolation basées sur le binôme Pr/Nd. **Deux équations permettent alors de calculer Ce_N^* : une linéaire (Equation 8) et une géométrique (Equation 9).**

$$Ce_N^* = Pr_N + (Pr_N - Nd_N) \quad \text{Equation 8}$$

$$Ce_N^* = Pr_N \times (Pr_N/Nd_N) \quad \text{Equation 9}$$

Enfin, le calcul de Eu_N^* peut être réalisé à l'aide d'une des quatre équations générales (Equations 2 à 5) se basant sur les binômes Sm/Gd (linéaire) ou Gd/Tb (géométrique). Afin d'utiliser l'équation générale d'extrapolation du binôme Nd/Sm, il est important de prendre en compte la présence du Pm (Equation 10 linéaire ; Equation 11 géométrique).

$$Eu_N^* = 3/2 \times Sm_N - 1/2 \times Nd_N \quad \text{Equation 10}$$

$$Eu_N^* = Sm_N \times (Sm_N/Nd_N)^{1/2} \quad \text{Equation 11}$$

De plus, il reste important de noter que la présence d'anomalies en Sm ou Gd peuvent amener à choisir d'autres binômes pour le calcul de Eu_N^* (e.g. [Bau and Dulski, 1996](#) ; [Lerat-Hardy et al., 2019](#)). Certains auteurs utilisent par exemple une interpolation du binôme Sm/Tb en cas d'anomalie en Gd (Equation 12 linéaire ; Equation 13 géométrique ; [Lawrence et al., 2006](#)).

$$Eu_N^* = 2/3 \times Sm_N + 1/3 \times Tb_N \quad \text{Equation 12}$$

$$Eu_N^* = (Sm_N^2 \times Tb_N)^{1/3} \quad \text{Equation 13}$$

S'il apparaît évident qu'il faut impérativement éviter d'utiliser des REEs présentant des anomalies comme binômes de calcul (La/Pr ; [Figure 10B](#)), certains points supplémentaires sont à considérer avec précaution. **La forme générale du spectre est un point clé pour estimer le plus justement possible les REE_N^* .** La méthode d'interpolation ou d'extrapolation est particulièrement bien adaptée aux spectres monotones, croissants ou décroissants. Cependant, dans le cas de spectres concaves ou convexes (i.e. enrichis ou appauvris en MREEs), cette méthode peut montrer des limites ([Figure 10B](#)). En effet, le calcul par interpolation ou extrapolation peut être compliqué lorsque l'on s'intéresse à une anomalie présente à un point d'inflexion sur le spectre. Ici, l'anomalie négative en Eu peut laisser supposer soit que Eu est le point d'inflexion après lequel le spectre décroît des MREEs vers les HREEs, soit que Gd est le point d'inflexion et donc que Sm, Eu et Gd sont alignés ([Figure 10B](#)).

Certains auteurs préfèrent alors utiliser des méthodes de régressions logarithmiques (e.g. [Kulaksız and Bau, 2007](#) ; [Merschel et al., 2015](#)) ou polynomiales (e.g. [Hatje et al., 2016](#) ; [Möller et al., 2002](#)). **Les méthodes de régressions polynomiales, plus complexes, ont néanmoins l'avantage de prendre**

en considération un plus grand nombre de REEs dans leurs calculs et donc de mieux représenter la forme générale des spectres pour estimer les REE_N^* . Cette méthode est particulièrement adaptée pour les spectres concaves ou convexes lors du calcul d'anomalies en MREEs (Figure 10B).

A l'image des différents ratios de REEs, aucune méthode de calcul des anomalies en REEs n'apparaît plus généralisable qu'une autre, à condition de bien prendre les précautions nécessaires à l'application des équations disponibles (e.g. présence d'autres anomalies, prise en compte de Pm, prise en compte de la forme du spectre).

Cette partie ayant détaillé les grandes lignes des méthodes d'analyse des données en REEs, il est maintenant logique de s'intéresser aux informations environnementales accessibles à l'aide de ces méthodes. Il apparaît en effet important de détailler les connaissances actuelles sur les cycles biogéochimiques naturels de ces éléments. Ainsi, la suite du manuscrit s'intéresse aux concentrations, au partitionnement et à la réactivité des REEs dans les hydrosystèmes.

III. Géochimie le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan

III.1. Géochimie dans les eaux continentales de surface

III.1.1. Distribution des concentrations en REEs

A l'échelle globale, le transport des REEs via les rivières est considéré comme le flux majoritaire de REEs apporté aux océans (e.g. Abbott et al., 2015 ; Greaves et al., 1994 ; Martin et al., 1976). Les processus d'érosion mécanique et d'altération chimique entraînent alors les REEs vers les milieux aquatiques et de nombreuses études se sont intéressées à la quantification de ces éléments dans les eaux et sédiments de rivières (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Leleyter et al., 1999 ; Sholkovitz, 1995). Certaines de ces études ont proposé des estimations des concentrations en REEs à de grandes échelles spatiales.

Gaillardet et al. (2003) ont proposé des concentrations naturelles en REEs dissoutes dans les eaux de rivières mondiales (<0.2µm), avec des concentrations moyennes allant de 2 ng/L pour Lu à 262 ng/L pour Ce (Tableau 2). Viers et al. (2009) ont, quant à eux, estimé des concentrations moyennes mondiales en REEs associées aux matières en suspensions (MES) des rivières, avec des concentrations comprises entre 350 µg/kg et 73 600 µg/kg pour Lu et Ce, respectivement (Tableau 2). Plus récemment, Müller et al. (2021) ont défini une base de données globale regroupant notamment des concentrations en REEs dans les sédiments de rivières (Tableau 2).

Tableau 2 : Concentrations moyennes en REEs dans la fraction dissoute (ng/L), les MES ($\mu\text{g}/\text{kg}$) et les sédiments ($\mu\text{g}/\text{kg}$) de rivières à différentes échelles spatiales. Références : ^a Gaillardet et al., 2003 ; ^b Salminen et al., 2005 ; ^c Viers et al., 2009 ; ^d Müller et al., 2021.

Rivières	Fraction dissoute			MES	Sédiments		
	Monde ^{1a}	Europe ^{2b}	France ^{2b}	Monde ^c	Monde ^d	Europe ^b	France ^b
La	120	220	76	37400	43145	40978	57744
Ce	262	399	140	73600	86633	82995	115819
Pr	40	56	21	7950	9722	9221	12989
Nd	152	226	86	32200	35453	36588	51482
Sm	36	43	18	6120	6534	6911	9692
Eu	10	9	7	1290	1237	1147	1262
Gd	40	44	20	5250	5852	6315	8836
Tb	6	5	3	820	890	958	1342
Dy	30	35	16	4250	4978	5398	7235
Ho	7	6	4	880	985	1089	1466
Er	20	21	10	2230	2898	3178	4332
Tm	3	2	2	380	433	470	635
Yb	17	20	9	2110	2862	3094	4314
Lu	2	3	2	350	436	477	660
ΣREEs	745	1090	415	174830	202059	198820	277808

¹ fraction < 0.2 μm ; ² fraction < 0.45 μm

Au niveau européen, d'importants travaux ont été réalisés, via le programme FOREGS (Forum of European Geological Surveys), pour créer un Atlas Géochimique de l'Europe (Salminen et al., 2005). Ces travaux ont été réalisés sur 26 pays européens pour plus de 70 éléments, dont les REEs, sur plusieurs matrices (i.e. eaux et sédiments de rivières, sédiments de plaines inondables, sols de surface et sous-sols) et pour des sites considérés comme non impactés par les activités anthropiques. Cette base de données FOREGS a permis à plusieurs auteurs d'étudier la distribution des REEs en Europe (e.g. Armand et al., 2015 ; Fedele et al., 2008 ; Sadeghi et al., 2013). Concernant les eaux de rivières européennes (< 0.45 μm), les concentrations moyennes varient alors entre 399 ng/L pour Ce et 2 ng/L pour Tm (Tableau 2 ; Figure 11 ; Salminen et al., 2005). Les concentrations moyennes des sédiments de rivières européennes varient quant à elles entre 83 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pour Ce et 470 $\mu\text{g}/\text{kg}$ pour Tm (Tableau 2 ; Figure 11 ; Salminen et al., 2005). Fedele et al. (2008) ont déterminé les bruits de fond géochimiques européens en REEs sur la base de ces données et ont pu mettre en évidence trois grands groupes de régions, caractérisés par des valeurs de bruit de fond : i) Faibles à très faibles, proches des valeurs de l'UCC ; ii) Moyennes ; et iii) Elevées par rapport à l'UCC. **Ces auteurs ont montré que la distribution des REEs à l'échelle de l'Europe est majoritairement gouvernée par la géologie locale.**

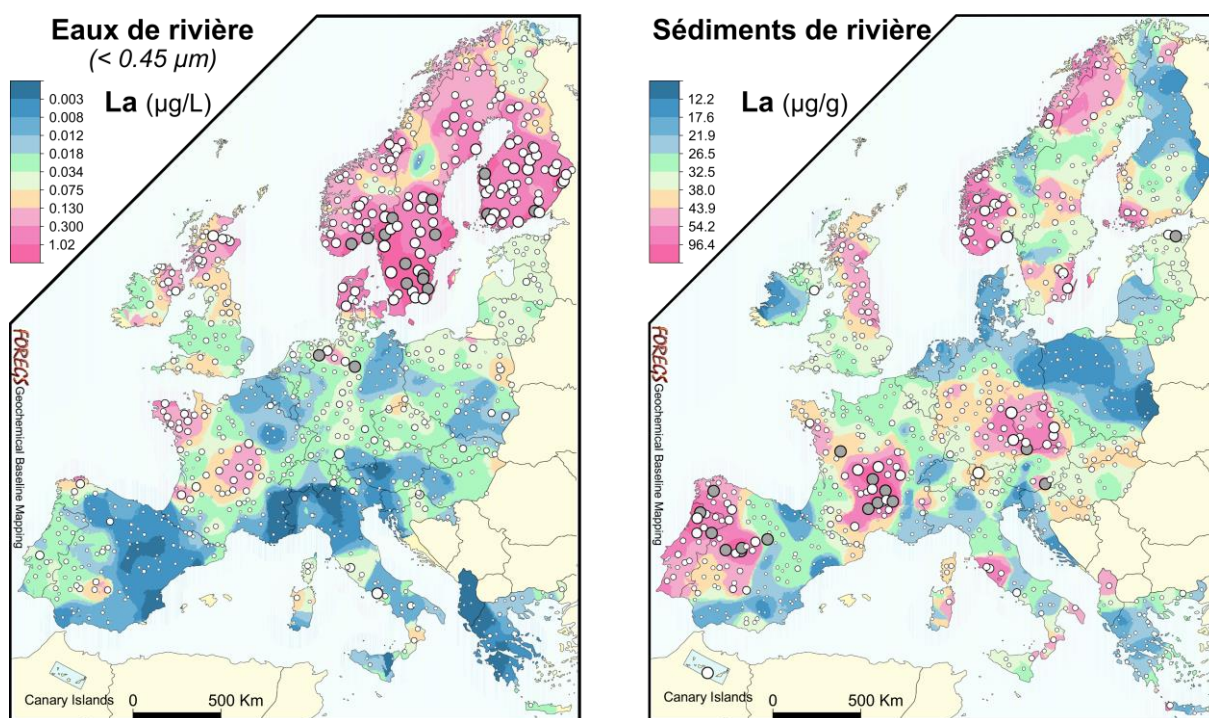


Figure 11 : Cartographies européennes des concentrations en La dans les eaux de rivière (gauche ; $< 0.45 \mu\text{m}$; ronds représentant les concentrations entre 0.003 et 16 $\mu\text{g/L}$) et dans les sédiments de rivière (droite ; extraction totale ; ronds représentant entre 1.30 et 553 $\mu\text{g/g}$). Cartes modifiées et issues du programme FOREGS (Salminen et al., 2005).

Concernant la France, la synthèse des données FOREGS montre que les concentrations moyennes en REEs varient de 2 ng/L (Lu) à 140 ng/L (Ce) dans les eaux de rivière ($< 0.45 \mu\text{m}$; $n = 119$) et de 116 000 $\mu\text{g/kg}$ (Ce) à 635 $\mu\text{g/kg}$ (Tm) (Tableau 2 ; Figure 11 ; Salminen et al., 2005). Fedele et al. (2008) ont démontré que la France est caractérisée par des valeurs de bruit de fond « Moyennes » mais que le territoire comprend des zones de bruit de fond « Elevés » dont le Massif Central caractérisé par des roches ignées évoluées.

III.1.2. Partitionnement et fractionnement des REEs en rivière

Partitionnement des REEs et coefficient de distribution : Si l'on s'intéresse au partitionnement des REEs généralement observé en rivière entre les fractions dissoutes et particulières (i.e. MES et sédiments ; Tableau 2 ; Gaillardet et al., 2003 ; Müller et al., 2021 ; Viers et al., 2009), il est possible de calculer des coefficients de distributions (K_d) entre 230 000 L/kg et 270 000 L/kg séparant les sommes de concentrations en REEs de la fraction dissoute ($\sum\text{REE} = 745 \text{ ng/L}$) de celles des MES ($\sum\text{REE} = 174\,830 \mu\text{g/kg}$) et de celles des sédiments ($\sum\text{REE} = 202\,059 \mu\text{g/kg}$), respectivement. **Ce premier constat traduit la très forte affinité des REEs pour les particules et donc l'association majoritaire de ces éléments avec les fractions particulières en rivière** (Tableau 2 ; Zhang et al., 1998). Les spectres normalisés obtenus pour la fraction particulaire totale sont généralement plats que ce soit pour les MES ou les sédiments (Figure 12A). Cependant, Freslon et al. (2014) ont montré des profils enrichis en MREEs pour la matière organique sédimentaire des rivières à l'échelle mondiale (Figure 12A).

Il est également important de noter que les concentrations en REEs des différentes fractions sont très variables (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Leybourne and Johannesson, 2008 ; Nozaki et al., 2000b), pouvant montrer des gammes de concentrations sur plusieurs ordres de grandeur. Elderfield et al. (1990) soulèvent notamment que le seuil de filtration choisi a une influence notable sur les concentrations et la forme des spectres en REEs observés. Différents seuils de filtrations ont été définis et testés dans la littérature. Pour la fraction dissoute, plusieurs études ont considéré cette fraction comme étant celle inférieure à 0.40 μm ou 0.45 μm (Nozaki et al., 2000a). Cependant, **cette fraction « dissoute » intègre également la fraction colloïdale riche en REEs** et considérée comme une fraction majeure du transport des REEs en rivières (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1992 ; Sholkovitz and Elderfield, 1988). Aujourd'hui, la communauté scientifique s'accorde sur une fraction dissoute inférieure à 0.2 μm , même si cette fraction contient également une part de colloïdes. La fraction « vrai dissous », excluant la fraction colloïdale, est communément considérée comme étant inférieure à 0.02 μm . **Il apparait ainsi pertinent de considérer quatre fractions en rivières avec : la fraction « vrai dissous » (< 0.02 μm), la fraction dissoute (< 0.2 μm), la fraction colloïdale (0.2 < ϕ < 0.45 μm) et la fraction particulaire (> 0.45 μm).** Les concentrations et les fractionnements des REEs entre et au sein de ces fractions varient alors avec les paramètres environnementaux (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1995, 1992).

Rôle du pH et des matières organiques dans la spéciation et fractionnement des REEs : Les paramètres environnementaux tels que le pH ou la concentration en matières organiques dissoutes, composant la fraction colloïdale, vont avoir un rôle clé sur la spéciation des REEs en rivière et donc sur l'allure des spectres en REEs. **Le pH a une influence majeure sur la spéciation des REEs en rivière** (Sholkovitz, 1995) et plusieurs auteurs ont supposé que les complexes carbonatés (i.e. REECO_3^+ ; $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$) étaient la forme dominante des REEs en rivière (Luo and Byrne, 2004 ; Sholkovitz, 1995, 1992). Cependant, à l'aide de modèles de spéciation, Tang and Johannesson (2003) ont démontré que trois formes dominent la spéciation des REEs dissoutes suivant le pH des rivières. **Aux pH proches de 7, représentant une grande part des rivières à l'échelle globale, les REEs sont majoritairement complexées à la matière organique dissoute, suivies des complexes carbonatés.** En rivières acides (i.e. pH autour de 4), les REEs sont majoritairement sous forme d'ions libres (i.e. REE^{3+}) et en rivières alcalines (i.e. pH autour de 8), les REEs dissoutes sont majoritairement sous forme de complexes carbonatés.

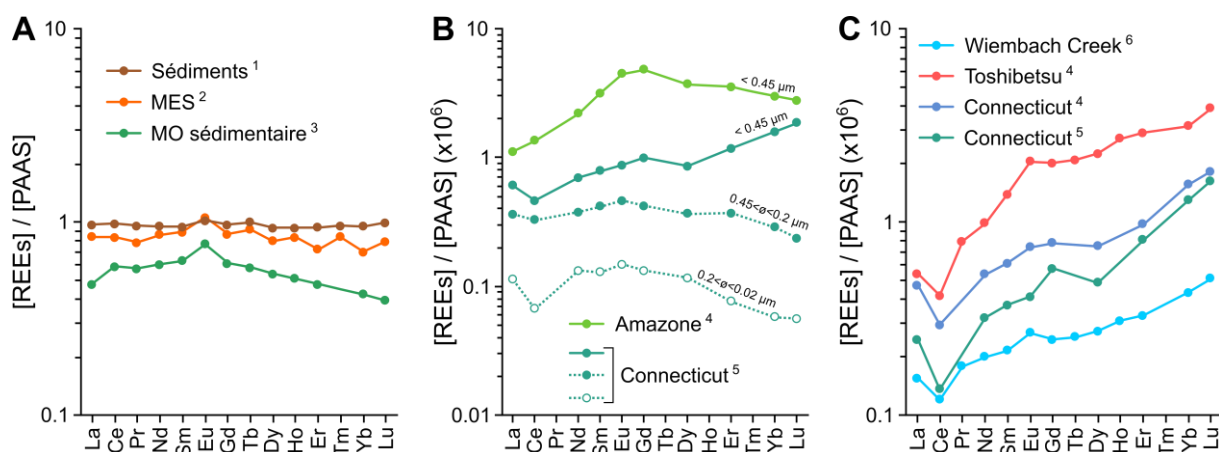


Figure 12 : Spectres en REEs normalisées au PAAS pour les fractions : **A**) particulaires ; **B**) colloïdales ; et **C**) dissoutes ($< 0.2 \mu\text{m}$). Références : ¹ Müller et al., 2021 ; ² Viers et al., 2009 ; ³ Freslon et al., 2014 ; ⁴ Gaillardet et al., 2003 ; ⁵ Sholkovitz, 1995 ; ⁶ Kulaksiz and Bau, 2011a.

La fraction colloïdale est composée de matières organiques et inorganiques dissoutes dont une large part de matières humiques (i.e. acides humiques et fulviques) et de nombreux auteurs accordent un rôle majeur au transport des REEs en rivière via cette fraction (e.g. Goldstein and Jacobsen, 1988 ; Sholkovitz, 1992 ; Steinmann and Stille, 2008). Certaines études ont montré des concentrations en REEs élevées dans cette fraction colloïdale (Sholkovitz, 1995, 1992), d'autres, que **les REEs sont largement associées aux colloïdes organiques riches en Fe** présent en rivière (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1995 ; Tadayon et al., 2024). Sholkovitz (1992) a également pu observer que les REEs sont préférentiellement associées à ces colloïdes riches en Fe dans l'ordre décroissant suivant : LREEs > MREEs > HREEs. Les effets couplés entre la matière organique, la composition chimique et le pH gouvernent la spéciation des REEs en rivière, entraînant des fractionnements sur les spectres (Marsac et al., 2021, 2013, 2011). **La fraction colloïdale est marquée par un spectre concave enrichi en MREEs (Figure 12B)**, se traduisant par un ratio LREE/MREE négatif et un ratio MREE/HREE positif (e.g. Dia et al., 2000 ; Pourret et al., 2007a, 2007b). Pourret et al. (2007a) ont pu montrer que l'enrichissement en MREEs est positivement corrélé aux concentrations en matières organiques dissoutes et que **cet enrichissement s'attribue à une plus forte affinité des MREEs avec les acides humiques**.

Concernant enfin la fraction dissoute des REEs en rivière, **les concentrations et les spectres de la fraction dissoute en tête de bassin versant sont marqués par la nature des roches ou des sols présents** (e.g. Fedele et al., 2008 ; Hannigan and Sholkovitz, 2001 ; Louis et al., 2020). Par exemple, Armand et al. (2015) ont observé de fortes concentrations en REEs sur le Bassin Aquitain en raison de la nature acide des sols landais (i.e. podzosols). Ces signatures sont dépendantes de l'intensité de l'érosion mécanique et de l'altération chimique et entraînent des fractionnements en REEs en amont des rivières. Cependant, à l'aval des rivières, **les concentrations et les spectres en REEs sont**

largement influencés par la réactivité chimique en rivière (Elderfield et al., 1990 ; Goldstein and Jacobsen, 1988 ; Sholkovitz, 1995) et perdent leurs signatures géologiques des têtes de bassins versants.

A l'aval des rivières, **les spectres en REEs de la fraction dissoute sont alors généralement croissants des LREEs vers les HREEs (Figure 12C)**. Les REEs montrent une plus forte affinité avec la fraction dissoute dans l'ordre décroissant suivant : HREEs > MREEs > LREEs (e.g. Arienzo et al., 2022 ; Elderfield et al., 1990). L'affinité des REEs avec la fraction dissoute est élément-dépendante car il s'agit d'une conséquence de la contraction des lanthanides. En effet, les REE³⁺ sont aisément liées à la surface des particules par complexation avec les oxyhydroxydes de Fe et Mn, les colloïdes et les particules organiques (Merschel et al., 2017). Avec la contraction des lanthanides et la diminution progressive du rayon ionique des REE³⁺, la stabilité des complexes dissous augmente. Il existe alors une compétition entre processus de complexations aux particules et en solution entraînant une complexation préférentielle des LREEs aux particules et une complexation préférentielle des HREEs en solution, sous forme de complexes dissous. Ces processus de complexation expliquent l'enrichissement progressif en HREEs de la fraction dissoute des eaux de rivière.

Cas particulier de Ce : Des anomalies négatives en Ce sont généralement observées dans la fraction dissoute (Figure 12C ; Kulaksız and Bau, 2011a ; Lawrence et al., 2006 ; Leybourne et al., 2000). Le cérium est un élément particulièrement sensible aux conditions redox et peut facilement être oxydé, passant de la forme trivalente Ce³⁺ vers la forme tétravalente Ce⁴⁺ et donc sous forme insoluble CeO₂ (Equation 13).



Ce processus d'oxydation et de piégeage du Ce peut être catalysé par les oxyhydroxydes de Fe et Mn ou par les activités bactériennes (e.g. De Carlo et al., 1997 ; Moffett, 1990). D'autres études ont en revanche montré que la complexation de Ce avec la matière humique dissoute limite l'apparition d'anomalie négative en Ce liée à la présence d'oxyhydroxydes de Fe et Mn (e.g. Davranche et al., 2005, 2004).

Cas particulier de Eu : La présence d'anomalies positives ou négatives en Eu dans les rivières a également été rapportée (Figure 12C ; e.g. Goldstein and Jacobsen, 1988 ; Lawrence et al., 2006 ; Leybourne and Johannesson, 2008). Il est tout d'abord important de noter ici que la grande majorité des analyses en REEs se font par ICP-MS, entraînant de potentiels biais analytiques dus à la présence d'interférences spectrales et isobariques (Wysocka, 2021). Ces dernières sont notamment liées à la présence d'oxydes ou d'hydroxydes de Ba, entraînant une surestimation des concentrations en Eu et donc l'apparition de fortes anomalies positives en Eu dans l'échantillon (Pourret et al., 2022).

Néanmoins, des anomalies naturelles en Eu existent dans les fractions particulaires et dissoutes des eaux de rivières. A l'image de Ce, Eu est également un REE sensible aux conditions redox, entraînant en milieu réducteur le passage de la forme trivalente Eu^{3+} vers la forme divalente Eu^{2+} (Brookins, 1989). A la différence de Ce, le changement de degré d'oxydation de Eu demande des conditions environnementales n'ayant pas lieu en surface. **Les spectres en REEs et l'intensité de l'anomalie en Eu des petits bassins versants est dépendante de la lithologie locale** (Tricca et al., 1999). Certains minéraux comme les feldspaths sont marqués par la présence de fortes anomalies positives en Eu dues à la substitution de Ca^{2+} , Sr^{2+} et Na^+ par Eu^{2+} lors de la cristallisation. A l'inverse, les minéraux cristallisant de façon concomitante aux feldspaths montrent des anomalies négatives en Eu (e.g. hornblende, biotite ; e.g. Aubert et al., 2001 ; Hannigan and Sholkovitz, 2001 ; Tricca et al., 1999). Ainsi, l'intensité de l'érosion mécanique et de l'altération chimique, suivies des processus de lessivage et de lixiviation peuvent expliquer l'apparition d'anomalies en Eu dans les eaux et les particules de rivières.

III.2. Géochimie en milieu estuarien

Depuis les années 1980, plusieurs auteurs se sont intéressés au comportement naturel des REEs au niveau des estuaires afin de déterminer l'influence des processus estuariens sur les flux en REEs terrigènes apportés à l'océan et ainsi, de mieux comprendre les cycles globaux de ces éléments (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Lawrence and Kamber, 2006 ; Sholkovitz, 1995). Par exemple, Elderfield et al. (1990) ont quantifié les concentrations en REEs dans plusieurs estuaires (Amazone, Tamar, Mullica, Connecticut, Delaware). A la différence des concentrations moyennes globales proposées en rivière, **il est très difficile de déterminer des concentrations estuariennes globales** en REEs, du fait de la réactivité des REEs en estuaire et de la nature dynamique de ces environnements d'interface.

III.2.1. Réactivité géochimique des REEs en milieu estuarien

De nombreuses études se sont intéressées au comportement des REEs le long des gradients estuariens afin de comprendre l'ensemble des fractionnements en REEs ayant lieu entre les milieux continentaux et océaniques (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Lawrence and Kamber, 2006 ; Rousseau et al., 2015 ; Sholkovitz and Szymczak, 2000). L'étude de systèmes très contrastés en termes de conditions climatiques (e.g. tempéré, tropical, boréal) et hydrologiques (e.g. débits d'étiage et de crue, temps de résidence des eaux) permet alors de dresser une synthèse des comportements observés.

La grande majorité de ces travaux ont pu mettre en évidence un processus ubiquiste affectant la distribution estuarienne des REEs dissoutes. Aux faibles salinités ($S < 5$) les REEs dissoutes d'origine terrigène et transportées par les rivières subissent un fort abattement des concentrations, allant

généralement de 30% à quasiment 100% (Figure 13A ; e.g. R. L. B. Andrade et al., 2020 ; Lawrence and Kamber, 2006). Ce processus, largement observé, a été attribué à la **coagulation puis la sédimentation des colloïdes organiques stables et riches en Fe au contact du gradient de salinité, et auxquels sont largement associées les REEs** dans les eaux de rivières (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Merschel et al., 2017 ; Sholkovitz, 1995). Une très forte corrélation entre l'abatement des REEs dissoutes et du Fe dissous est observée aux faibles salinités, avec des différences de pourcentage d'abatement suivant les estuaires qui semblent fortement liées à la spéciation des REEs en rivière et donc dépendre des proportions de colloïdes organiques riches en Fe présents en rivières (Elderfield et al., 1990). **Lors de ce processus d'abatement, des différences de comportement sont également observées suivant le groupe de REEs, entraînant un fractionnement.** Généralement, ces abattements se font dans l'ordre d'intensité décroissante suivant : LREEs > MREEs > HREEs (Figure 13B ; e.g. Merschel et al., 2017 ; Sholkovitz and Szymczak, 2000). Ce fractionnement s'attribue à la contraction des lanthanides impliquant une augmentation de la stabilité des complexes dissous avec l'augmentation du numéro atomique (Cantrell and Byrne, 1987). Les LREEs coagulent et sédimentent préférentiellement, en association avec les particules telles que les colloïdes organiques alors que les HREEs restent préférentiellement sous forme de complexes stables dans la fraction dissoute (Elderfield et al., 1990).

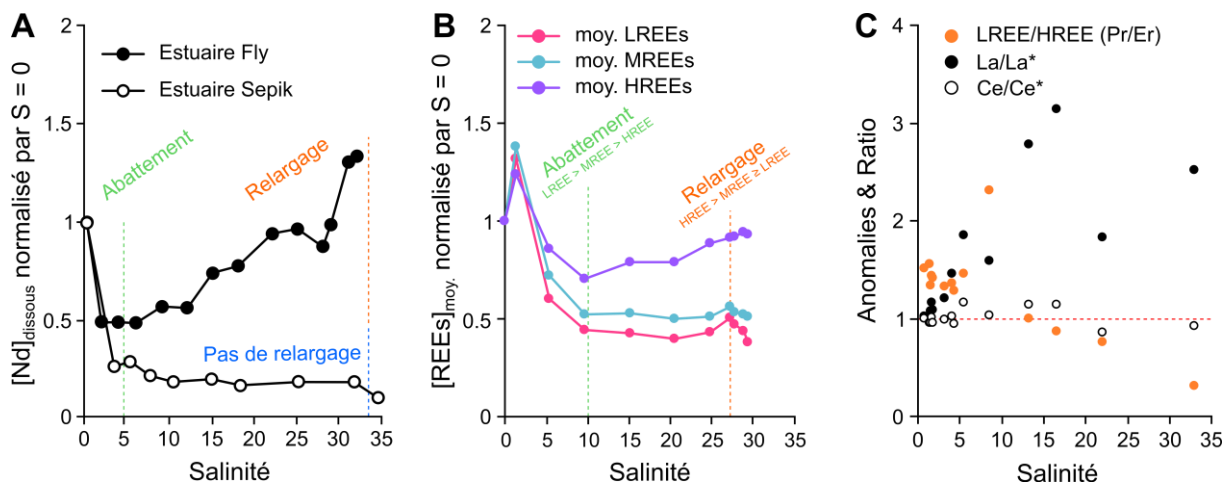


Figure 13 : A) Variations des concentrations en Nd dissous, normalisées aux concentrations à la salinité zéro, le long des gradients de salinités estuariens de l'estuaire Fly et Sepik (fraction < 0.45 µm ; données de Sholkovitz and Szymczak, 2000). B) Variations des concentrations moyennes des groupes de REEs (i.e. LREEs, MREEs, HREEs), normalisées aux concentrations à la salinité zéro, le long du gradient de salinité de l'estuaire Paraguaçu (fraction < 0.2 µm ; données de R. L. B. Andrade et al., 2020). C) Variations du ratio LREE/HREE (i.e. Pr/Er) et des anomalies en La (i.e. La/La*) et Ce (i.e. Ce/Ce*) le long du gradient de salinité de l'Elimbah Creek (fraction < 0.45 µm ; données de Lawrence and Kamber, 2006 ; normalisées par le MUQ).

Un autre processus affecte également la distribution des REEs le long du mélange des masses d'eaux estuariennes et s'accompagne d'un fort fractionnement. Une augmentation des concentrations en REEs dissoutes est observée aux salinités intermédiaires ($5 < S < 25$; Figure 13A ; e.g. Lawrence and

Kamber, 2006 ; Rousseau et al., 2015 ; Sholkovitz and Szymczak, 2000). Cette augmentation suggère un changement de partitionnement via **un relargage des REEs de la phase particulaire vers la phase dissoute**. Cependant, ce processus n'est pas observé dans tous les estuaires (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1995). Certaines caractéristiques hydrodynamiques et hydromorphologiques semblent être à l'origine de ce relargage. Sholkovitz and Szymczak (2000) ont montré que les estuaires caractérisés par une zone peu profonde de mélange des masses d'eaux continentales et océaniques, combinée à un brassage important entraînant de fortes interactions eau-sédiment, induisent des augmentations de concentrations en REEs dissoutes. A l'inverse, les estuaires caractérisés par une zone profonde de mélange des masses d'eaux et donc des interactions eau-sédiment faibles ou négligeables ne montrent pas ou peu de relargage des REEs dissoutes. Par conséquent, **la source de ces REEs dissoutes proviendrait des MES et des sédiments soumis à une forte remise en suspension et des interactions fortes entre l'eau et les particules**.

Le temps de résidence des eaux estuariennes joue un rôle important dans ce processus puisqu'un long temps de résidence en zone d'interactions fortes semble entraîner une augmentation du relargage des REEs vers la colonne d'eau (Sholkovitz and Szymczak, 2000). Ces auteurs ont également pu mettre en lumière un fractionnement entre les groupes de REEs lors de ce processus de relargage, selon l'ordre d'intensité décroissante suivant : HREEs > MREEs ≥ LREEs (Figure 13B). **Il semblerait alors que ce fractionnement soit lié à la formation des complexes REE-carbonates avec l'apport d'eau de mer riche en carbonates**. Ces complexes dissous se forment préférentiellement avec l'augmentation du numéro atomique, entraînant un fractionnement des REEs avec une formation préférentielle des HREEs par rapport aux MREEs puis aux LREEs. Andrade et al. (2020) ont observé que ce phénomène de relargage n'a pas lieu aux mêmes salinités pour tous les REEs, au sein d'un estuaire : pour l'estuaire Paraguaçu (Brésil), le relargage des HREEs a lieu entre les salinités 10 et 15, celui des MREEs entre 10 et 25 et celui des LREEs entre 15 et 25 de salinité. Ces observations corroborent alors l'hypothèse d'une formation préférentielle des complexes carbonatés avec les HREEs (R. L. B. Andrade et al., 2020). Les fractionnements des REEs lors des processus estuariens entraînent l'enrichissement progressif de la fraction dissoute en HREEs (i.e. ratio LREE/HREE négatif ; Figure 13C). Enfin, il est également intéressant de noter qu'en région polaire, les rivières riches en matière organique montrent un comportement conservatif des REEs lors du mélange estuarien (Pokrovsky and Schott, 2002).

En zones de transitions estuariennes, La et Ce ont également été étudiés pour leurs comportements particuliers. Lors du processus d'abatement, La montre une décroissance de ses concentrations dissoutes inférieure à celle des autres LREEs³⁺ (i.e. Pr, Nd ; Lawrence and Kamber, 2006). A l'inverse, lors du processus de relargage, La montre des proportions de remise en solution supérieures à celles

de ses voisines LREEs³⁺. Lawrence and Kamber (2006) attribuent ce comportement particulier à la configuration électronique de La³⁺, similaire à celle du gaz rare xénon et donc plus stable que les LREEs³⁺ voisines. **Ces deux phénomènes entraînent alors un fractionnement de La par rapport à ses voisins et donc la formation progressive d'une anomalie positive en La en milieu estuarien et qui se retrouve en milieu marin (Figure 13C).** Plusieurs auteurs ont pu observer la formation d'une forte anomalie négative en Ce lors des processus estuariens (e.g. De Baar et al., 1985 ; Sholkovitz, 1995). Cependant, Lawrence and Kamber (2006) ont pu démontrer que cette anomalie est liée au biais apporté par l'équation de calcul de l'anomalie en Ce incluant La, lui-même présent en concentrations anormales. Néanmoins, la présence d'une anomalie en Ce peut être observée en milieu estuarien, oscillant entre légèrement positive ($Ce/Ce^* \approx 1.15$) et légèrement négative ($Ce/Ce^* \approx 0.9$; Figure 13C). Ainsi, ces auteurs ont pu mettre en lumière que **l'anomalie négative en Ce, typique du milieu océanique, n'est pas créée lors des processus géochimiques estuariens.**

III.2.2. Zoom 1.A – Comportement des REEs le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde

Contexte

Les écosystèmes estuariens, en tant que zones de transition entre les milieux continentaux et océaniques, présentent des variations significatives dans les comportements géochimiques des Terres Rares (REEs). En France, plusieurs études ont caractérisé les teneurs en REEs naturelles ou anthropiques dans les eaux de rivières (e.g. [Lerat-Hardy et al., 2019](#) ; [Louis et al., 2020](#) ; [Rabiet et al., 2009](#) ; [Tricca et al., 1999](#)) ou les organismes aquatiques (e.g. [Perrat et al., 2017](#)). Cependant, peu de recherches ont examiné leur réactivité géochimique en milieu estuarien ([Martin et al., 1976](#) ; [Rétif et al., 2024a](#)). Avec plus de 600 km², l'estuaire de la Gironde est le plus vaste estuaire d'Europe, avec un bassin versant d'environ 81 000 km² (13 % du territoire métropolitain) et une population de 5.3 million d'habitants, il est soumis à des contaminations métalliques. Dans ce contexte, **le Zoom 1.A propose une première évaluation du comportement géochimique des REEs dissoutes le long du gradient de salinité d'un modèle de terrain idéal.**

Matériels & Méthodes

Une campagne longitudinale a été menée les 19 et 20 Mars 2014 sur le continuum Garonne-Gironde en condition de débit normal ($Q = 1260 \text{ m}^3/\text{s}$). Les échantillons de la fraction dissoute des eaux ($< 0.2 \mu\text{m}$) ont été prélevés à 15 stations le long du gradient de salinité ($0 < S < 30$). Des échantillons similaires ont été prélevés, les 6 et 31 Mars 2014, au site La Réole (limite d'influence de la marée dynamique) et les teneurs ont été moyennées pour représenter le pôle rivière de la Garonne. Un sédiment de l'estuaire, prélevé à Pauillac en 2019, a servi de référence pour définir le spectre type des sédiments estuariens. Ce sédiment, appelé TCE-Gir, a fait l'objet d'une intercalibration entre plusieurs laboratoires européens et sert régulièrement de référence à l'équipe TGM du laboratoire EPOC pour le suivi d'échantillons estuariens. L'analyse des REEs dans la fraction dissoute des eaux estuariennes a été réalisée à l'aide d'ajouts dosés. Les concentrations d'ajouts dosés ont été ajustées selon 3 groupes d'abondance naturelle des REEs : i) élevées (La, Ce, Nd, Sm, Gd) ; ii) intermédiaires (Pr, Dy, Er, Yb) ; et iii) faibles (Eu, Tb, Ho, Tm, Lu). Les ajouts dosés ont été réalisés dans les échantillons, pour les faibles salinités ($S < 6$), et dans une eau de mer de référence certifiée (CASS-6) pour les salinités supérieures afin de limiter les pertes de signal dues à la matrice salée ou à une trop forte dilution. Les échantillons ont été analysés par TQ-ICP-MS (Thermo Scientific® iCAP TQ – ICP-MS) avec ajout d'O₂ dans la cellule de réaction afin de limiter les interférences polyatomiques et spectrales selon la méthode de [Lerat-Hardy et al. \(2019\)](#).

Résultats & Discussion

A La Réole, la Σ REEs moyenne est de 192 ng/L et le spectre moyen normalisé au PAAS (**Figure A**) est typique de la fraction dissoute des REEs en rivière (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1995, 1992) marqué par un enrichissement des LREEs vers le HREEs ($Pr/Lu = 0.53$), un léger enrichissement en MREEs, une légère anomalie négative en Ce ($Ce/Ce^* = 0.78$; Equation 8) et une très légère anomalie positive en La ($La/La^* = 1.1$; Equation 6 ; **Chapitre 1 ; partie II**). Le long du gradient de salinité, la Σ REEs moyenne de la fraction diminue à 74 ng/L et le spectre moyen (**Figure A**) est marqué par, un fort enrichissement des LREEs vers les HREEs ($Pr/Lu = 0.24$), un léger enrichissement en MREEs, une anomalie négative en Ce ($Ce/Ce^* = 0.67$) et une très légère anomalie négative en La ($La/La^* = 0.9$). Un spectre type de la fraction dissoute des eaux de l'Atlantique Nord (Kulaksız and Bau, 2007) a également été représenté pour contextualiser la position d'interface de l'estuaire de la Gironde dans le fractionnement des REEs entre le continent et l'océan. Ces eaux montrent une Σ REEs de 13 ng/L et un spectre enrichi en HREEs ($Pr/Lu = 0.21$), une forte anomalie négative en Ce ($Ce/Ce^* = 0.38$) et une anomalie positive en La ($La/La^* = 1.4$).

Le sédiment du site de Pauillac (**Figure A**) présente une Σ REEs de 160 mg/kg et un spectre plat ($Pr/Lu = 1.1$), caractéristique des spectres de la fraction particulaire (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Su et al., 2017 ; Tranchida et al., 2011). Ce profil reflète un fractionnement limité des REEs entre les sédiments de l'estuaire et la croûte continentale supérieure. Il est alors possible d'estimer le partitionnement des REEs entre les sédiments de la Gironde et le site de La Réole ($\log K_d = 5.9$ L/kg) et entre ces sédiments et les concentrations moyennes de la fraction dissoute de l'estuaire ($\log K_d = 6.3$ L/kg). **Ces résultats de partitionnement mettent en évidence une nette prédominance de la fraction particulaire, en accord avec le caractère lithophile (ou particule-réactif) des REEs.**

A l'aide des spectres des eaux de rivière, d'estuaire et d'océan (**Figure A**), plusieurs processus géochimiques affectant les REEs dissoutes peuvent être identifiés. Le long du continuum, les concentrations en REEs diminuent, les spectres montrent un enrichissement progressif en HREEs, une anomalie négative en Ce de plus en plus marquée et l'absence d'anomalie marquée en La. Cependant, aucune anomalie positive en La n'est observée dans l'estuaire, contrairement au milieu océanique. Pour une analyse détaillée des processus géochimiques affectant les concentrations en REEs dissoutes et les fractionnements des spectres normalisés : i) les Σ REEs (**Figure B**) ; et ii) les concentrations moyennes en LREEs, MREEs et HREEs (**Figure C** ; ratios des concentrations moyennes en REEs par rapport aux concentrations moyennes à $S = 0$), ont été étudiées en fonction de la salinité. Trois phases distinctes de comportement peuvent alors être observées.

Une première phase aux faibles salinités ($S < 5$) est caractérisée par une forte diminution des concentrations en REEs, en lien avec la spéciation des éléments. En rivière, les REEs sont majoritairement associées aux colloïdes organiques riches en Fe qui coagulent et précipitent au contact du gradient de salinité et du changement de force ionique du milieu (Lawrence and Kamber, 2006). Bien que la fraction $< 0.2 \mu\text{m}$ ait été suivie dans l'estuaire de la Gironde, cette fraction contient également une part de colloïdes et de particules (Kulaksız and Bau, 2013 ; Merschel et al., 2017) sur lesquelles sont associées les REEs. **Les REEs associées à cette fraction colloïdale précipitent avec les colloïdes organiques riches en Fe, entraînant la diminution de concentrations observée dans la fraction dissoute des eaux** (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Merschel et al., 2017). De plus, l'abattement des concentrations en LREEs (60 %) est plus important que celui des MREEs (40 %), eux même plus abattus que les HREEs (20 % ; Figure C). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Sholkovitz and Szymczak (2000). Ainsi, **l'abattement des REEs diminue avec l'augmentation du numéro atomique, traduisant la stabilité croissante des REEs sous forme de complexes dissous avec la contraction des lanthanides.** A l'inverse, les LREEs moins stables et associées aux colloïdes organiques, précipitent avec ces derniers aux faibles salinités. Ces différences de stabilité peuvent également être visualisées à l'aide des ratios LREE/HREE (i.e. Pr/Lu ; Figure D). Il est alors possible de constater que ce ratio, initialement à Pr/Lu = 0.53 au site La Réole, diminue fortement sur l'estuaire aux faibles salinités (Pr/Lu = 0.24 à $S = 5$) et reste relativement stable jusqu'à l'embouchure de l'estuaire (Pr/Lu = 0.22 ; $S = 30$). **L'enrichissement en HREEs des spectres de l'estuaire est similaire à celui des eaux de l'Atlantique Nord (Pr/Lu = 0.21), suggérant que le processus d'abattement explique en grande partie cet enrichissement typique du milieu marin.**

Une seconde phase est observable aux salinités intermédiaires ($5 < S < 20$) et montre une augmentation progressive des concentrations en REEs. Selon les travaux de Sholkovitz and Szymczak (2000), ces processus de relargage des REEs vers la fraction dissoute sont liés aux interactions avec la fraction particulaire (i.e. sédiments et MES). La zone de turbidité maximale de l'estuaire de la Gironde peut contenir plusieurs grammes de MES par litre (Robert et al., 2004 ; Sottolichio and Castaing, 1999) et les temps de résidence des eaux et des particules peuvent atteindre 90 jours (Castaing and Jouanneau, 1979) et 1 à 2 ans (Jouanneau et al., 1990), respectivement. **Ces conditions favorisent une forte interaction eau-particules dans la colonne d'eau, favorisant le relargage des REEs de la phase particulaire vers la phase dissoute aux salinités intermédiaires.** L'intensité du processus de relargage diffère suivant le groupe de REEs (Figure C), montrant un relargage dans l'ordre décroissant suivant : LREEs (70%) > HREEs (30%) > MREEs (20%). Cependant, Sholkovitz and Szymczak (2000) observent des processus de relargage dans l'ordre décroissant

inverse (i.e. HREEs > MREEs ≥ LREEs). Ces auteurs ont étudié la fraction < 0.45 µm des eaux et non la fraction < 0.2 µm pouvant potentiellement expliquer ces différences.

Une troisième phase montre une diminution des concentrations en REEs dissoutes aux fortes salinités ($S > 20$) et le long de la droite de mélange des masses d'eaux, traduisant la dilution des fortes concentrations estuariennes en REEs par celles nettement plus faibles de la masse d'eau océanique.

Enfin, **les anomalies typiques du milieu océanique** (i.e. anomalies positive en La et négative en Ce) **peuvent être étudiées le long du gradient de salinité afin de déterminer si leur formation a lieu lors de ces processus (Figure D)**. Il est important de noter ici que les analyses en REEs par méthode directe restent contraintes par les très faibles concentrations présentes dans ces échantillons, entraînant des résultats proches des limites de détection. Les calculs d'anomalies par extrapolation (i.e. La/La* ; Ce/Ce*) peuvent alors décupler les incertitudes sur la mesure des concentrations en REEs. Ainsi, les variations d'anomalies en La et Ce sont à considérer pour leurs variations générales qui sont en accord avec la littérature (Lawrence and Kamber, 2006).

Cas particulier de La

Nous observons des variations d'anomalies en La sur le continuum Garonne-Gironde-Océan avec, l'absence d'anomalie en rivière, la présence d'une anomalie négative aux faibles salinités puis une anomalie positive et de plus en plus marquée aux salinités intermédiaires, pour finalement atteindre une anomalie positive en La entre 1.7 et 2.0 aux salinités maximales étudiées. **L'observation d'une anomalie positive en La se développant en milieu estuarien est en accord avec la littérature** (e.g. (Byrne and Kim, 1990; Elderfield et al., 1988; Lawrence and Kamber, 2006) et s'expliquerait notamment par une différence de comportement de La par rapport aux autres LREEs ne montrant pas d'anomalie (i.e. Pr, Nd). En effet, Lawrence and Kamber (2006) ont pu montrer que La est plus faiblement abattu aux faibles salinités et plus fortement remis en solution aux salinités intermédiaires, par rapport à Pr ou Nd. Sur l'estuaire de la Gironde, ce comportement particulier est observé, avec un abattement de 60% pour La contre 45% en moyenne pour Pr et Nd et une remise en solution de 140% pour La contre 40% en moyenne pour Pr et Nd. **Ces observations semblent indiquer l'importance de la réactivité estuarienne dans le développement de cette anomalie positive en La, typique du milieu océanique.**

Cas particulier de Ce

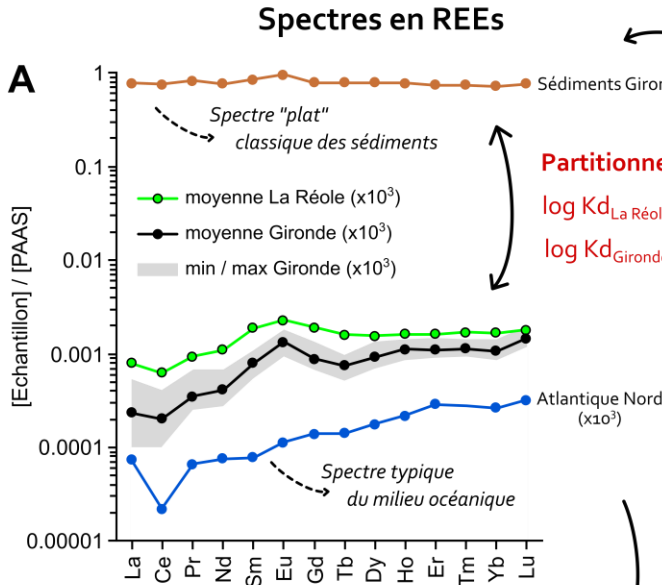
Les anomalies en Ce passent de légèrement négatives en rivière à fortement négatives aux faibles salinités du fait d'un abattement de Ce (60%) supérieur à ceux de Pr ou Nd. Selon Merschel et al. (2017), l'apparition d'une forte anomalie négative en Ce aux faibles salinités s'attribue à la

sédimentation des fractions colloïdale et nanoparticulaire dépourvues d'anomalies en Ce, entraînant une surexpression de la fraction « vrai dissous » marquée par une anomalie négative en Ce. Au-delà de ces faibles salinités, l'anomalie en Ce retrouve un niveau nul ($Ce/Ce^* \approx 1$). Ces observations sont en accord avec la littérature montrant l'apparition d'anomalies négatives en milieu estuarien mais l'absence d'anomalie en Ce lors de l'entrée des masses d'eaux estuariennes en milieu côtier (Lawrence and Kamber, 2006). **Ces observations dans l'estuaire de la Gironde soutiennent alors l'hypothèse selon laquelle l'anomalie négative en Ce, typique du milieu marin, se développe en milieu océanique et non lors des processus géochimiques estuariens.**

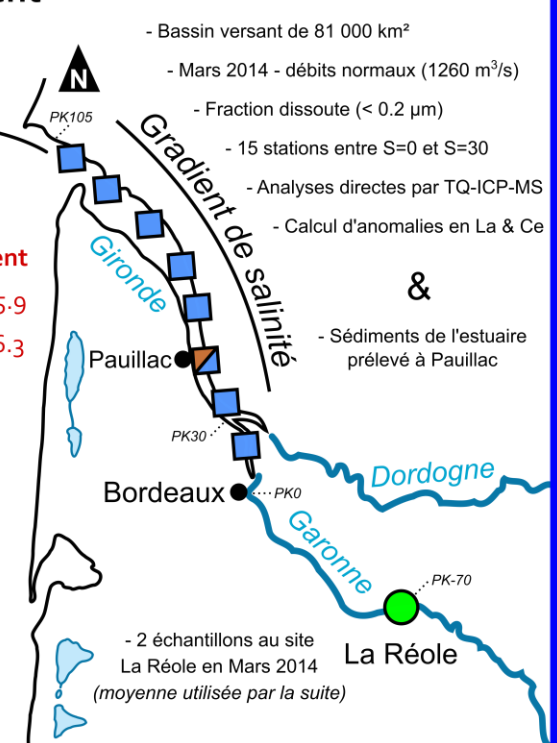
En conclusion, cette étude des concentrations en REEs dissoutes le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde montre des résultats généralement conformes à la littérature. Les REEs suivent un comportement non conservatif, marqué par la succession de processus d'abattement et de relargage entraînant un fractionnement des REEs selon le numéro atomique. Au cours de ces processus se forme l'anomalie positive en La, typique des milieux océaniques. En revanche, l'anomalie négative en Ce ne semble pas se former durant ces processus, malgré des variations marquées le long du gradient. **Ces processus géochimiques estuariens d'abattement et de relargage des REEs dissoutes entraînent donc un fractionnement progressif des REEs, contribuant à expliquer une partie de l'évolution de la forme des spectres en REEs entre les eaux continentales de surface et le milieu océanique.**

Zoom 1.A

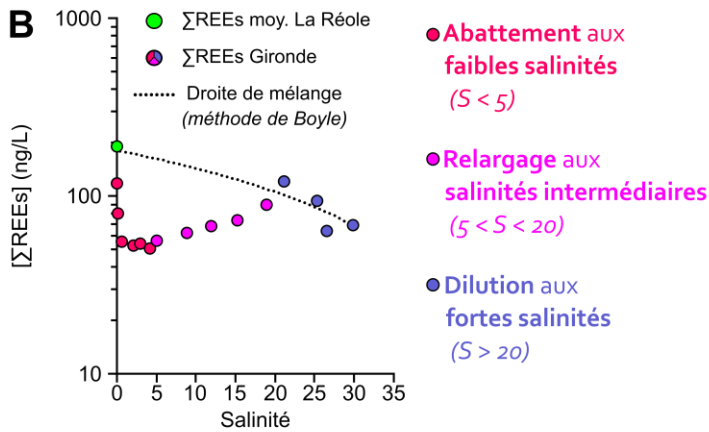
Comportement des REEs le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde



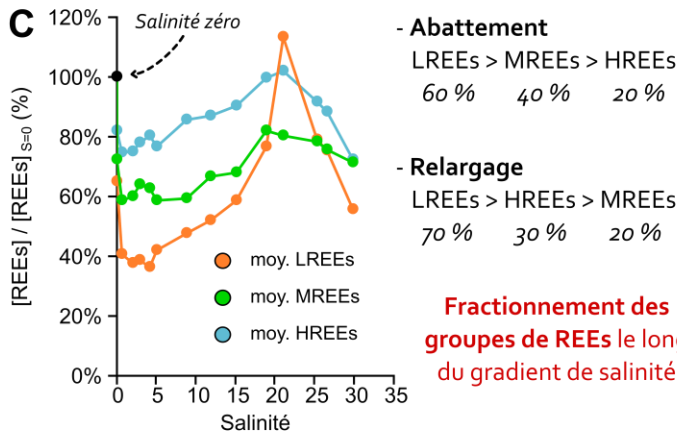
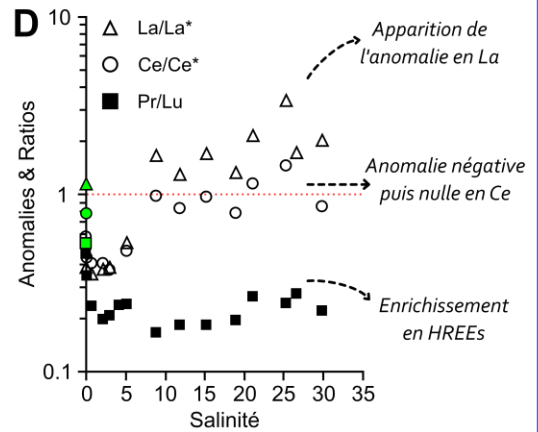
Echantillonnage & Analyses



Comportement non conservatif des REEs dissoutes



Comportements spécifiques



Fractionnement de REEs individuels le long du gradient de salinité

BILAN

- Premier suivi des REEs dissoutes dans l'estuaire de la Gironde
- Comportement non conservatif des REEs dissoutes face au gradient de salinité
- Apparition dans l'estuaire de l'anomalie en La & de l'enrichissement en HREEs
- Cohérent avec la littérature

Fractionnement progressif des REEs

III.3. Géochimie en milieu marin

Les REEs ont été très largement étudiées en milieu océanique pour leurs comportements spécifiques servant de traceurs des processus géochimiques actuels et passés (e.g. R. L. B. Andrade et al., 2020 ; Elderfield et al., 1990 ; German and Elderfield, 1990). Si le cœur de ce manuscrit de thèse n'est pas tourné vers le domaine océanique, quelques caractéristiques des REEs en milieu marin sont cependant importantes à noter. Plusieurs auteurs ont par exemple quantifié en REEs la fraction dissoute de masses d'eaux océaniques à grande échelle spatiale (**Tableau 3** ; e.g. Alibo and Nozaki, 2000, 1999 ; Bayon et al., 2020), et Turekian (2010) propose une valeur moyenne de concentrations en REEs pour les océans mondiaux (**Tableau 3**). De manière générale, **les concentrations en REEs de la fraction dissoute du milieu marin sont largement inférieures à celles des eaux de rivières**, avec des Σ REEs moyennes entre 13 et 17 ng/L. Il est également intéressant de noter que certains auteurs se sont servis de ces concentrations en REEs des masses d'eaux océaniques comme normalisateurs locaux dans leurs travaux (Nozaki et al., 2000a). Plusieurs auteurs se sont également intéressés aux concentrations en REEs portées par les MES océaniques (**Tableau 3** ; e.g. Censi et al., 2004 ; Kuss et al., 2001), et Turekian (2010) propose les partitionnements moyens obtenus entre cette fraction particulaire et la fraction dissoute océanique (**Tableau 3**). Ainsi, il est possible de constater que les REEs sont de moins en moins associées à la fraction particulaire avec l'augmentation du numéro atomique et que Ce montre une association aux particules beaucoup plus importante que ses voisines. Ces particularités de partitionnements nous renseignent alors en partie sur le fractionnement des REEs en milieu marin et donc sur l'allure des spectres en REEs des différentes fractions.

Tableau 3 : Concentrations moyennes en REEs dans la fraction dissoute (ng/L), les MES ($\mu\text{g}/\text{kg}$) et les nodules de Mn ($\mu\text{g}/\text{kg}$) en milieu marin. Partitionnement entre les phases particulaires et dissoutes (%). Références : ^a Turekian (2010) ; ^b Bayon et al. (2020) ; ^c Kulaksız and Bau (2007) ; ^d Alibo and Nozaki (1999) ; ^e Censi et al. (2004) ; ^f Kuss et al. (2001) ; ^g Charles et al. (2021).

Océans	Fraction dissoute				MES		Nodule Mn	Partitionnement
	Monde ^{1a}	Monde ^{1b}	Atlantique N. ^{2c}	NPDW ^{3d}	Côtier ^e	Atlantique N. ^f	Nod-A-1 ^g	% ^a
La	4.2	3.4	3.3	5.4	513.5	0.9	111200	2.65
Ce	0.6	1.7	1.9	0.6	762.3	0.9	745000	25.8
Pr	0.5	0.6	0.7	0.7	107.6	0.2	23850	5.49
Nd	2.9	2.6	2.8	3.4	397.8	0.7	99550	3.31
Sm	0.6	0.6	0.5	0.7	56.5	0.2	21790	3.3
Eu	0.2	0.1	0.1	0.2	13.3	0.0	5280	3.3
Gd	0.7	0.8	0.8	1.1	47.4	0.2	24280	2.58
Tb	0.2	0.1	0.1	0.2	7.4	0.0	3840	2.33
Dy	1.1	1.0	0.9	1.4	40.4	0.2	23080	1.8
Ho	0.3	0.3	0.2	0.4	5.8	0.0	4960	0.9
Er	1.1	0.9	0.9	1.3	17.4	0.1	14310	0.55
Tm	0.2			0.2	2.5	0.0	13480	0.56
Yb	1.1	0.9	0.8	1.4	12.9	0.1	13480	0.55
Lu	0.2	0.2	0.1	0.3	2.3	0.0	2080	0.46
Σ REEs	14	13	13	17	1987	4	1106180	

¹ fraction < 0.2 μm ; ² fraction < 0.45 μm ; ³ fraction < 0.04 μm

NPDW : North Pacific Deep Water

Concernant ces spectres en REEs, la fraction dissoute des eaux océanique montre un profil type, marqué par plusieurs fractionnements qui nous intéresseront dans la suite du manuscrit (**Figure 14A**). **Le spectre typique des eaux de mer est croissant des LREEs vers les HREEs**. A l'image des observations faites en rivière, cette caractéristique s'explique par une plus forte affinité des LREEs à s'adsorber aux particules,

notamment organiques, et une plus forte stabilité des HREEs sous forme de complexes dissous (e.g. Alibo and Nozaki, 1999 ; Cantrell and Byrne, 1987 ; Smrzka et al., 2019). Du fait des très fortes concentrations en ions carbonates, les REEs sont majoritairement présentes sous forme de complexes carbonatés (i.e. REECO_3^+ ; $\text{REE}(\text{CO}_3)_2$). De plus, la contraction des lanthanides entraîne une augmentation de la proportion de ces complexes carbonatés au détriment de la part de REE^{3+} (i.e. forme ion libre ; Elderfield et al., 1988 ; Sholkovitz, 1995). Ainsi, les LREEs montrent une proportion plus importante de la forme ion libre que les HREEs. Cette augmentation de la proportion de complexes carbonatés avec le numéro atomique des REEs explique également l'enrichissement observé des LREEs vers les HREEs.

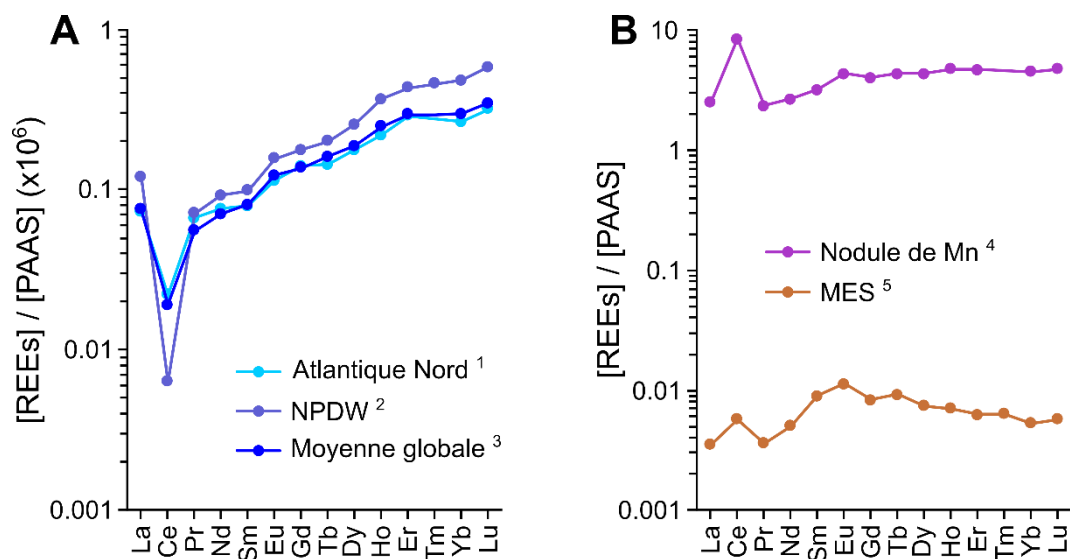


Figure 14 : Spectres normalisés au PAAS : A) de la fraction dissoute océanique (¹ Kulaksiz and Bau, 2007 ; ² Alibo and Nozaki, 1999 ; ³ Bayon et al. 2020) ; B) des MES océaniques (⁵ Censi et al., 2004) et des nodules de Mn (⁶ Charles et al., 2021).

En milieu océanique, l'anomalie négative en Ce est également une caractéristique typique de la fraction dissoute des eaux oxygénées (Figure 14A ; e.g. Elderfield and Greaves, 1982 ; Smrzka et al., 2019). A l'inverse, les MES océaniques ont tendance à montrer une anomalie positive en Ce (Figure 14B ; e.g. Kuss et al., 2001 ; Lerche and Nozaki, 1998). Le fractionnement de Ce par rapport aux REEs voisines est généralement expliqué par l'oxydation de Ce^{III} en Ce^{IV} , insoluble sous forme CeO_2 (cf. Equation 14). Cette oxydation est largement catalysée par les oxy-hydroxydes de Mn qui deviennent un puit de Ce^{IV} (e.g. Charles et al., 2021 ; Leybourne and Johannesson, 2008). Il est d'ailleurs possible d'observer de fortes anomalies positives en Ce dans les nodules de Mn présents sur les fonds océaniques (Figure 14B).

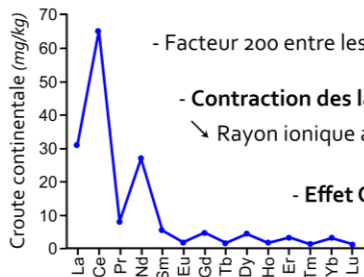
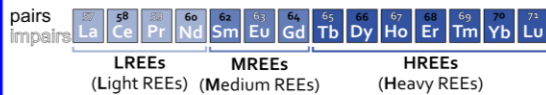
Enfin, l'anomalie positive en La est la dernière caractéristique typique des eaux de mer abordée dans ce chapitre (Figure 14A). Comme présenté précédemment, cette anomalie apparaît en milieu estuarien mais continue de se développer en milieu marin du fait d'une plus grande stabilité des complexes de La dissous par rapport aux REE^{3+} voisines (i.e. Pr, Nd ; e.g. Lawrence and Kamber, 2006). Récemment, certains auteurs ont également pu montrer la présence d'anomalies positives en La résultant de l'activité enzymatique microbienne liée à l'oxydation aérobie du méthane qui peut être une source d'anomalies positives en La dans l'océan (Bayon et al., 2020 ; Wang et al., 2020).

Synthèse du chapitre

- Synthèse du Chapitre 1 -

Généralités sur les Terres Rares

- 14 éléments étudiés dans cette thèse & divisibles en 3 groupes



- Facteur 200 entre les abondances
- **Contraction des lanthanides**: Rayon ionique avec ↑ numéro atomique
- **Effet Oddo-Harkins**: LREEs > MREEs > HREEs & n° pairs > n° impairs

Méthodes d'analyse des spectres en Terres Rares

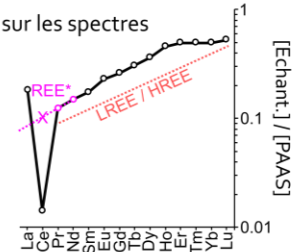
- Etude des concentrations & sommes de concentrations ($\Sigma REEs$, $\Sigma LREEs$, $\Sigma MREEs$, $\Sigma HREEs$)
- Normalisation des [REEs] & étude des spectres normalisés

Normalisateurs géochimiques représentatifs PAAS, NASC, de la croûte continentale supérieure EUS ...

- Quantification & interprétations sur les spectres

- Calculs de ratios LREE/HREE, LREE/MREE & MREE/HREE

- Calculs d'anomalies inter- & extrapolation polynomiale



Ne pas considérer de REE anormale dans les calculs de ratios et d'anomalies

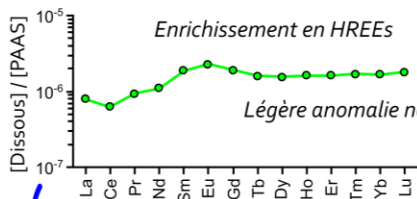
Comportement le long du continuum Rivière - Estuaire - Océan

AMONT: Lithologie comme sources naturelles des REEs

- Forte variabilité spatiale des [REEs]
- Anomalie positive ou négative en Eu

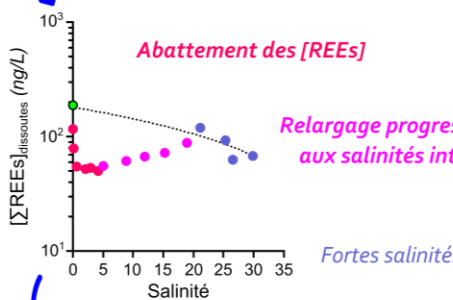
AVAL: Chimie en rivière contrôle le comportement des REEs

- $[REEs]_{particulaires} \gg [REEs]_{dissoutes}$

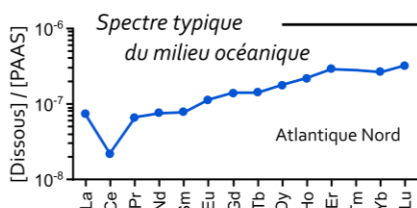


- REEs portées par colloïdes organiques & oxyhydroxydes Fe / Mn

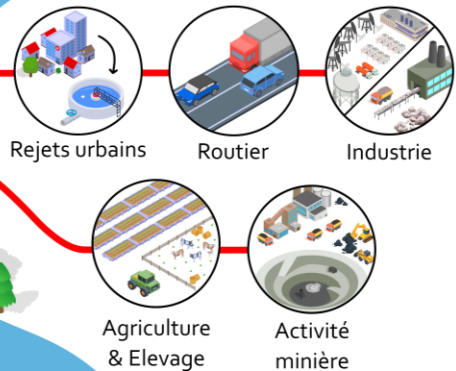
- Coagulation & sédimentation des REEs associées aux colloïdes organiques riches en Fe



- Dilution par le pôle marin faiblement concentré en REEs



- Sources multiples de contaminations



Transferts

Estuaire

Zoom 1.A

Comportement des REEs le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde

- Comportement non conservatif & fractionnement des REEs dissoutes
- Apparition de l'anomalie positive en La & de l'enrichissement en HREEs
- Absence d'anomalie en Ce

Océan

- Forte anomalie négative Ce
- Fort enrichissement HREEs
- Faibles concentrations

CHAPITRE 2 : Écodynamique des Terres Rares chez les organismes aquatiques

- Chapitre 2 -

I REEs : éléments essentiels ou toxiques ?

II Concentrations et transferts des REEs naturelles

- .1 - Voies de transfert et bioaccumulation
- .2 - Concentrations en REEs et variabilités
- .3 - Transfert trophique & influence de l'habitat

Concentrations de référence

Intérêt des concentrations de référence - 1.

Zoom 2.A - Base de données de concentrations en REEs chez les organismes aquatiques


Etude 2.A – Global natural concentrations of Rare Earth Elements in aquatic organisms: Progress and lessons from fifty years of studies

PANGAEA.

IV Influences combinées du régime trophique et de l'habitat

III Echelle populationnelle et organotropisme des REEs

VI Contaminations par les REEs d'origine anthropique




Etude 2.B – Relationship between REE distributions & biological or ecological traits of marine benthic fauna: application of multivariate analysis

Zoom 2.B - Organotropisme des REEs chez une population de *Solea solea* issue de la vasière

Zoom 2.B - Organotropisme des REEs chez une population de *Solea solea* issue de la vasière

Contaminations par les REEs d'origine anthropique



MAGMA
Vasière Ouest-Gironde

Introduction

Le Chapitre 2 explore une thématique de recherche de plus en plus présente dans la littérature scientifique actuelle : le transfert des REES depuis le milieu vers les organismes aquatiques, leur occurrence dans ces organismes et leur transfert le long des réseaux trophiques. Cette thématique, notamment influencée par l'émergence des contaminations en REEs dans les hydrosystèmes, traduit la nécessité de comprendre les cycles biogéochimiques globaux de ces éléments. **L'objectif de ce chapitre est de proposer une vision générale de l'écodynamique des REEs dans le compartiment biotique**, en s'organisant autour de six parties :

- **Le rôle des REEs chez les organismes vivants.** Cette partie présente les connaissances actuelles sur le rôle des REEs comme éléments essentiels ou non chez les organismes. Les questions abordées sont : Les REEs sont-elles (éco)toxiques ? Existe-t-il des voies d'absorption spécifiques aux REEs ? Les REEs ont-elles un rôle biologique ?
- **Les concentrations en REEs dans le biote et leurs transferts à l'interface milieu-organisme et entre les organismes.** Le contexte général autour des REEs chez les organismes aquatiques est exposé dans cette partie au travers de plusieurs questions : Quelles sont les voies de transfert des REEs ? Quels niveaux de concentrations sont présents chez ces organismes ? Quelle est la variabilité autour de ces concentrations ? Comment se distribuent ces éléments le long des réseaux trophiques ?
- **Les concentrations de références à l'échelle globale.** Après une introduction sur l'intérêt des concentrations de références en REEs, cette partie s'intéresse à plusieurs questions : Quelle méthode utiliser pour définir ces concentrations de référence ? Comment se distribuent les concentrations en REEs chez les organismes à l'échelle globale ? Existe-t-il des facteurs majeurs influençant ces concentrations ? Deux valorisations sont présentées : une première est détaillée sous la forme d'une **base de données des concentrations en REEs chez les organismes aquatiques (Zoom 2.A)**, déposée sur la plateforme *PANGAE* (Pereto et al., 2024a) ; et une seconde est l'**Etude 2.A portant sur les concentrations naturelles en REEs chez les organismes aquatiques à l'échelle globale**, publiée dans le journal *Science of the Total Environment* (Pereto et al., 2024b).
- **Les influences combinées de l'alimentation et de l'habitat sur les niveaux de bioaccumulation en REEs.** Cette partie explore l'influence du régime alimentaire et de la position des espèces dans leur habitat sur leurs niveaux de concentrations en REEs en questionnant plusieurs points spécifiques : Ces facteurs de contrôles sont-ils visibles chez

toutes les espèces ? Comment dissocier ces influences ? Les spectres en REEs sont-ils une solution ? Cette partie inclut une synthèse bibliographique puis l'**Etude 2.B portant sur la bioaccumulation des REEs chez sept espèces marines benthiques appartenant au réseau trophique de la vasière Ouest-Gironde**, en cours de finalisation.

- **La distribution des niveaux de concentrations en REEs aux échelles inter- et intra-spécifiques.** Plusieurs questions jalonnent cette partie : Existe-t-il des différences de concentrations en REEs selon le sexe des individus ? selon l'âge des individus ? Comment se distribuent les REEs entre les tissus des individus ? Certains organes sont-ils plus accumulateurs que d'autres ? Ces questions sont traitées à l'aide d'une compilation d'exemples de la littérature et d'un cas d'étude qui correspond au **Zoom 2.B portant sur l'organotropisme des REEs chez une population de soles communes (*Solea solea*) provenant de la vasière Ouest-Gironde**. Ce Zoom a fait l'objet d'une publication dans le journal *Marine Pollution Bulletin* en 2023, dans laquelle je suis 2nd auteur.
- **Les cas avérés de contaminations en REEs observés chez les organismes aquatiques *in situ*.** En s'appuyant sur des exemples issus de la littérature, cette dernière partie propose un aperçu des cas de contaminations en REEs observés chez les organismes aquatiques, préparant ainsi la transition vers le Chapitre 3 qui se focalise sur les agents de contraste à base de gadolinium.

Enfin, ce second chapitre se clôture par une **Figure de synthèse**, récapitulant les points importants.

I. Les REEs : éléments essentiels ou toxiques ?

Au-delà de leur importance notable en tant que contaminants, **les REEs sont généralement considérées dans la littérature comme des ETM non-essentiels** pour les organismes vivants (e.g. [Blinova et al., 2018](#) ; [Malhotra et al., 2020](#) ; [Weltje et al., 2002](#)). Théoriquement, **les REEs sont des éléments** : i) **présents à de faibles concentrations** ; ii) **potentiellement toxiques** ; et iii) **n'intervenant pas dans les mécanismes biologiques**.

Un premier point consiste à comparer les concentrations en REEs généralement observées chez les organismes aquatiques avec celles d'autres ETM classiquement étudiés. [Lu et al. \(2019\)](#) ont proposé des concentrations moyennes en Cu (33 à 1200 $\mu\text{g/g}_{\text{PS}}$), Zn (190 à 3300 $\mu\text{g/g}_{\text{PS}}$), Cd (3 à 9 $\mu\text{g/g}_{\text{PS}}$) ou encore Pb (4 à 8 $\mu\text{g/g}_{\text{PS}}$) à l'échelle globale chez les mollusques bivalves marins. En comparaison, [Neira et al. \(2022\)](#) rapportent des concentrations en REEs entre 0.55 $\mu\text{g/g}_{\text{PS}}$ (Ce) et 0.002 $\mu\text{g/g}_{\text{PS}}$ (Lu) chez les mollusques marins. **Ce rapide point de comparaison semble montrer que les REEs sont naturellement très faiblement concentrées chez les organismes**, avec des niveaux de concentrations largement inférieurs à ceux d'ETM essentiels (i.e. Cu, Zn) et également inférieurs à ceux d'ETM non-essentiels et toxiques (i.e. Cd, Pb). Une vision plus globale des niveaux de concentrations en REEs chez les organismes aquatiques sera apportée par la suite (cf. [Chapitre 2 ; partie III](#)).

De nombreuses études se sont focalisées sur les effets écotoxicologiques de ces éléments chez les organismes vivants (e.g. [Gonzalez et al., 2014](#) ; [Herrmann et al., 2016](#) ; [Pagano et al., 2015](#)). Bien que le cœur de ce manuscrit de thèse ne soit pas tourné vers les effets écotoxicologiques, quelques points restent cependant intéressants à noter. Un certain nombre d'articles rapportent les effets des REEs chez les organismes aquatiques (e.g. [Figueiredo et al., 2018](#) ; [Hanana et al., 2017](#) ; [Malhotra et al., 2020](#) ; [Oral et al., 2010](#)) tels que : cytotoxicité ; génotoxicité ; malformations ; formation d'espèces réactives de l'oxygène ; peroxydation des lipides ; activation d'enzymes impliquées dans la défense contre le stress oxydant (e.g. superoxyde dismutase, catalase, glutathion peroxydase). De plus, [Malhotra et al. \(2020\)](#) ont proposé une *Review* compilant des données d'écotoxicologie aigüe chez les organismes aquatiques. Ainsi, les concentrations en REEs impliquant 50% de mortalité (i.e. dose létale à 50% ; DL_{50}) chez les organismes testés (e.g. cnidaires, invertébrés et poissons d'eau douce) varient de 0.1 à 100 mg/L via une exposition par voie directe. Il est alors intéressant de comparer cette gamme de concentrations à celle d'ETM connus pour leur forte (éco)toxicité. Selon les travaux de compilation et de synthèse de l'INERIS, les valeurs de DL_{50} du Pb varient entre 10 et 1500 $\mu\text{g/L}$ et les DL_{50} de Cd varient de 1 à 10 $\mu\text{g/L}$. **En comparaison à des ETM écotoxiques, les REEs semblent montrer une écotoxicité plus faible.**

Depuis les années 1970, de nombreuses études ont montré que les REEs entrent en compétition avec les ions calcium (Ca^{2+}) impliqués dans de nombreuses fonctions biologiques (e.g. transmission et plasticité nerveuse, contraction musculaire, croissance et prolifération cellulaire ; e.g. [Martin and Richardson, 1979](#)). Cette compétition entre REE^{3+} et Ca^{2+} serait liée à la similarité de leurs rayons ioniques et de leurs géométries de coordination ([Figure 1](#) ; [Brown et al., 1990](#) ; [Squadrone et al., 2019a](#)). Du fait de la contraction des lanthanides, les REEs ont des rayons ioniques entre 1.160 Å (La) et 0.977 Å (Lu) en coordination VIII et entre 1.032 Å (La) et 0.861 Å (Lu) en coordination VI ([Shannon, 1976](#)). L'ion calcium montre un rayon ionique entre 1.12 Å (CN = VIII) et 1.00 Å (CN = VI) selon son nombre de coordination. Ses similitudes et la charge supplémentaire des REE^{3+} implique une plus forte stabilité des complexes formés avec les REEs par rapport à ceux formés avec Ca^{2+} ([Brown et al., 1990](#)). Ainsi, les REEs peuvent remplacer Ca^{2+} dans de nombreux processus biologiques ([Jakubek et al., 2009](#)). La stabilité de ces complexes de REEs peut entraîner une inhibition des enzymes dépendantes de Ca^{2+} en présence de REEs ([Polya et al., 1987](#)). **La compétition entre REEs et Ca et l'absorption des REEs via les voies d'entrée du Ca sont aujourd'hui les hypothèses les plus fréquemment citées dans la littérature.**

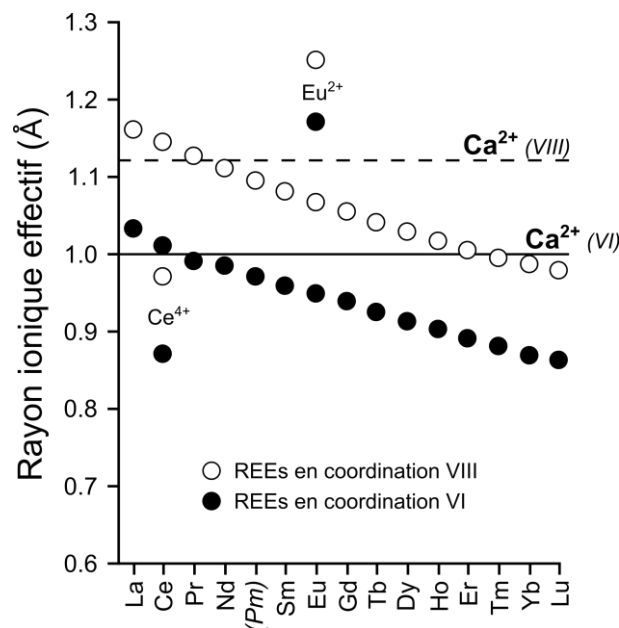


Figure 1 : Rayons ioniques effectifs des REEs (REE^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+}) et du Ca^{2+} pour les géométries de coordination VI (cercles pleins) et VIII (cercles vides). Données issues de [Shannon \(1976\)](#).

Durant les années 1970, des recherches ont examiné les effets des REEs sur les végétaux terrestres, révélant des résultats contradictoires : certains ont constaté des effets d'inhibition de croissance (e.g. [Pickard, 1970](#) ; [Van Steveninck et al., 1976](#)) tandis que d'autres ont noté des effets de stimulation de croissance (e.g. [Brown et al., 1990](#)). A la même période, la communauté scientifique chinoise s'est fortement impliquée dans l'étude du rôle des REEs chez les végétaux d'intérêts agricoles (e.g. [Brown](#)

et al., 1990), montrant des augmentations de 8 à 50% des rendements agricoles sur de nombreuses espèces (e.g. pommier, tabac, coton). Ces travaux ont conduit, en 1986, à la mise sur le marché du *Changle*, le premier fertilisant agricole à base de La, Ce et Nd (Hu et al., 2004). Outre l'amélioration des rendements améliorés, des effets positifs ont pu être observés sur les espèces agricoles : augmentation des taux de chlorophylle ou de vitamine C ; amélioration des taux de développement ; meilleure croissance des racines (e.g. Brown et al., 1990). Depuis les années 1990, **les REEs sont couramment utilisées comme additifs aux fertilisants agricoles afin d'améliorer les rendements** (e.g. Pang et al., 2002 ; Tommasi et al., 2021). Durant cette période, ces mêmes communautés scientifiques ont démontré que l'ajout de faibles quantités de REEs dans l'alimentation des animaux d'élevage (e.g. bovins, moutons, porcs, lapins, poulets, canards) entraînait une prise de masse et/ou une plus grande production de lait et d'œufs (e.g. He and Rambeck, 2000). **Les REEs sont ainsi utilisées comme compléments dans l'alimentation animale.** Dès 2006, l'Union Européenne a interdit l'utilisation d'antibiotiques qui visait à favoriser la croissance du bétail. En 2020, la Commission Européenne a autorisé l'usage du produit *Lancer* (Squadrone et al., 2018 ; Tommasi et al., 2021), à base de citrate de REEs ($C_6H_5REEO_7$), comme additif alimentaire dans l'élevage porcin. Des recherches récentes s'intéressent au potentiel impact de ces apports de REEs dans l'alimentation des espèces d'élevage (Squadrone et al., 2018). Même si les REEs sont souvent considérées comme des éléments toxiques non-essentiels à fortes concentrations, elles peuvent avoir **un effet hormétique entraînant des effets bénéfiques à faibles concentrations** (Malhotra et al., 2020).

Ces dix dernières années, certains travaux ont montré que certaines REEs sont impliquées dans des mécanismes biologiques (e.g. Cotruvo et al., 2018 ; Cotruvo, 2019 ; Hibi et al., 2011). Au début des années 2010, il a été démontré que La et Ce peuvent être impliqués dans des mécanismes biologiques chez des bactéries méthylophiles (e.g. Fitriyanto et al., 2011 ; Hibi et al., 2011 ; Nakagawa et al., 2012). De plus, Pol et al. (2014) ont découvert une espèce de bactérie méthylophile (*Methylacidiphilum fumariolicum*) pour laquelle les LREEs sont des éléments essentiels et irremplaçables. Ces études récentes montrent que toutes les espèces nécessitant des REEs utilisent les LREEs (La à Nd), certaines de ces espèces utilisent les MREEs (Sm à Gd) mais de façon inefficace et aucune espèce connue n'utilise les HREEs (Tb à Lu ; Cotruvo, 2019). Etant donné leur utilisation en agriculture et en élevage, il est possible de supposer que les REEs soient également des éléments essentiels chez les plantes et les animaux. Cependant, les connaissances actuelles sont encore parcellaires et il est possible que les effets bénéfiques observés chez les organismes supérieurs (i.e. végétaux, animaux) soient dus à des interactions bactérie-plante ou bactérie-animal (Cotruvo, 2019). Ces découvertes récentes soulignent **l'importance de considérer les REEs comme de potentiels éléments essentiels et de poursuivre les recherches dans ce domaine.**

II. Concentrations et transferts des REEs naturelles

Pour comprendre les cycles biogéochimiques globaux des REEs, naturelles comme anthropiques, il est essentiel d'étudier leur dynamique dans les matrices géochimiques et biologiques. Cela implique de comprendre les différents processus de transport des REEs depuis leurs sources jusqu'à leurs puits. Il est alors crucial de se pencher sur les transferts des REEs : i) depuis le milieu vers les organismes ; ii) au sein des organismes ; et iii) entre les organismes.

II.1. Voies de transfert et bioaccumulation des REEs

Le chapitre précédent a décrit une partie des processus géochimiques responsables du transport des REEs dans les milieux aquatiques. Dans un écosystème aquatique, la concentration totale en REEs inclut l'ensemble des matrices géochimiques (e.g. eaux, MES, sédiments), indépendamment de la forme chimique des éléments (e.g. formes solubles, colloïdales, adsorbées aux particules ou « séquestrées » dans les réseaux cristallins ; [McGeer et al., 2004](#)). La fraction non séquestrée de cette concentration totale en REEs peut être définie comme la fraction bioaccessible pour les organismes aquatiques ([Figure 2](#)).

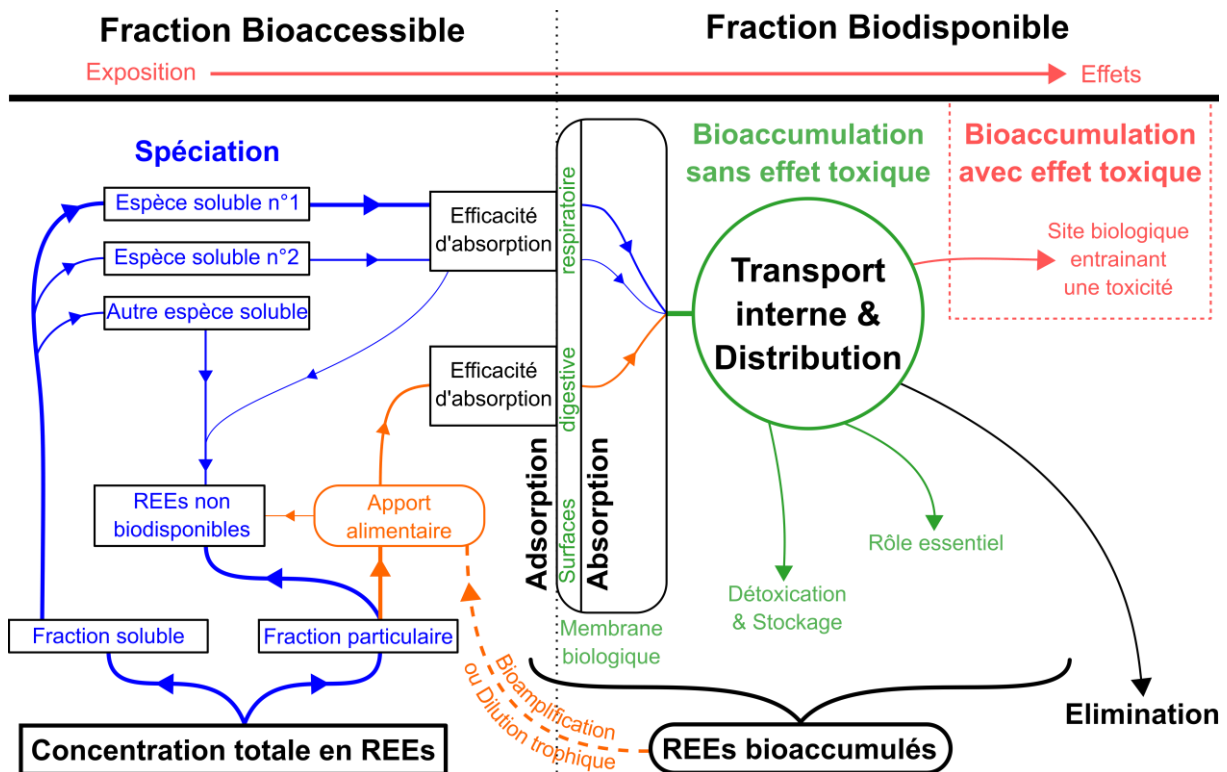


Figure 2 : Schéma conceptuel illustrant les différentes fractions impliquées dans les processus de transfert par voie directe et trophique des REEs à l'interface milieu-organisme. Représentation modifiée et adaptée d'après les travaux de [McGeer et al. \(2004\)](#).

Les fractions solubles (i.e. espèces chimiques intrinsèquement liées aux processus de spéciation) et particulaires (i.e. espèces présentes dans les matrices solides inorganiques et organiques incluant les

ressources alimentaires) composent cette fraction bioaccessible (McGeer et al., 2004). **Au sein des fractions bioaccessibles, une part des REEs peut être non biodisponible, une part peut être adsorbée aux parois biologiques et une autre part peut être sous forme biodisponible pour les organismes** (i.e. une part pouvant traverser les membranes biologiques).

On peut définir deux voies de transferts des REEs vers les organismes aquatiques : i) la voie de transfert directe ; et ii) la voie de transfert trophique. Les organismes aquatiques sont alors exposés aux REEs par voie directe via l'ensemble des espèces chimiques solubles et biodisponibles et par voie trophique via l'alimentation, composée de matières organiques (i.e. ressources alimentaires) et inorganiques (i.e. sédiments et matières en suspension de faibles granulométries ; **Figure 2** ; McGeer et al., 2004). La part biodisponible des REEs, absorbée par les organismes au travers des membranes biologiques (e.g. peau, parois digestives et respiratoires), est ensuite transportée, distribuée entre les différents tissus de l'individu à l'échelle de l'organisme entier et potentiellement éliminée. **Il est alors possible de définir la bioaccumulation en REEs comme l'équilibre, à un instant donné, des processus de sorption** (i.e. absorption et adsorption) **et d'élimination à l'échelle de l'organisme entier ou de tissus spécifiques** (McGeer et al., 2004). Cet équilibre dépend du niveau d'exposition de l'individu (i.e. concentrations présentes dans le milieu et les ressources alimentaires) et de l'implication des REEs dans les activités biologiques de l'organisme (e.g. rôle d'élément essentiel ou non, effet toxique ; cf. **Chapitre 2 ; partie I**).

Ainsi, à partir de cette synthèse du transport des REEs à l'interface milieu-organisme (**Figure 2**), la quantification des concentrations en REEs, bioaccumulées chez les organismes aquatiques, est une première étape essentielle pour comprendre les cycles biogéochimiques de ces éléments.

II.2. Concentrations en REEs et variabilités

Les REEs sont naturellement présentes chez les organismes vivants et leurs concentrations suivent la loi de Oddo-Harkins, avec des concentrations en REEs naturelles décroissantes allant de : LREEs > MREEs > HREEs et des concentrations plus élevées pour les éléments à numéros atomiques pairs par rapport aux impairs (**Figure 3A** ; e.g. Amyot et al., 2017 ; Weltje et al., 2002). Ainsi, les concentrations en REEs au sein d'un groupe d'espèces (e.g. plantes, invertébrés, vertébrés) peuvent varier de trois ordres de grandeur entre la REE la plus abondante et celle la moins abondante. Cette règle d'abondances relatives implique également de fortes corrélations positives et significatives entre les concentrations en REEs des individus d'une espèce ou entre espèces d'un même site d'étude (**Figure 3B** ; e.g. Amyot et al., 2017 ; MacMillan et al., 2017 ; Markert, 1987). Ces co-variations reflètent le comportement de groupe des REEs dans l'environnement, aussi bien dans les matrices

géochimiques (cf. [Chapitre 1 ; partie II](#)) que biologiques. **Les abondances relatives entre REEs montrent une constance, quelle que soit la matrice environnementale étudiée.**

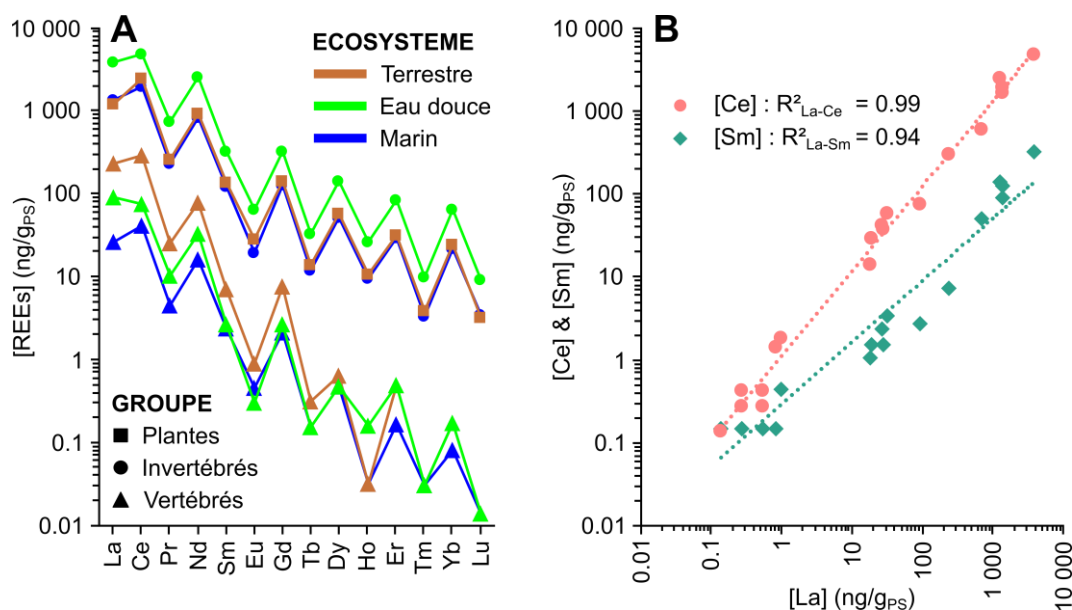


Figure 3 : A) Concentrations en REEs chez différents groupes d'espèces appartenant à des types d'écosystèmes différents. B) Corrélations positives entre les concentrations en REEs d'espèces et d'écosystèmes différents. Données issues de [MacMillan et al. \(2017\)](#).

Dans l'Est du Canada, [MacMillan et al. \(2017\)](#) ont analysé une quinzaine d'espèces ou groupes d'espèces (e.g. plantes, invertébrés, vertébrés) appartenant à des écosystèmes terrestres, d'eau douce ou marins. Bien que les REEs montrent un comportement de groupe dans les matrices biologiques, les concentrations mesurées chez ces organismes varient considérablement ([Figure 3A](#)). **Il apparaît important de connaître l'ampleur de ces variations pour étudier les cycles biogéochimiques des REEs.** Ces variations peuvent être observées à différents niveaux d'organisation biologique (e.g. écosystème, population, individu).

On constate qu'un à deux ordres de grandeurs séparent les concentrations en REEs des groupes d'espèces au sein des différents écosystèmes (i.e. plantes et vertébrés terrestres ; invertébrés et vertébrés aquatiques ; [Figure 3A](#)). Ces variations de concentrations ont également été observées entre groupes d'espèces d'un même type d'écosystème (e.g. [Santos et al., 2023](#) ; [Squadrone et al., 2019b](#) ; [Z. Wang et al., 2019](#)). Dans leur *Review*, [Neira et al. \(2022\)](#) ont compilé des études rapportant des concentrations en REEs chez les organismes marins ([Tableau 1](#)). Il est intéressant de constater que trois ordres de grandeur séparent les concentrations moyennes en REEs, quel que soit l'élément considéré. Selon ces données, les Σ REEs moyennes (ng/g_{PS}) chez les organismes marins se répartissent alors dans l'ordre décroissant suivant : Algues (Σ REE = 9300) > Mollusques (Σ REE = 1500) > Crustacés (Σ REE = 380) > Coraux (Σ REE = 290) > Poissons (Σ REE = 13). Une partie de cette variabilité serait attribuée à la position trophique des organismes en constatant que les espèces de haut niveau

trophique montrent de plus faibles concentrations en REEs que les espèces à la base du réseau trophique (e.g. Amyot et al., 2017 ; MacMillan et al., 2017 ; Rétif et al., 2024b ; Santos et al., 2023).

Tableau 1 : Concentrations en REEs (moyenne ; minimum – maximum ; ng/g_{PS}) chez différents groupes d'organismes marins. Compilation de données issue des travaux de Neira et al. (2022).

	Algues	Mollusques	Crustacés	Coraux	Poissons
La	1926 (290-4300)	451 (9.92-2690)	85 (24.9-182)	68.59 (0.007-1360)	3.126 (0.002-21.2)
Ce	3588 (640-8800)	551 (7.18-3190)	77 (19.5-186)	159.86 (0.017-3250)	3.706 (0.004-15.4)
Pr	442 (70-1100)	47 (1.29-177)	17 (4.84-41.7)	3.78 (0.234-14.8)	0.546 (<0.001-3.36)
Nd	1765 (310-4100)	209 (5.59-855)	76 (20.9-180)	34.89 (0.007-570)	2.301 (0.002-15.8)
Sm	361 (60-870)	60 (0.75-290)	20 (5.48-47.9)	8.62 (0.004-160)	0.566 (<0.001-4.53)
Eu	78 (10-170)	27 (0.14-290)	5 (1.63-10.8)	1.82 (0.001-27)	0.489 (<0.001-6.44)
Gd	373 (70-870)	52 (0.97-230)	26 (6.59-59.7)	2.58 (0.006-10.9)	0.754 (<0.001-7.16)
Tb	67 (10-220)	6 (0.11-27.6)	4 (1.12-9.55)	0.48 (0.057-1.47)	0.155 (<0.001-0.98)
Dy	274 (40-640)	36 (0.79-144)	25 (6.98-60.2)	2.2 (0.005-8.81)	0.563 (<0.001-6.09)
Ho	71 (10-220)	7 (0.19-27.3)	5 (1.58-12.4)	0.66 (0.105-1.8)	0.149 (<0.001-1.82)
Er	143 (20-320)	20 (0.69-77.5)	15 (4.45-35.5)	1.4 (0.004-5.54)	0.314 (<0.001-3.26)
Tm	27 (2-80)	2 (0.11-9.84)	2 (0.637-5.02)	0.25 (0.054-0.71)	0.065 (<0.001-0.6)
Yb	114 (13-270)	14 (0.19-59.5)	16 (6.95-29.1)	0.98 (0.002-4.34)	0.308 (<0.001-2.13)
Lu	23 (2-78)	2 (0.1-10.2)	2 (0.618-4.49)	0.16 (0.001-614)	0.046 (<0.001-0.3)

Pour un même groupe d'organismes (e.g. poissons, mollusques), **des variations de concentrations ont été mises en évidence selon qu'il s'agisse d'organismes d'eau douce ou marins** (e.g. Dang et al., 2023 ; Lobus et al., 2019 ; MacMillan et al., 2017). Par exemple, MacMillan et al. (2017) ont constaté que moins d'un ordre de grandeur sépare les concentrations observées chez les vertébrés d'eau douce (i.e. foie de *Salvelinus fontinalis*) par rapport aux vertébrés marins (i.e. foie de *Phoca hispida* ; **Figure 3A**). Il en va de même chez les invertébrés d'eau douce (i.e. benthos) et marins (i.e. *Mytilus edulis*). Dans l'estuaire du St Laurent (Canada), Dang et al. (2023) ont mis en évidence des concentrations en REEs trois ordres de grandeur plus élevées chez le plancton d'eau douce par rapport au plancton marin, attribuant ces différences aux changements de spéciation et donc de biodisponibilité des REEs à l'interface continent-océan (cf. **Chapitre 1 ; partie III**).

En plus d'une forte variabilité entre groupes d'espèces, les travaux de Neira et al. (2022) démontrent une très forte variabilité à l'échelle de ces groupes (**Tableau 1**). **Au sein des groupes d'organismes marins, entre un et six ordres de grandeur séparent les concentrations en REEs minimales et maximales.** Ces groupes peuvent inclure plusieurs embranchements phylogénétiques regroupant un grand nombre d'espèces différentes et prélevées à des sites variés, ce qui explique en partie cette variabilité. A l'échelle de la classe phylogénétique des bivalves, (Figueiredo et al., 2022b) ont constaté une variabilité d'un ordre de grandeur entre *Mytilus galloprovincialis* et les bivalves de la littérature. Ces auteurs constatent également qu'un facteur cinq sépare les niveaux de concentrations en REEs de *M. galloprovincialis* le long des côtes du Portugal. Des variations temporelles des concentrations en

REEs ont également été observées chez d'autres espèces marines (e.g. Briant et al., 2021 ; Figueiredo et al., 2022b ; Lortholarie et al., 2020), impliquant une influence directe du milieu de vie des organismes sur leurs niveaux de bioaccumulation. Enfin, des variations intra-spécifiques, lors de prélèvements *in situ*, à un site donné sont généralement observées. **Les raisons de cette variabilité intra-spécifique sont multiples** (e.g. âge, sexe, taille, alimentation, métabolisme ; De Mestre et al., 2012) **et sont généralement prises en compte à l'aide de répliques physiques** (i.e. échantillonnage de plusieurs individus par condition) lors de l'étude de matrice biologiques.

En conclusion, **il existe une large gamme de concentrations en REEs chez les organismes aquatiques**, allant du ng/kg au mg/kg. A chaque niveau d'intégration biologique considéré, entre un et six ordres de grandeur séparent les concentrations d'une même REE. **Prendre en compte ces multiples niveaux de variabilité chez les organismes aquatiques est alors essentiel pour contraindre les cycles biogéochimiques des REEs à l'échelle globale.** De nombreux facteurs expliquent ces variations (e.g. variabilité spatio-temporelle ; position trophique, influence de l'habitat, caractéristiques biologiques individuelles) et influencent l'équilibre entre absorption et élimination que représentent les données de bioaccumulation chez les organismes (Figure 2). Deux de ces facteurs ont été abordés et sont au cœur de ces travaux de thèse, en corrélation directe avec les voies de transfert des REEs vers les organismes aquatiques : i) le rôle de la position des organismes dans leur milieu de vie (i.e. l'influence de l'habitat) ; et ii) le rôle de la position des organismes dans les réseaux trophiques (i.e. l'influence de la position trophique).

II.3. Transfert trophique et influence de l'habitat sur les concentrations

La variabilité de bioaccumulation des REEs naturelles entre les différents groupes d'organismes aquatiques est notamment liée à différents taux d'absorption et différents niveaux d'exposition dus à des habitats spécifiques et à des stratégies alimentaires différentes (Piarulli et al., 2021). En considérant les caractéristiques biologiques (e.g. âge, sexe) et/ou écologiques (e.g. habitat, régime alimentaire) des organismes étudiés, il est possible d'observer de nettes différences de concentrations en REEs entre les organismes peuplant les écosystèmes aquatiques. **La compréhension des transferts du milieu vers les organismes et entre organismes, au travers des réseaux trophiques, est une étape clé dans la compréhension des cycles biogéochimiques des REEs.**

Une première approche des voies de transferts des REEs peut consister en l'étude des facteurs de bioconcentration (BCF ; [organisme] / [eau]) ou de bioaccumulation (BAF ; [organisme] / [dissous + particulaire]) chez les organismes. Ces facteurs intègrent à la fois les voies de transferts directes et trophiques chez les organismes lorsque ces derniers ont été prélevés *in situ* (e.g. Amyot et al., 2017 ; DeForest et al., 2007). Plusieurs auteurs ont réalisé des calculs de ce type sur des sites d'études

spécifiques (e.g. Amyot et al., 2017 ; Mayfield and Fairbrother, 2015 ; Pastorino et al., 2024 ; Weltje et al., 2002). Sur un ensemble de lacs tempérés canadiens, Amyot et al. (2017) ont par exemple pu calculer des BCF de 6.10^3 à 9.10^5 L/kg_{PF} chez les invertébrés benthiques, de 7.10^3 à 4.10^4 L/kg_{PF} chez le zooplancton et de 2.10^1 à 6.10^2 L/kg_{PF} chez les poissons suivis. Ces gammes de BCF ont également été observées chez les poissons d'eau douce (Mayfield and Fairbrother, 2015 ; Pastorino et al., 2024). Chez les plantes aquatiques, Weltje et al. (2002) rapportent des BCF entre 3.10^3 et 2.10^4 L/kg_{PS} (*Lemna minor*) et entre 5.10^3 et 3.10^5 L/kg_{PS} (*Potamogeton pectinatus*). Ces mêmes auteurs ont calculé des BCF entre 3.10^3 et 2.10^5 L/kg_{PS} chez les invertébrés d'eau douce (i.e. différentes espèces de mollusques bivalves et gastéropodes). Dans l'ensemble, ces différents résultats, tous supérieurs à 1 (entre la dizaine à la centaine de millier), traduisent de très fortes concentrations en REEs chez les organismes en comparaison au milieu dans lequel ils vivent, impliquant que **les REEs naturelles sont bioaccumulées par les organismes aquatiques**. Néanmoins, ces calculs de BCF ou de BAF restent fortement dépendants des conditions environnementales (e.g. spéciation et concentrations *in situ*) et de l'espèce étudiée. Il apparaît alors intéressant de se focaliser sur les travaux ayant étudié spécifiquement les transferts des REEs par voie directe ou trophique.

Les observations portées sur les matrices géochimiques ont montré des coefficients de partitionnements d'environ 10^6 L/kg entre les fractions particulaires et dissoutes (cf. Chapitre 1 ; partie III). Il apparaît alors plausible que ces différences majeures de concentrations puissent influencer les organismes aquatiques selon que ces derniers soient dépendants de l'une ou l'autre de ces fractions géochimiques. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié ces influences du milieu de vie (i.e. de l'habitat) sur les niveaux de concentrations en REEs mesurés chez les organismes aquatiques (e.g. MacMillan et al., 2019 ; Strady et al., 2015 ; Weltje et al., 2002). Naturellement, certains groupes d'organismes comme les producteurs primaires (e.g. macroalgues, plantes supérieures, phytoplancton) vont être exclusivement influencés par leurs milieux de vie. Weltje et al. (2002) ont par exemple montré que la plante flottante *L. minor* est exclusivement exposée via la colonne d'eau et montre de plus faibles concentrations en comparaison à la plante *P. pectinatus* qui possède des racines et absorbe les REEs depuis les eaux interstitielles du sédiment qui sont plus concentrées. Concernant le plancton marin, les concentrations en REEs présentes chez ces communautés sont en grande majorité issues de la colonne d'eau, plus particulièrement de la fraction ion libre (i.e. les ions REE³⁺ ; Dang et al., 2023 ; MacMillan et al., 2019 ; Strady et al., 2015). Comme exposé précédemment, les REEs sont connues pour entrer en compétition avec le Ca²⁺ et emprunter des voies biologiques identiques (cf. Chapitre 2 ; partie I). Cette compétition peut alors entraîner **une absorption par voie directe des REEs chez certains organismes pompant activement Ca du milieu et l'utilisant pour leur partie minéralisée** (e.g. mollusques bivalves, arthropodes, cnidaires). Certains

de ces tissus très spécifiques tels que les coquilles de bivalves, les squelettes de coraux durs ou encore les otolithes de poissons sont ainsi d'excellents traceurs de la composition en REEs des masses d'eaux et permettent des enregistrements tout au long de la vie des individus (e.g. Mouchi et al., 2020 ; Sholkovitz and Shen, 1995).

Classiquement, la communauté scientifique estime que la voie trophique est la voie d'entrée majoritaire des ETM chez les vertébrés (McGeer et al., 2004). Cette estimation est particulièrement vraie chez les vertébrés terrestres car les niveaux d'exposition par voie directe, via la respiration, sont généralement faibles lorsque l'on s'intéresse aux contaminations environnementales en ETM. Cependant, lorsqu'il s'agit d'organismes aquatiques, les niveaux d'exposition par voie directe (e.g. diffusion, respiration) peuvent devenir significatifs. Mayfield and Fairbrother (2015) ont par exemple étudié les concentrations de dix espèces de poissons d'eau douce et ont pu observer des niveaux de bioaccumulation en REEs significativement plus élevés chez les espèces benthiques ($\Sigma\text{REEs} \pm \text{SD} = 440 \pm 701 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$; *Catostomus catostomus*) en comparaison aux espèces pélagiques ($\Sigma\text{REEs} \pm \text{SD} = 47 \pm 85 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$; *Micropterus dolomieu*). Ces différences seraient liées au fait que les espèces benthiques sont continuellement exposées à de plus fortes concentrations en REEs (i.e. exposées via les sédiments et les eaux interstitielles et surnageantes) alors que les espèces pélagiques sont majoritairement exposées à de plus faibles concentrations (i.e. celles de la colonne d'eau). Néanmoins, il reste difficile de différencier les influences du milieu de celles de l'alimentation étant donné que les espèces benthiques se nourrissent d'autres espèces benthiques, elles-mêmes plus fortement concentrées en REEs que les espèces pélagiques. Il apparaît alors pertinent de s'intéresser aux travaux ayant étudié les transferts des REEs à l'échelle des réseaux trophiques.

Les premières études à s'être intéressées au transfert trophique des REEs naturelles ont été réalisées à l'Est du Canada (Amyot et al., 2017 ; MacMillan et al., 2017). Les nombreux projets d'exploitations minières de REEs dans cette région ont rapidement mobilisé les communautés scientifiques. Ces travaux se sont alors focalisés sur la définition des concentrations naturelles en REEs et des transferts trophiques de ces éléments chez les différents maillons des écosystèmes locaux. Ces auteurs se sont notamment basés sur le comportement de groupe de ces éléments (i.e. sur les fortes corrélations positives entre éléments) pour considérer les ΣREEs comme représentatives de l'ensemble des REEs (Amyot et al., 2017 ; MacMillan et al., 2017).

Avec l'étude de 14 lacs tempérés et l'analyse de zooplancton, d'invertébrés benthiques (i.e. 10 taxons) et de poissons, Amyot et al. (2017) ont pu mettre en lumière **une décroissance des concentrations en REEs avec l'augmentation de la position trophique** des espèces étudiées. Cette tendance est en accord avec **le principe de dilution trophique** (Nordberg et al., 2009) selon lequel la concentration en

« contaminant » diminue avec l'augmentation du niveau trophique. Cette dilution trophique des REEs naturelles est liée à une balance négative entre les processus d'ingestion et d'élimination, favorisant alors une perte de REEs de la proie vers le prédateur (Amyot et al., 2017). Cette observation est également en accord avec celles faites pour la majorité des ETM (DeForest et al., 2007 ; Mathews et al., 2008) et traduit alors **une absence de bioamplification des REEs naturelles le long des réseaux trophiques**. Ce constat a également été fait dans les écosystèmes terrestres et d'eau douce (e.g. MacMillan et al., 2017 ; Marginson et al., 2023) mais également en milieu estuarien (Figure 4 ; e.g. Rétif et al., 2024b ; Santos et al., 2023) et en milieu marin (e.g. Battuello et al., 2017 ; Escobedo Mondragón et al., 2023 ; MacMillan et al., 2017 ; Z. Wang et al., 2019).

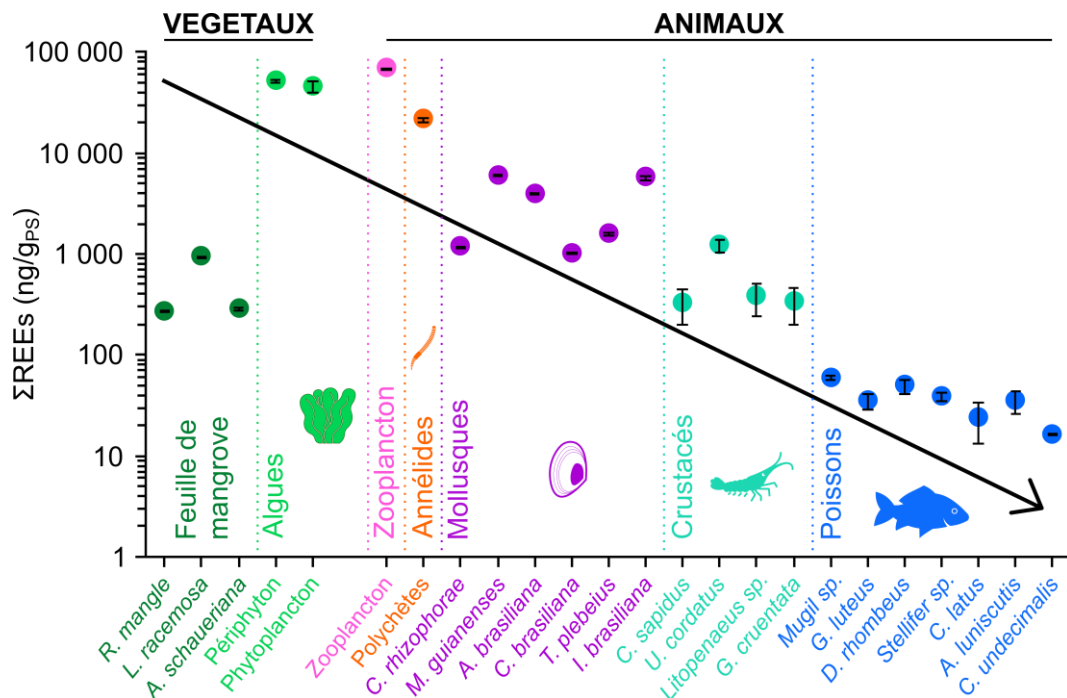


Figure 4 : Sommes des concentrations moyennes en REEs (\pm SD ; ng/g_{Ps}) chez plusieurs espèces de niveaux trophiques différents et vivants dans l'estuaire Subaé (Brésil). La flèche indique la décroissance des concentrations en REEs avec l'augmentation de la position trophique des organismes. Données issues des travaux de Santos et al. (2023).

Finalement, au travers des exemples présentés précédemment, les niveaux de concentrations en REEs chez les organismes aquatiques semblent largement influencés par deux facteurs : la position trophique et l'habitat des individus. **Bien que ces observations aient été faites sur de nombreux écosystèmes régionaux, il apparaît essentiel de vérifier si l'absence de bioamplification et l'influence de l'habitat sont des facteurs de contrôle observables à l'échelle globale.** Pour cela, il est essentiel de disposer des niveaux de concentrations en REEs présents dans les différentes composantes des réseaux trophiques à grande échelle. Or, ces informations sont également indisponibles.

III. Concentrations de référence chez les organismes aquatiques

III.1. Intérêt des concentrations de référence

L'émergence récente de nombreuses études rapportant la présence de REEs anthropiques dans les écosystèmes aquatiques et les organismes y vivant (e.g. [Hatje et al., 2016](#) ; [Kulaksız and Bau, 2013](#) ; [Le Goff et al., 2019](#) ; [Merschel and Bau, 2015](#)) pose la question de l'écodynamique de ces contaminants émergents dans les milieux aquatiques à l'échelle globale. Comme nous avons pu le voir précédemment, l'étude des REEs est amplement orientée autour de l'évaluation des concentrations et de la caractérisation des spectres normalisés des échantillons étudiés (cf. [Chapitre 1](#)). Ces méthodes nécessitent alors une bonne connaissance des niveaux de concentrations et des spectres naturels en REEs lorsque l'on souhaite évaluer la présence ou l'absence de contaminations, aussi bien dans les matrices géochimiques que biologiques.

Concernant ces niveaux de concentrations naturelles, la communauté scientifique, s'intéressant aux cas de contaminations environnementales en ETM, recherche généralement un niveau de référence non contaminé par l'ETM ciblé. Ce niveau de référence peut être obtenu à l'échelle locale sur un site non contaminé (i.e. un site de référence) ou à l'aide de comparaisons avec la littérature lorsque cette dernière propose des concentrations de référence représentatives à grande échelle. Si plusieurs auteurs ont pu proposer des références globales (e.g. [Bayon et al., 2020](#) ; [Gaillardet et al., 2003](#) ; [Viers et al., 2009](#)) ou régionales ([Alibo and Nozaki, 1999](#) ; [Salminen et al., 2005](#)) des concentrations en REEs dans les matrices géochimiques (i.e. différentes fractions de la colonne d'eau, sédiments, MES ; cf. [Chapitre 1 ; partie III](#)), **il n'existe actuellement aucune concentration de référence pour les matrices biologiques qui soit représentative à l'échelle globale.**

A l'image de la définition de bruits de fond géochimiques servant de référence à l'étude des contaminations environnementales dans les matrices abiotiques, la définition de concentrations de référence chez les organismes aquatiques permettrait de mettre en lumière plus aisément la présence de contaminations en REEs. De plus, définir de telles références globales permettrait à la communauté scientifique de disposer d'une base commune pour mettre en lumière de potentielles anomalies anthropiques ou naturelles.

Deux étapes clefs ont alors été réalisées lors de ces travaux de thèse afin de définir ces concentrations de référence chez les organismes aquatiques : i) réaliser un bilan des données disponibles à l'échelle globale ; ii) exploiter ces données pour en extraire des concentrations de référence représentatives des organismes aquatiques à l'échelle globale.

III.2. Zoom 2.A – Base de données de concentrations en REEs chez les organismes aquatiques

La première étape permettant de définir des concentrations de référence en REEs chez les organismes aquatiques consiste à faire le bilan des données de concentrations en REEs actuellement disponibles chez ces organismes. **Ce Zoom a ainsi pour objectif de présenter la base de données résultant de ce bilan.** Celle-ci a été publiée en Février 2024 sur le site de dépôt de données PANGAEA et sous le titre « *Global compilation of Rare Earth Element concentrations in biological, sediment and water samples from 1973 to 2023* » (Pereto et al., 2024a).

L'objectif principal de cette base de données était de compiler un ensemble de données représentatives des concentrations en REEs mesurées chez des organismes aquatiques. Pour cela, une seule condition a été posée concernant le choix des articles scientifiques sélectionnés : **au moins une valeur de concentration en une REE doit être mesurée chez une espèce aquatique issue du milieu naturel.** Les recherches bibliographiques ont alors été réalisées à plusieurs reprises sur *Google Scholar* de 2020 jusqu'à Février 2023. Ces recherches ont impliqué une combinaison des mots clés suivant : « REEs », « Rare Earth », « Rare Earth Elements », « Anthropogenic », « Trace Metals », « Accumulation », « Bioaccumulation », « Concentration », « Organisms », « Freshwater », « Marine », « Species ». Au total, **102 articles scientifiques ont été retenus.** Les valeurs de concentrations en REEs de ces études ont été récupérées pour les matrices géochimiques (i.e. eaux, sédiments) et biologiques étudiées. Parmi ces études, quatre ont été réalisées en laboratoire (V. S. Andrade et al., 2020 ; Figueiredo et al., 2022a, 2018 ; Qiang et al., 1994) et ont été retenues pour leurs concentrations en REEs chez des individus contrôlés (i.e. non exposés au contaminant testé) prélevés dans le milieu naturel.

Au total, **19 354 données de concentrations** en REEs ont été compilées. Ces données sont exprimées en µg/kg pour les échantillons biologiques et sédimentaires, et en µg/l pour les échantillons d'eaux. Sur l'ensemble des données, 19 013 valeurs sont des concentrations en REEs individuelles (i.e. de La à Lu) et 341 sont des Σ REEs calculées par les auteurs des données. Chacune des 1 913 entrées de la base de données (i.e. chaque ligne) contient entre 1 et 15 valeurs de concentrations en REEs (15 valeurs correspondant aux 14 REEs stables plus la valeur de Σ REEs si les auteurs l'ont calculée). Chacune de ces entrées est caractérisée par un ensemble de 20 critères pouvant être synthétisés en grandes catégories. Au-delà des métadonnées nécessaires à la cohérence de la base de données (code unique, évènement), la première catégorie regroupe les informations liées à la traçabilité de l'article scientifique (référence, année de publication, code de l'échantillon). La seconde catégorie regroupe les données inhérentes aux caractéristiques des espèces étudiées (e.g. le nom de l'espèce, la classe et

l'embranchement phylogénétique, le tissu analysé, la position trophique et l'habitat). La troisième catégorie regroupe les informations spatiales liées aux données (coordonnées GPS, grandes zones géographiques, pays). Enfin, les derniers critères renseignent sur le type d'appareil utilisé pour l'analyse des REEs, la référence massive des concentrations obtenues chez les organismes (i.e. concentrations exprimées en poids sec ou en poids frais) et la présence ou l'absence de contamination en REEs sur le site d'étude ou l'échantillon. **L'ensemble de ces critères permettent alors une évaluation des données disponibles en fonction du temps (Figure A), des organismes aquatiques (Figure B) et de la distribution spatiale (Figure C).**

Les données compilées dans cette base de données s'étendent sur 50 années entre 1973 et 2023 (Figure A). Cette série temporelle peut être divisée en quatre périodes temporelles (i.e. < 2000, années 2000, années 2010, ≥ 2020 ; **camembert Figure A**). Cette première visualisation permet d'observer **une forte propension d'articles ces 15 dernières années**, avec 44 articles sur la période 2010-2019 et déjà 39 articles depuis 2020. Si l'on s'intéresse au nombre de données disponibles par an (**histogramme Figure A**), il est possible de constater une nette augmentation depuis le milieu des années 2010. Il est intéressant de constater que depuis 2019 le nombre de données acquises chaque année est également plus important que les années précédentes. Ce nombre croissant de données annuelles traduit alors un plus grand nombre d'articles par an et un plus grand nombre de données par article, avec une augmentation du nombre d'articles proposant une analyse complète de la série des 14 REEs. Il est également possible de constater l'apparition progressive et de plus en plus marquée du nombre de données recensant des cas de contaminations en REEs dans les milieux aquatiques (i.e. partie rouge des histogrammes). Cette recrudescence de données, notamment ces quatre dernières années, traduit alors **l'émergence d'un intérêt scientifique autour des REEs comme contaminants émergents impactant potentiellement les organismes aquatiques.**

Plusieurs constats apparaissent concernant la diversité des organismes aquatiques compilés dans cette base de données. Sur le total des 19 354 données, 81 % des données de concentrations en REEs (n = 15 695) sont pour des organismes aquatiques, le reste correspondant aux données pour les eaux (n = 2 105) ou les sédiments (n = 1 554 ; **Figure B**). Ces données sur les organismes aquatiques regroupent **plus de 300 espèces réparties entre 18 embranchements, plus de 30 classes phylogénétiques et plus de 50 tissus différents**. Parmi ces données, il existe une majorité d'espèces appartenant au règne animal (81 %) en comparaison au règne végétal (19 %). De plus, au sein des données disponibles, 83 % (n = 12 952) sont représentées par des organismes marins contre seulement 17 % (n = 2 743) pour des espèces d'eau douce. Par ailleurs il est également possible de constater une dominance des données disponibles chez les mollusques (n = 6 710), suivi des poissons (n = 1 780) puis du zooplancton (n = 1 568). Dans les écosystèmes marins, les espèces principalement représentées

appartiennent aux groupes des mollusques (n = 6 178), des poissons (n = 1 366) et des coraux (n = 1 219) alors que les milieux dulçaquicoles sont représentés par les plantes vasculaires (n = 745), le zooplancton (n = 618) et les mollusques (n = 532). A l'inverse, des embranchements comme les arthropodes, les annélides ou encore les communautés phytoplanctoniques sont très peu représentés. Malgré un très grand nombre de données disponibles, **il existe certains déséquilibres dans la diversité biologique de cette base de données.**

Concernant enfin la distribution spatiale des données disponibles, il est également possible de noter quelques disparités (**Figure C**). A première vue, il est possible de constater qu'**une grande part des données est issue de pays européens, asiatiques et nord-américains.** Au sein des écosystèmes marins, 43 % des données ont été obtenues dans l'océan Atlantique nord, 32 % dans l'océan Pacifique nord et 11 % en mer Méditerranée. Les données restantes étant réparties entre les océans Atlantique sud, Pacifique sud, Indien, Arctique et Antarctique. Pour les écosystèmes d'eau douce, la majorité des données proviennent d'Amérique du nord (43 %), d'Europe (27 %) et d'Asie (25 %). Les 5 % restant provenant d'Amérique du sud. **Il ressort de grandes disparités spatiales au sein des données répertoriées ici.**

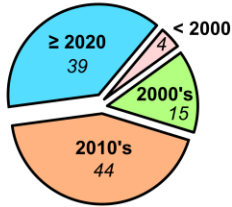
Bien que cette base de données montre un certain nombre de déséquilibres, elle reste à notre connaissance la première base de données disponible et regroupant un si grand nombre de données de concentrations en REEs chez les organismes aquatiques. Sur la période 1991-2019, l'analyse bibliographique récente de [Blinova et al. \(2020\)](#) a recensé 241 articles scientifiques s'intéressant aux REEs chez les organismes aquatiques. Sur ces 241 articles, seuls 18 sont issus d'études *in situ* d'après les auteurs. Il est alors fondamental de préciser ici que **ce recueil de données ne se veut pas être exhaustif mais apparait comme représentatif** des études actuellement disponibles sur les concentrations en REEs chez les organismes aquatiques issus du milieu naturel. Ainsi, **cette base de données a été utilisée dans la suite de la thèse afin de proposer notamment des concentrations de références en REEs chez les organismes aquatiques.**

Zoom 2.A

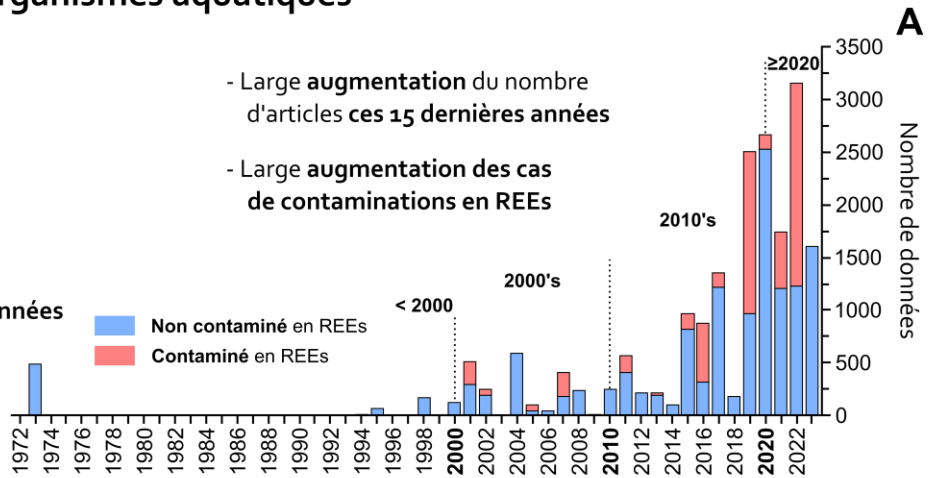
Base de données de concentrations en REEs chez les organismes aquatiques



Répartition temporelle des données

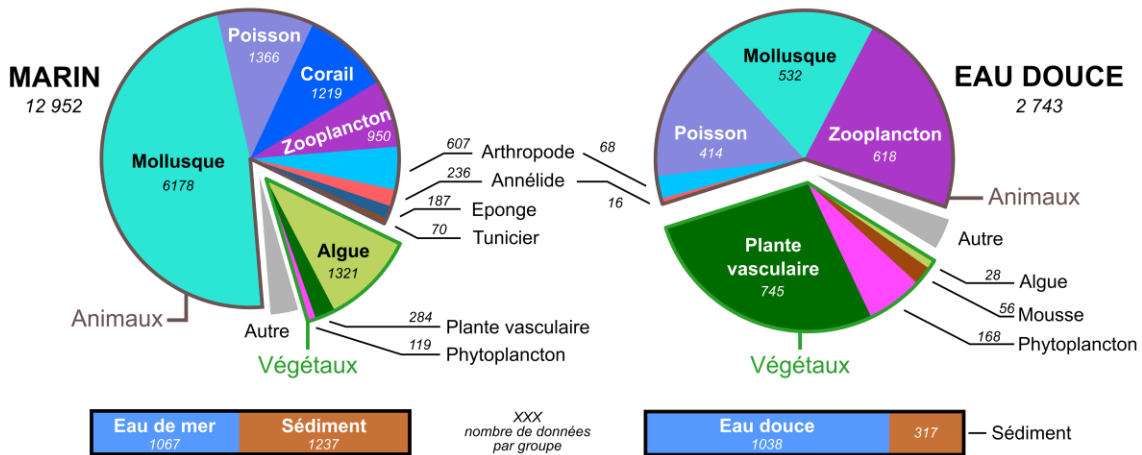


- 102 articles répartis sur 50 années & 4 périodes temporelles
- Total de 19 354 données



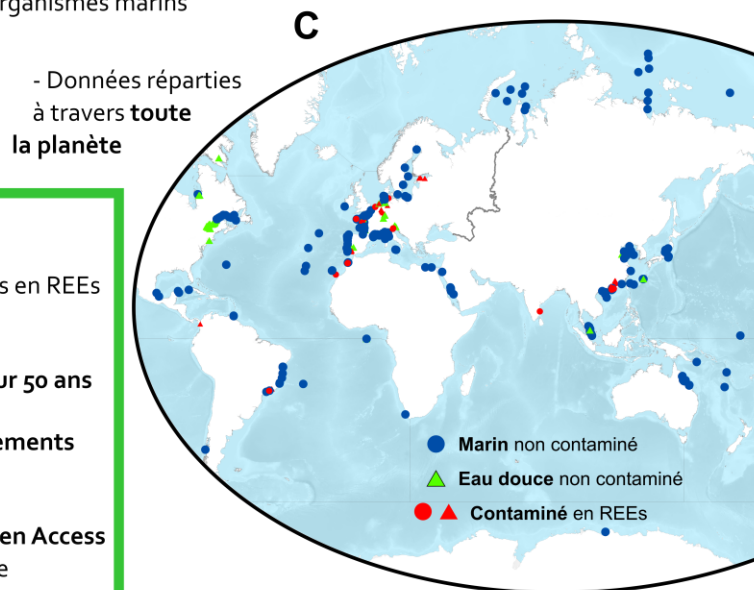
- Large **augmentation** du nombre d'articles ces 15 dernières années
- Large **augmentation** des cas de contaminations en REEs

B Répartition du nombre de données suivant le groupe d'espèces



- Dominance des Mollusques > Poissons > Zooplankton
- Dominance du nombre de données chez les organismes marins
- Données disponibles pour :
 - > 30 classes phylogénétiques
 - > 300 espèces
 - > 50 tissus différents

Répartition spatiale des données



BILAN

- **Première base de données** de concentrations en REEs chez les organismes aquatiques
- Répartition des données à l'échelle globale sur 50 ans
- Répartition des données entre **18 embranchements** pour des espèces d'eaux douces ou marines
- **Base de données** disponible pour tous en **Open Access** et pouvant être utilisée, complétée, exploitée

III.3. Etude 2.A – Global natural concentrations of Rare Earth Elements in aquatic organisms: Progress and lessons from fifty years of studies



Pereto, C., Baudrimont, M., Coynel, A., 2024. Global natural concentrations of Rare Earth Elements in aquatic organisms: Progress and lessons from fifty years of studies. *Science of The Total Environment* 922, 171241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171241>

III.3.1. Résumé

Cette **Etude 2.A** intitulée **Global natural concentrations of Rare Earth Elements in aquatic organisms: Progress and lessons from fifty years of studies** a été publiée en Février 2024 sous la forme d'une *Review* dans le journal *Science of the Total Environment*. Le résumé qui suit vise à synthétiser le contenu de ces travaux s'appuyant sur la base de données présentée précédemment (cf. [Chapitre 2](#) ; [partie III](#)). Les figures et tables supplémentaires de cette étude sont disponibles dans [l'Annexe 1](#).

Ces 20 dernières années, plusieurs études ont révélé la présence de REEs d'origine anthropique dans les milieux aquatiques (e.g. [Kulaksız and Bau, 2013](#) ; [Lerat-Hardy et al., 2019](#) ; [Tranchida et al., 2011](#)) et les organismes qui y vivent (e.g. [Castro et al., 2023](#) ; [Gaudry et al., 2007](#) ; [Ma et al., 2019](#) ; [Merschel and Bau, 2015](#)). **Comprendre le comportement de ces contaminants émergents est alors un enjeu scientifique majeur**. Répondre à cet enjeu nécessite la compréhension des cycles biogéochimiques globaux et passe par la caractérisation des concentrations en REEs dans l'environnement, aussi bien dans les matrices géochimiques que biologiques. Bien que certains auteurs aient proposé des concentrations de référence pour les matrices géochimiques (e.g. [Bayon et al., 2020](#) ; [Gaillardet et al., 2003](#) ; [Viers et al., 2009](#)), **aucune étude n'a encore proposé de telles références pour les organismes aquatiques**. Pourtant, ces références biologiques sont des éléments clés pour comprendre les cycles biogéochimiques et pour détecter des cas de contaminations en REEs. Il apparaît également crucial de comprendre les transferts existants entre les matrices environnementales. A l'échelle d'écosystèmes locaux, quelques auteurs ont étudié le transfert trophique des REEs naturels (e.g. [MacMillan et al., 2017](#) ; [Rétif et al., 2024](#) ; [Santos et al., 2023](#)) et l'influence du mode de vie (i.e. pélagique, benthique) sur les niveaux de concentrations en REEs (e.g. [Amyot et al., 2017](#) ; [Yang et al., 2016](#)). **Une vision globale de ces transferts pourrait améliorer notre compréhension de l'écodynamique des REEs naturelles**. A partir de la base de données détaillée précédemment (cf. [Chapitre 2](#) ; [partie III](#)), cette étude vise à répondre à trois questions principales : i) Quelles sont les distributions spatio-temporelles de ces données ? ii) Quelles sont les concentrations de références en

REEs chez différents embranchements d'organismes aquatiques d'eau douce et marins ? et iii) Quelles relations existent entre les concentrations chez ces organismes, leurs positions trophiques et le milieu dans lequel ils vivent ? Enfin, cette étude met l'accent sur les perspectives de recherche découlant des observations faites.

Pour atteindre le premier objectif de l'étude et évaluer la distribution des données disponibles, celles-ci ont été examinées en fonction : des REEs analysées, de l'année de publication, de l'origine géographique et de l'embranchement des espèces.

Concernant la distribution des différentes REEs analysées, il est possible d'observer une forte corrélation entre le nombre de données disponibles par élément et leurs abondances naturelles dans la croûte continentale supérieure ($r = 0.86$; $p\text{-value} < 0.001$). Ainsi, un plus grand nombre de données est disponible pour les LREEs paires par rapport aux HREEs impaires. L'apparition et la démocratisation des ICP-MS au cours des 40 dernières années ont permis de surmonter de nombreux challenges analytiques (e.g. Wysocka, 2021 ; Zawisza et al., 2011). Avec l'abaissement progressif des limites de détection, cette technologie a facilité la quantification progressive des HREEs impaires et de faibles concentrations.

L'identification et l'occurrence des différents thèmes de recherches impliquant l'analyse des REEs chez les organismes aquatiques permettent de mieux comprendre la distribution temporelle des données biologiques disponibles. Ainsi, **un quart des articles sont exploratoires, caractérisés par des analyses multi-élémentaires ne visant pas spécifiquement les REEs** (e.g. Bustamante and Miramand, 2005 ; Escobedo Mondragón et al., 2021 ; Hou and Yan, 1998). Ces études sont équitablement réparties sur les 50 dernières années et généralement à l'origine des premières données disponibles chez un embranchement phylogénétique. **Un autre quart des articles se concentre sur les REEs en raison de leurs caractéristiques uniques** et de leur comportement de groupe dans l'environnement. Ces études ont pour objectif commun d'utiliser les concentrations en REEs chez les organismes comme proxy des processus environnementaux (e.g. Liu et al., 2017 ; Sakamoto et al., 2008 ; Valdés-Vilchis et al., 2021). Enfin, **la moitié des articles s'intéresse aux REEs comme contaminants émergents** dans l'environnement. Cette thématique est dominante dans la littérature depuis les années 2010, ce qui reflète l'intensification de leur utilisation dans les technologies modernes et l'émergence de ces contaminants dans l'environnement (cf. Chapitre 1 ; partie I). Deux thèmes scientifiques sont particulièrement marqués dans ces études. Le premier est l'identification du potentiel transfert des REEs anthropiques dans l'alimentation humaine, ce qui a généré un grand nombre de données sur les concentrations en REEs dans les muscles de poissons (e.g. X.-N. Wang et al., 2022 ; Yang et al., 2016). Le second est la biosurveillance de ces contaminants,

ce qui a engendré un très grand nombre de données chez les mollusques, particulièrement les mollusques bivalves.

Les contaminations environnementales en REEs sont actuellement au cœur des recherches entourant la quantification de ces éléments chez les organismes aquatiques. Spatialement, la majorité des études rapportant la présence de contaminations ont été réalisées en Europe, en Asie (i.e. principalement Chine et Japon) et plus ponctuellement en Amérique du sud (i.e. Brésil). L'Europe et l'Asie regroupent également de nombreuses données en milieux non contaminés en REEs. Ces deux régions ont été les premières à identifier la présence de contaminations environnementales en REEs dès les années 1990, expliquant le plus grand nombre d'études disponibles. Un grand nombre de données proviennent également d'Amérique du Nord en milieux non contaminés, spécifiquement du Canada où de nombreux projets miniers d'extraction des REEs sont en développement, mobilisant la communauté scientifique face aux risques environnementaux de ces projets. La distribution géographique précise des données selon l'embranchement des espèces a également été étudiée et a précédemment été abordée.

Une première étape de comparaison a été réalisée entre la littérature et les concentrations naturelles en REEs des matrices abiotiques (i.e. eaux et sédiments non contaminés en REEs) **de la base de données.** Pour cela, les mesures de tendances centrales (médianes) et de dispersion (*Mediane Absolute Deviation* ; MAD) ont été calculées. Trop peu de données sont disponibles pour les sédiments des écosystèmes d'eau douce ($n = 61$). Concernant les eaux douces ($n=147$), la somme des concentrations médianes en REEs ($\sum REE_{med.} \pm \sum MAD = 138 \pm 174$ ng/L) est en accord avec les données des rivières européennes ($\sum REE_{med.} = 188$ ng/L ; [Salminen et al., 2005](#)). Pour les écosystèmes marins, les concentrations dans l'eau de mer ($n = 388$) et les sédiments ($n = 1\ 064$) ont été comparées à celles de trois études ([Kuss et al., 2001](#) ; [Neira et al., 2022](#) ; [Piarulli et al., 2021](#)). Ainsi, les eaux de la base de données ($\sum REE_{med.} = 36.1 \pm 35.0$ ng/L) ne sont pas différentes de celles des milieux côtiers (p -value > 0.05), de même pour les concentrations du sédiment ($\sum REE_{med.} = 120\ 400 \pm 131\ 000$ $\mu\text{g}/\text{kg}$; p -value > 0.05). **Ces concentrations dans les matrices géochimiques sont alors représentatives des écosystèmes aquatiques.** De plus, les partitionnements observés entre ces matrices sont en accord avec la littérature et montrent des coefficients de partitionnement ($\log K_d$) entre 6 et 7 L/kg, confirmant le caractère lithophile des REEs. Enfin, les faibles concentrations en REEs observées dans les eaux de mer, en comparaison aux eaux douces, s'expliquent par les processus géochimiques modifiant la réactivité, le partitionnement et la spéciation des REEs le long des continuum rivière-estuaire-océan (cf. [Chapitre 1 ; partie III](#)).

Une sélection rigoureuse des données a été effectuée pour définir les concentrations de référence en REEs chez les organismes et évaluer l'influence de leur position trophique et de leur habitat.

Seuls les sites non contaminés en REEs ont été retenus, avec un minimum de 5 observations par embranchement. Seules les données pour les organismes entiers ont été considérées. Enfin, une méthode robuste d'analyses statistiques a été adoptée pour assurer l'objectivité des résultats, incluant le calcul des médianes et des MAD, robustes face aux valeurs extrêmes. Des tests non-paramétriques de Kruskal-Wallis ($\alpha = 0.05$), associés à des tests post-hoc de Dunn et des corrections de Bonferroni, ont été utilisés pour les comparaisons.

Concernant les écosystèmes d'eau douce, le faible nombre de données disponibles a limité l'étude à 5 embranchements ou groupes : phytoplancton, trachéophytes, zooplancton, mollusques, poissons. En revanche, en milieu marin, 11 embranchements ou groupes ont été retenus : phytoplancton, ochrophytes, chlorophytes, rhodophytes, éponges, cnidaires, zooplancton, mollusques, arthropodes, tuniciers, poissons. Ainsi, **cette étude propose des concentrations de référence en REEs pour 16 embranchements ou groupes d'espèces appartenant aux écosystèmes d'eau douce ou marins.** Du fait d'un plus grand nombre de données disponibles chez les organismes marins, l'accent a été porté sur ces organismes dans la suite de l'étude.

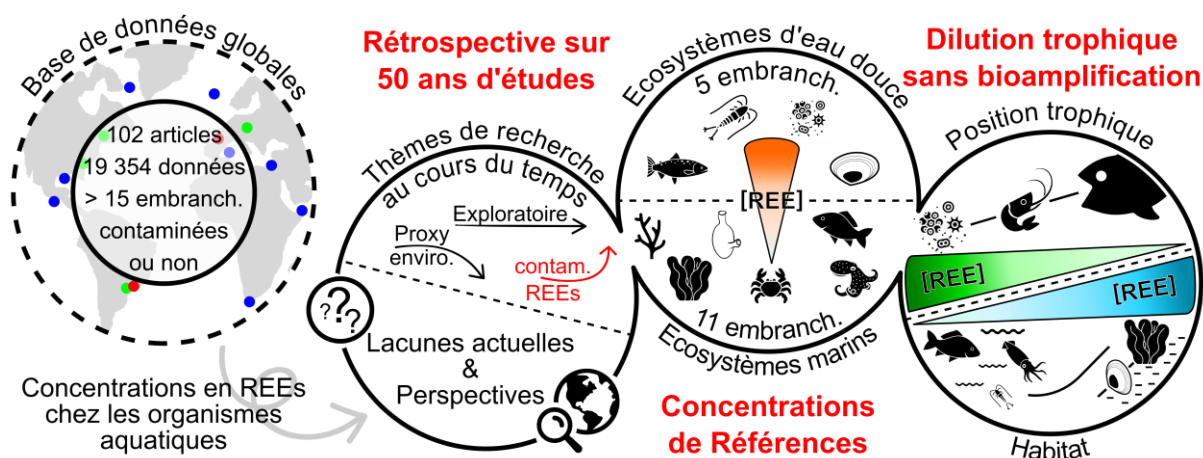
Les concentrations en REE ont alors été comparées statistiquement entre les embranchements permettant d'identifier trois groupes distincts. Le premier groupe (i.e. tuniciers, éponges, ochrophytes, chlorophytes) se caractérise par de fortes concentrations en REEs où au moins une REE montre des concentrations comparables de celles du sédiment. Les organismes appartenant ce groupe sont exclusivement benthiques, fixés au substrat et globalement de faible niveau trophique. Le second groupe (i.e. rhodophytes, mollusques) montre des concentrations intermédiaires, différentes de celles des compartiments abiotiques pour les 14 REEs. Le troisième groupe (i.e. arthropodes, cnidaires, zooplancton, phytoplancton, poissons) montre de faibles concentrations, où au moins une REE est non différente des concentrations dans les eaux. A l'exception des cnidaires, ce groupe est majoritairement constitué d'organismes pélagiques et/ou de haut niveau trophique. **Cette approche globale des concentrations en REEs pourrait refléter les influences combinées des positions trophiques et des habitats de ces organismes.**

Avec un coefficient de partitionnement (K_d) de 3 300 000 L/kg entre les compartiments géochimiques marins, il apparaît probable qu'un lien existe entre le milieu et les organismes, selon qu'ils interagissent avec l'un ou l'autre des compartiments. En examinant les concentrations en REEs en fonction des positions des organismes dans le milieu, l'ordre décroissant de concentrations est le suivant : sédiments \geq espèces benthiques $>$ espèces pélagiques \geq eaux de mer. Les concentrations

significativement plus élevées chez les espèces benthiques par rapport aux espèces pélagiques, sont cohérentes avec les observations antérieures (e.g. MacMillan et al., 2017 ; Rétif et al., 2024b ; X.-N. Wang et al., 2022 ; Yang et al., 2016). Ces observations montrent alors **une influence majeure du milieu de vie sur les niveaux de concentrations en REEs chez les organismes**. Concernant les positions trophiques des organismes, la séquence de concentrations en REEs est la suivante : producteurs primaires = consommateurs primaires > consommateurs secondaires. Les espèces de bas niveau trophique montrent les plus fortes concentrations en REEs, à l'inverse des espèces situées plus haut dans les réseaux trophiques. Ces résultats démontrent **une dilution trophique des concentrations en REEs naturelles à l'échelle globale, confirmant l'absence de bioamplification le long des réseaux trophiques**.

En conclusion, cette approche intégrée des concentrations de référence et des relations entre les organismes et leur milieu de vie apporte des informations précieuses sur les cycles biogéochimiques globaux des REEs. **Plusieurs axes de recherche futurs** sont suggérés à la suite de cette *Review*, avec notamment : i) l'étude **des écosystèmes d'eaux douces et des écosystèmes à l'interface continent-océan** (e.g. estuaires, delta, lagons) ; ii) **la diversification des études sur les espèces clés peu représentées** (e.g. annélides, phytoplancton, échinodermes) ; et iii) l'étude **des zones géographiques sous-représentées**. (Afrique ; Asie hors Chine et Japon ; Amérique du Nord hors Canada). **La mise en place de réseaux d'observation pour combler ces lacunes est essentielle**. Enfin, pour mieux comprendre les influences combinées de la position trophique et de l'habitat sur les concentrations en REEs chez les organismes, des méthodes avancées d'analyse comme les spectres normalisés en REEs et les évaluations quantitatives des fractionnements (i.e. calculs d'anomalies et de ratios de REEs ; cf. Chapitre 1) sont recommandées.

Résumé graphique de l'étude



III.3.2. Introduction

Rare Earth Elements (REEs) are a group of 17 elements, consisting of scandium (Sc), yttrium (Y), and the 15 elements of the lanthanide series: lanthanum (La), cerium (Ce), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), promethium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), and lutetium (Lu). Only Pm does not have a stable isotope in the environment. In the Upper Continental Crust (UCC), REEs are relatively abundant (e.g. Taylor and McLennan, 1985; Viers et al., 2009), with a factor of 200 separating the most abundant REE (Ce; 64 mg.kg^{-1}) from the least abundant (Lu; 0.32 mg.kg^{-1}). Some REEs are naturally more abundant than commonly studied trace metal elements (TMEs) such as lead (20 mg.kg^{-1}), uranium (2.8 mg.kg^{-1}), or antimony (0.2 mg.kg^{-1}). The natural abundance of REEs is characterized by: i) a higher abundance of REEs with even atomic numbers compared to those with odd atomic numbers; and ii) a higher abundance of REEs with low atomic numbers compared to those with high atomic numbers. Thus, the natural abundance of REEs follows the Oddo-Harkins rule (e.g. Arienzo et al., 2022 and references therein), and these elements can be classified into three groups based on their atomic masses (e.g. Haque et al., 2014; Piarulli et al., 2021): the light REEs (LREEs) from La to Nd; the medium REEs (MREEs) from Sm to Gd; and iii) the heavy REEs (HREEs) from Tb to Lu.

REEs have similar physicochemical properties due to their close electronic configurations, which give them a coherent chemical behavior in the environment as a group of elements (Elderfield et al., 1990 and references therein). However, slight differences in chemical reactivity can be observed in the environment due to minor differences in electronic configurations. The 4f valence electron shell is gradually filled with increasing atomic number (Sonke and Salters, 2006), leading to a screening effect of atomic charge and a progressive decrease in ionic radius (i.e. lanthanide contraction). Thus, REEs exhibit slightly different behaviors from one element to another in the environment. REEs are trivalent, characterized by a highly stable +3 oxidation state, with two exceptions: Ce and Eu. Europium (Eu^{3+}) tends to be divalent in reducing environments (Eu^{2+}). Conversely, Ce^{3+} tends to lose its valence electron to become Ce^{4+} in oxidizing environments. In oxidizing oceanic environments, Ce^{4+} precipitates as CeO_2 , creating fractionation of REEs in the water column. These fractionations have been used as proxies for ocean oxygenation conditions in paleoceanology (German and Elderfield, 1990). More generally, the lanthanide contraction and the unique behavior of Ce and Eu under redox conditions have been extensively explored in the literature to understand environmental processes (e.g. mechanical erosion, chemical weathering of rocks, diagenesis, reactivity in the water column; Aubert et al., 2001; Elderfield et al., 1990; Fedele et al., 2008; Laveuf and Cornu, 2009; Smrzka et al., 2019). Therefore, REEs serve as excellent geochemical tracers of these processes, explaining

the numerous geochemical studies focused on these elements since the 1960s (e.g. [Arienzo et al., 2022](#); [Migaszewski and Gałuszka, 2015](#); [Piper, 1974](#) and references therein).

The last twenty years, the exploitation of REE resources has intensified due to their use in many technologies (e.g. renewable energy, multimedia, petroleum industry, medicine; [Balaram, 2019](#)). This increased usage has led many authors to investigate human exposure levels to REEs and the associated toxicity (e.g. [Benedetto et al., 2018](#); [Pagano et al., 2019, 2015](#)). Furthermore, this increased usage has led to more pronounced releases of REEs into the aquatic environment (e.g. [Brito et al., 2018](#); [Hatje et al., 2016](#); [Kulaksız and Bau, 2013](#)). These anthropogenic REEs are now considered as emerging contaminants and are observed in both freshwater and marine ecosystems. These emerging contaminants have multiple anthropogenic sources (e.g. mining operations, urban discharges, petroleum industry, traffic, agriculture; [Delgado et al., 2012](#); [Kulaksız and Bau, 2011a](#); [Lerat-Hardy et al., 2019, 2021](#); [Olmez et al., 1991](#)). Several authors have investigated fluxes and geochemical behaviors of anthropogenic REEs (e.g. [Kulaksız and Bau, 2013, 2007](#); [Lerat-Hardy et al., 2021](#); [Pereto et al., 2023](#); [Tranchida et al., 2011](#)). In recent years, an increasing number of studies have highlighted the presence of these contaminants in aquatic organisms (e.g. [Castro et al., 2023](#); [Gaudry et al., 2007](#); [Ma et al., 2019](#); [Merschel and Bau, 2015](#)) and have investigated the toxicity of these elements (e.g. [Hanana et al., 2017](#); [Herrmann et al., 2016](#); [Pagano et al., 2016](#); [Parant et al., 2019](#)). Understanding the fate of these contaminants in the total environment represents a scientific challenge and raises major concerns about the associated health and environmental risks.

A thorough understanding of the natural biogeochemical cycles of REEs is required to solve this challenge. Understanding these cycles involves characterizing the REE concentrations in the environment, both in abiotic and biological compartments. On a large scale, some authors have proposed reference REE concentrations for abiotic compartments such as river suspended particulate matter (SPM; [Viers et al., 2009](#)), river waters and sediments ([Bayon et al., 2015](#); [Gaillardet et al., 2003](#)), or even ocean seawaters and SPM ([Turekian, 2010](#) and references therein). Regarding aquatic organisms, numerous studies have investigated the natural REE concentrations (e.g. [Kano et al., 2002](#); [Lobus et al., 2019](#); [Sena et al., 2022](#); [Sholkovitz and Shen, 1995](#)). However, no study proposes REE reference concentrations for aquatic organisms. These reference concentrations in uncontaminated aquatic organisms are one of the keys to better understanding the global fate of REEs. Furthermore, knowing these uncontaminated reference concentrations would facilitate the observation of cases of REE contamination.

Several studies have investigated the fate of REEs along food webs and have notably demonstrated trophic dilution of REE concentrations and an absence of biomagnification (e.g. [Amyot et al., 2017](#);

Rétif et al., 2024b; Santos et al., 2023). Other studies have observed a strong influence of REE concentrations in the habitat (i.e. water, sediments) on species, depending on their position in the habitat (i.e. pelagic, benthic; Amyot et al., 2017; Yang et al., 2016). However, these studies have focused on local ecosystems, covering few different phyla. A global-scale perspective on REE concentrations in organisms, considering their general trophic positions and habitats, would be a relevant approach to better understand the dynamics of REEs in aquatic ecosystems.

Based on literature data, the main objective of this study is to propose reference concentrations for REEs in uncontaminated aquatic organisms, serving as tools for the scientific community to contextualize their work on a global scale. To achieve this, the study relies on a compilation of 102 articles covering 50 years of research on REE concentrations in aquatic organisms (Pereto et al., 2024a), and is structured around three questions: i) What is the current spatial and temporal distribution of available data? ii) What are the reference concentrations of REEs in several phyla of freshwater and marine organisms? and iii) What relationships exist between these organisms, their trophic position, and their habitat on a global scale? Finally, special emphasis is placed on current gaps in knowledge and the associated research perspectives regarding the study of REE concentrations in aquatic organisms.

III.3.3. Materials & Methods

III.3.3.1. Details of literature search strategy

The literature search was conducted multiple times on Google Scholar up until February 2023, using various combinations of the following keywords: "REEs," "Rare Earth," "Rare Earth Elements," "Anthropogenic," "Trace Metals," "Accumulation," "Bioaccumulation," "Concentration," "Organisms," "Freshwater organisms," "Marine organisms," "Species," "Freshwater species," and "Marine species." A first screening was performed to exclude articles that were not relevant (e.g. laboratory experiments, materials chemistry) or did not focus on *in situ* sampling of aquatic organisms. A second screening was conducted to remove duplicate articles. However, four laboratory experimentation articles were included for the data of uncontaminated controls when these organisms were originally sampled from the natural environment (V. S. Andrade et al., 2020; Figueiredo et al., 2022a, 2018; Qiang et al., 1994). Ultimately, 102 articles were included in this study, and the compiled data is available in the form of a database (Pereto et al., 2024a), for ensuring access to research data to the scientific community. All references to these articles are available in the database and in [Supplementary Table A.1](#).

Compared to the bibliometric analysis by Blinova et al. (2020), which reported only 18 articles (out of 241) derived from aquatic organisms in the natural environment, we present a compilation of 102

articles, with a total of 19,354 data points. The database compiles REE concentration values for 16 phyla, represented by 36 phylogenetic classes and distributed among freshwater and marine ecosystems. 19 articles provide data for both marine and freshwater organisms, 72 for marine organisms, and 11 for freshwater organisms. These data, spanning 37 countries, cover a significant part of the globe (number of data points): Polar Oceans ($n = 341$), Atlantic Ocean ($n = 7205$), Pacific Ocean ($n = 5530$), Europe with Mediterranean and Baltic Seas ($n = 3085$), Asia ($n = 1020$), America ($n = 1952$). It is important to note that this database is not intended to be exhaustive, but we have estimated that the database is representative of studies conducted on REE concentrations in aquatic organisms.

III.3.3.2. Database structure

The database (Pereto et al., 2024a) includes articles where at least one REE has been analyzed in at least one aquatic organism. The REE concentrations in abiotic compartments (e.g. water, sediments) from these studies have also been included in the database. The REE concentrations, or the sum of REE concentrations (Σ REEs), have been categorized based on several criteria: i) the bibliographic reference of the article and its publication year; ii) the name of the studied species; iii) the phylum of the studied species (e.g. mollusks, arthropods, chlorophytes); iv) the general trophic position (e.g. primary producer, primary consumer); v) the general habitat (i.e. benthic, pelagic); vi) the ecosystem (i.e. marine, freshwater); vii) the analyzed tissue (e.g. whole organism, muscle, leaf); viii) the presence or absence of REE contamination due to anthropogenic source(s); ix) the country and geographic area of sampling (e.g. France, Brazil, North Atlantic Ocean, China Sea); x) the GPS coordinates associated with the sampling sites. When the species name is not specified by the authors, the phylum or the phylogenetic classes has been used. Concerning phyla, two exceptions may be given: phytoplankton and zooplankton. However, for the sake of simplicity, we will also refer to them as phyla. The phyla of the species were obtained from the World Register of Marine Species (WoRMS Editorial Board, 2023) when this information was not provided by the authors. The trophic position and habitat of the species were obtained from FishBase (Froese and Pauly, 2022), SeaLifeBase (Palomares and Pauly, 2022) or from specific literature (for some freshwater species) when this information was not available. The GPS coordinates of the sampling sites were determined as accurately as possible using Google Maps when they were not provided.

III.3.3.3. Data processing

III.3.3.3.1. Data distribution analysis

The entire database has been standardized to $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ for biological and sedimentary matrices, and $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for freshwater and seawater concentrations. For biological matrices, the database provides REE concentrations based on dry weights (DW) and wet weights (WW) for, respectively, 99 % and 1 %

of the used database. Due to the wide ranges of concentrations observed in aquatic organisms, no significant difference was observed between the concentrations expressed in DW and WW (Kruskal test; p -value > 0.05). Hence, both types of concentrations were considered without distinction in the rest of the study (the distinction between DW and WW is available in the database; Pereto et al., 2024a). Concentrations expressed in moles have also been converted, except for the molar concentrations of Σ REEs, which were not considered in this study. Furthermore, no Σ REEs calculation was performed if the authors did not provide these data in their work.

The distribution of available data was assessed according to: i) the analyzed REEs; ii) the publication years of the articles; iii) the geographical origin of the data (cartography); and iv) the phylum of the studied species. The temporal evolution of the number of available data was conducted across four time periods: before 2000; 2000–2009; 2010–2019; and since 2020. The cartography of sampling sites was conducted using a GIS software (Geographic Information System; ArcGIS). The data from these studies were represented based on: the major geographical zones; the sampling ecosystem; the presence or absence of REE contamination; and the phylum of the studied species (only for REE uncontaminated sites). Regarding the distinction between the presence and absence of REE contaminations, any sample for which the authors considered the presence of contamination in one or more REEs was classified as “contaminated”.

III.3.3.3.2. Analysis of REE concentration levels in organisms

A correlation matrix was generated using the Spearman method (Hauke and Kossowski, 2011) and references therein) for the concentration data of the 14 REEs. The data used for this matrix corresponded to all uncontaminated concentration data of REEs (all phyla, all tissues, all environments combined). The correlation coefficients (r) were considered significant for p -values < 0.001 ($\alpha = 0.1\%$).

At a global scale, reference levels of natural REE concentrations were determined for uncontaminated environments as following: i) whole organisms were used to avoid potential heterogeneity introduced by large differences between analyzed tissues; ii) representative phyla from freshwater and marine ecosystems were considered; and iii) a minimum of 5 observations per phylum were considered. Two exceptions were made regarding whole organisms: i) the phylum of cnidarians (i.e. exclusively hard corals in the database) was considered for their calcareous skeletons; ii) mollusks with shells (e.g. bivalves, snails), included in the phylum Mollusca, were considered for their entire soft tissues (i.e. without the shells).

All the data used in this study come from published articles with possible data subject to caution due to the evolution of analytical techniques, the consideration or not of interferences during REE

analyses, or too significant detection limits. Consequently, a robust statistical analysis method has been adopted to minimize these potential biases as much as possible, without having to make a subjective judgment on published data. Estimates of central tendency for REE concentrations were calculated using medians to minimize the influence of extreme values (i.e. outliers). Median Absolute Deviation (MAD) was chosen as a measure of dispersion because it is a robust statistical measure of variability, less sensitive to outliers (Leys et al., 2013). The sums of median concentrations and MAD ($\sum \text{REE}_{\text{med.}} \pm \sum \text{MAD}$) were also calculated to provide a simple account of the concentration range of the different phyla studied. Statistical tests for median comparisons were performed using the non-parametric Kruskal-Wallis test (McKight and Najab, 2010) based on ranks, with a significance threshold (α) of 5 %. Post-hoc multiple comparisons were conducted using the Dunn test (Cook and Wheeler, 2005; David, 2019), which is suitable for unbalanced groups with different sample sizes. Due to a large number of comparisons, a Bonferroni correction (Armstrong, 2014) was applied to adjust the p-values and minimize potential Type I errors (false positives). All statistical and data processing procedures were conducted using R (RStudio; RStudio Team, 2021).

III.3.4. Results & Discussion

III.3.4.1. Retrospective on the available data of REE concentrations in organisms

III.3.4.1.1. Data distribution by REE

The entire database compiled 19,354 data of REEs, with 19,013 concentrations of individual REE and 341 data of $\sum \text{REEs}$. The number of available data per REE (Figure 1A) shows a factor of 2 between the most frequently detected REE (La) and the least detected REE (Tm). Except for La, even-numbered REEs (i.e. Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) are more frequently detected than their odd-numbered neighbors (i.e. Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu), and LREEs are more frequently detected than HREEs. This pattern of analysis frequency by element corresponds to the natural abundance of REEs in the environment, as demonstrated with the comparison with the Upper Continental Crust (UCC; Figure 1A; Taylor and McLennan, 1985) and strong positive correlations ($r = 0.86$; p -value < 0.001), except for only Tm that appears to be under-represented relative to its natural abundance (see reasons below).

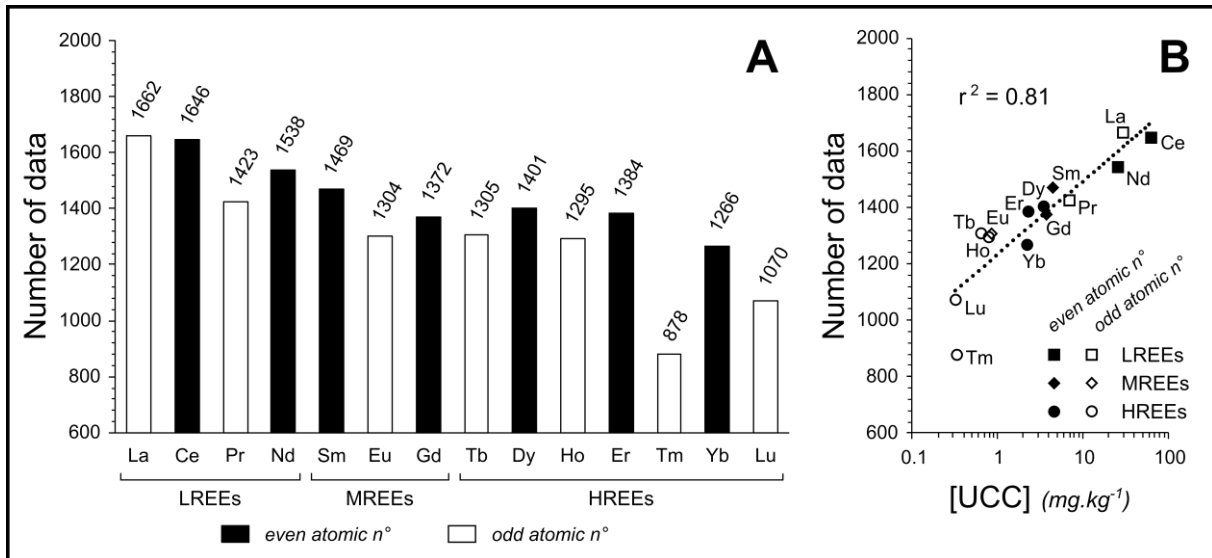


Figure 1: A) Number of available concentration data for each REE. B) Number of available concentration data compared to the concentration of each REE in the upper continental crust (UCC; mg.kg⁻¹; data from Taylor and McLennan, 1985). Logarithmic correlation ($r^2 = 0.81$). REEs are classified according to their group (i.e. LREEs, MREEs, HREEs) and their atomic number (i.e. even or odd)

Since their introduction in the 1980s, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) has become the preferred technique for analyzing trace elements, and many authors have focused on its development (Thomas, 2013 and references therein), especially for the quantification of REEs (e.g. Wysocka, 2021; Zawisza et al., 2011; Zhu, 2020). In the database, 91 % of the REE analyses were performed using ICP-MS. Over the past 40 years, the development of ICP-MS has addressed various analytical challenges such as spectral and non-spectral interferences (e.g. Lum and Leung, 2016; Wysocka, 2021). Furthermore, the progressive lowering of detection limits has facilitated the quantification of the least abundant REEs (i.e. Tb, Ho, Tm, Lu). These technological advancements have enabled the quantification of increasingly lower concentrations, partially explaining the observed correlation between the number of analyses and the natural abundance of REEs (Figure 1B). In addition to low environmental concentrations, the frequent use of Tm as an internal standard during REE analysis by ICP-MS (e.g. Barrat et al., 2022; Le Goff et al., 2019; Merschel and Bau, 2015; Ponnuram et al., 2016) may explain the lower number of data points for this element and the deviation observed in the correlation. These initial observations highlight that there are still gaps in the amount of information available for each REE.

III.3.4.1.2. Temporal distribution

Of the 102 articles published over the past 50 years (1973–2023), it is possible to highlight different research topics that have required the analysis of REEs in aquatic organisms. Only four of these studies were published before the year 2000, 15 articles between 2000 and 2009, 44 articles between 2010 and 2019, and 39 articles have been published since 2020 (i.e. 2020–Feb. 2023). This temporal

distribution of the number of articles is consistent with the bibliometric analysis by [Blinova et al. \(2020\)](#) for the period 1991–2019. To better understand the temporal evolution of the different research topics, the available data in the database has been represented by phylum for the four time periods ([Figure 2](#)).

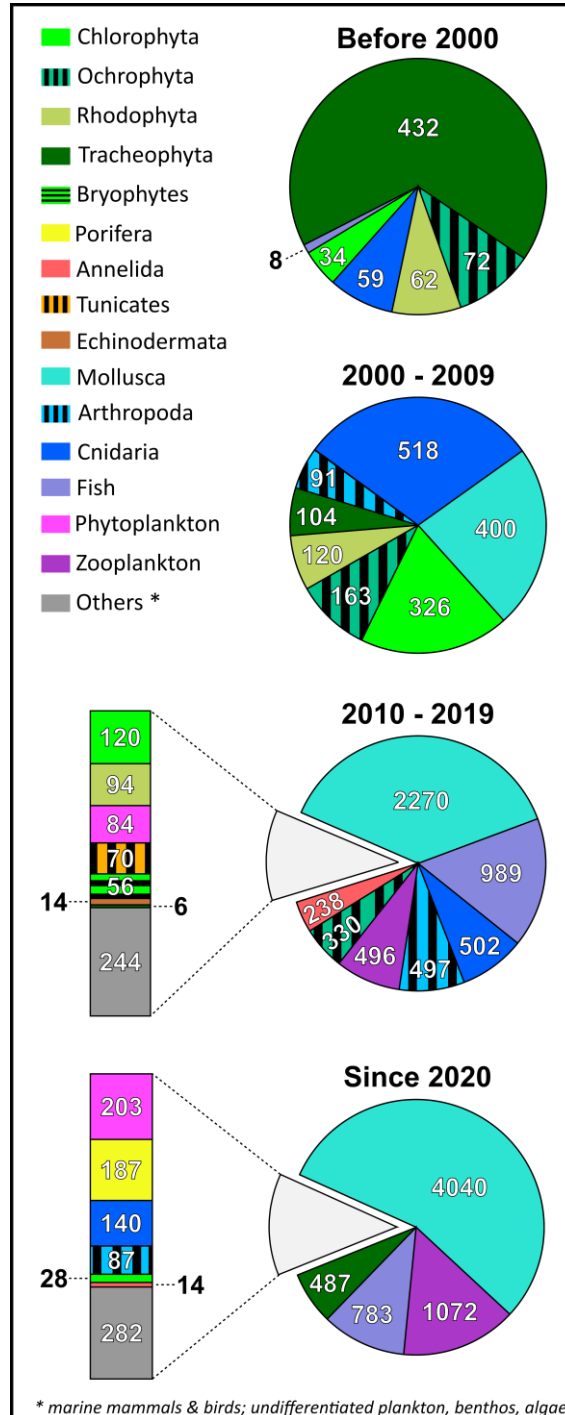


Figure 2: Number of available concentration data in aquatic organisms according to the time period (i.e. before 2000; 2000–2009; 2010–2019; since 2020) and according to the studied organism's phylum. The "Others" category includes data on marine mammals, seabirds, marine reptiles, and organisms for which the phylum or species group is not identifiable (e.g. algae, plankton, benthos).

A quarter of the studies provide concentration levels for one or more REEs, along with other TMEs. These studies have a multi-element approach (e.g. baseline, exploratory, natural sources, non-REE anthropogenic sources), without specifically targeting REEs. These articles are evenly distributed over the past 50 years and provide REE concentrations in some phyla of aquatic organisms for the first time (e.g. [Bustamante and Miramand, 2005](#); [Escobedo Mondragón et al., 2021](#); [Hou and Yan, 1998](#); [Squadrone et al., 2016](#)). Before 2000, the study of [Hou and Yan \(1998\)](#) provided the first information on REE concentrations in chlorophytes (n = 34), ochrophytes (n = 72), and rhodophytes (n = 62). In the 2000–2009 period, data from [Ichihashi et al. \(2001\)](#) and [Pernice et al. \(2009\)](#) informed us about the REE concentrations in cephalopod mollusks (n = 310 out of 400 mollusk data in the period). However, until 2010, only eight phyla had been studied ([Figure 2](#)). Since 2010, studies have provided the first information on REE concentrations in sponges (n = 187; [Figueiredo et al., 2021](#); [Orani et al., 2022](#)), annelids (n = 238; [Parisi et al., 2017](#)), and phytoplankton (n = 287; [Dang et al., 2023](#); [Lobus et al., 2021](#); [Strady et al., 2015](#)). These studies partly explain the diversification of studied phyla in the last 20 years. However, data regarding, for example, echinoderms (n = 1; [MacMillan et al., 2017](#)), tunicates (n = 70; [Parisi et al., 2017](#)), or bryophytes (n = 56; [Pratas et al., 2017](#)) are still under-represented, with only one study per phylum. However, this knowledge is necessary to better understand the dynamics of REEs within ecosystems, particularly between trophic levels. These studies which aims to define REE concentration levels in new species and phyla, are therefore essential to achieve this goal.

Another quarter of the studies in the database focused on REEs for their unique electronic, physical, and chemical properties. These studies relied on the available knowledge regarding the geochemical behavior of REEs and their reactivity in the environment to apply it to aquatic organisms. Due to slight differences in electronic configurations, REEs exhibit slight variations in geochemical behavior and undergo fractionation processes that reflect environmental processes (e.g. [Elderfield et al., 1990](#); [Louis et al., 2020](#); [Sholkovitz, 1995](#)). Therefore, these studies have investigated REE concentrations in aquatic organisms as a proxy of environmental processes in aquatic environments (e.g. physicochemical variations in water bodies, transport and dispersion of material in the critical zone; [Liu et al., 2017](#); [Sakamoto et al., 2008](#); [Valdés-Vilchis et al., 2021](#)). These research objectives were prominent in the periods before 2010 and appear to represent an application of knowledge from REE geochemistry to REE concentrations in organisms. Before 2000, the studies of [Cowgill \(1973\)](#) on tracheophytes (vascular plants; n = 432) and [Sholkovitz and Shen \(1995\)](#) on cnidarians (n = 59) investigated this link between biology and geochemistry. Between 2000 and 2009, these objectives accounted for 47 % of the studies (7 articles), including all the data concerning cnidarians (n = 518; e.g. [Akagi et al., 2004](#); [Fallon et al., 2002](#); [Jupiter, 2008](#); [Wyndham et al., 2004](#)). In reality, all studies focusing on cnidarians in the last 50 years have examined scleractinian cnidarians (i.e. hard corals) as

environmental bioarchives, for short-term (e.g. seasonality) or long-term (e.g. paleoclimate) purposes. These research objectives explain the presence of data for this phylum across the four temporal periods (**Figure 2**). Bivalve mollusk shells are also used as bioarchives for studying REE dynamics in the environment (e.g. [Bau et al., 2010](#); [Mouchi et al., 2020](#)). Since 2010, the use of REE concentrations in organisms as a proxy for environmental processes appears to be less prevalent, accounting for 25 % (11 articles) of the studies in the 2010–2019 period and only 15 % since 2020 (6 articles). In reality, this apparent decrease is linked to the appearance and increase of a new research topic.

Half of the studies in the database are related to this new research topic and are characterized by a significant increase in the available data for mollusks, zooplankton, and fishes since 2010. These topics account for 43 % (19 articles) and 67 % (26 articles) of the studies in the periods 2010–2019 and post-2020, respectively. Until recently, the study of REEs as contaminants in ecosystems was given little consideration. These elements were, for a long time, considered as non-essential, associated with low (eco)toxicological risk, and absent from anthropogenic releases ([Arciszewska et al., 2022](#); [Cotruvo, 2019](#)). However, since the 1990s, REEs have been used as nutrients in agricultural fertilizers ([Pang et al., 2002](#)) and in the feed of farmed species ([Abdelnour et al., 2019](#)). The scientific community has thus begun to question the potential transfers and impacts of these elements on humans and the environment. The first article in the database to address this issue was conducted in China on the fish *Cyprinus carpio* ([Qiang et al., 1994](#)). The last two decades have been marked by the intensive expansion of new technologies that require the industrial-scale exploitation of REEs ([Balaram, 2019](#)). The increasing global use of REEs has resulted in the release of these emerging contaminants into the environment and the proliferation of studies over the past 20 years.

One of the questions in these recent studies is the potential transfer of anthropogenic REEs into the human food chain. These studies, particularly focused on fish muscle tissues as a potential source, have generated a large amount of data (e.g. [X.-N. Wang et al., 2022](#); [Yang et al., 2016](#)). Overall, these studies consistently indicate very low concentration levels in fish muscles, close to the concentrations in the water column and frequently below detection limits (e.g. [MacMillan et al., 2017](#)). [X.-N. Wang et al. \(2022\)](#) specifically investigated the REE concentrations in the muscles of 14 species of marine fish sampled from an intensively fished area in China. Based on estimated daily intake levels, these authors then estimated a negligible risk for the local populations consuming these fish. Studies on the health risks associated with fish consumption seem destined to multiply due to the increase in anthropogenic releases of REEs into the environment. Furthermore, recent articles have investigated the organotropism of REEs in fish (e.g. [Labassa et al., 2023](#); [Lortholarie et al., 2021b](#); [Marginson et al., 2023](#); [Squadrone et al., 2020](#)), or the subcellular distribution of REEs (e.g. [Cardon et al., 2020](#),

2019) in aquatic organisms, reflecting the growing interest in understanding how natural or anthropogenic REEs are distributed and managed by higher organisms.

Another question in these studies is associated with questions about biomonitor species for emerging contaminants, which explains the abundance of data available for mollusks in the database (Figure 2). Indeed, the database comprises 43 % of concentration values in mollusks, with 51 % of these data concerning bivalve mollusks, which are now considered as excellent biomonitor species for TME contaminations, including REEs (e.g. Bonnail et al., 2017; Le Goff et al., 2019; Merschel and Bau, 2015; Pereto et al., 2020). However, several authors have highlighted that other phyla, such as zooplankton (Amyot et al., 2017; MacMillan et al., 2019), annelids (Parisi et al., 2017), sponges (Orani et al., 2022), or chlorophytes (Gaudry et al., 2007), can also serve as good biomonitor species for environmental monitoring of REEs.

III.3.4.1.3. Spatial distribution

Environmental contamination by REEs is currently a major issue in scientific research, both in freshwater and marine ecosystems. Out of the 102 articles in the database (Figure 3), 75 provide concentration data for marine organisms in uncontaminated environments, while 16 studies report cases of REE contamination in marine ecosystems. In freshwater ecosystems, 19 studies reported concentration levels in uncontaminated environments, compared to 11 studies in REE-contaminated environments.

The cases of REEs contamination could be classified into different categories: Some studies reported contamination in both organisms and the surrounding environment with several REEs, especially in the context of mining activities or mineral processing (e.g. Blinova et al., 2021; Bonnail et al., 2017; Bosco-Santos et al., 2017; Gaudry et al., 2007; Palacios-Torres et al., 2020). Other studies highlighted specific cases of contamination in organisms, particularly with Gd (e.g. Akagi and Edanami, 2017; Barrat et al., 2022; Le Goff et al., 2019; Pereto et al., 2020) due to its use as a contrast agent in medical imaging (Ebrahimi and Barbieri, 2019 and references therein). Finally, some studies highlighted the presence of anthropogenic REEs of industrial origin in water and aquatic organisms, with contamination in La and Ce (Bustamante and Miramand, 2005), La and Sm (Merschel and Bau, 2015), or Ce, Pr, and Nd (Ma et al., 2019).

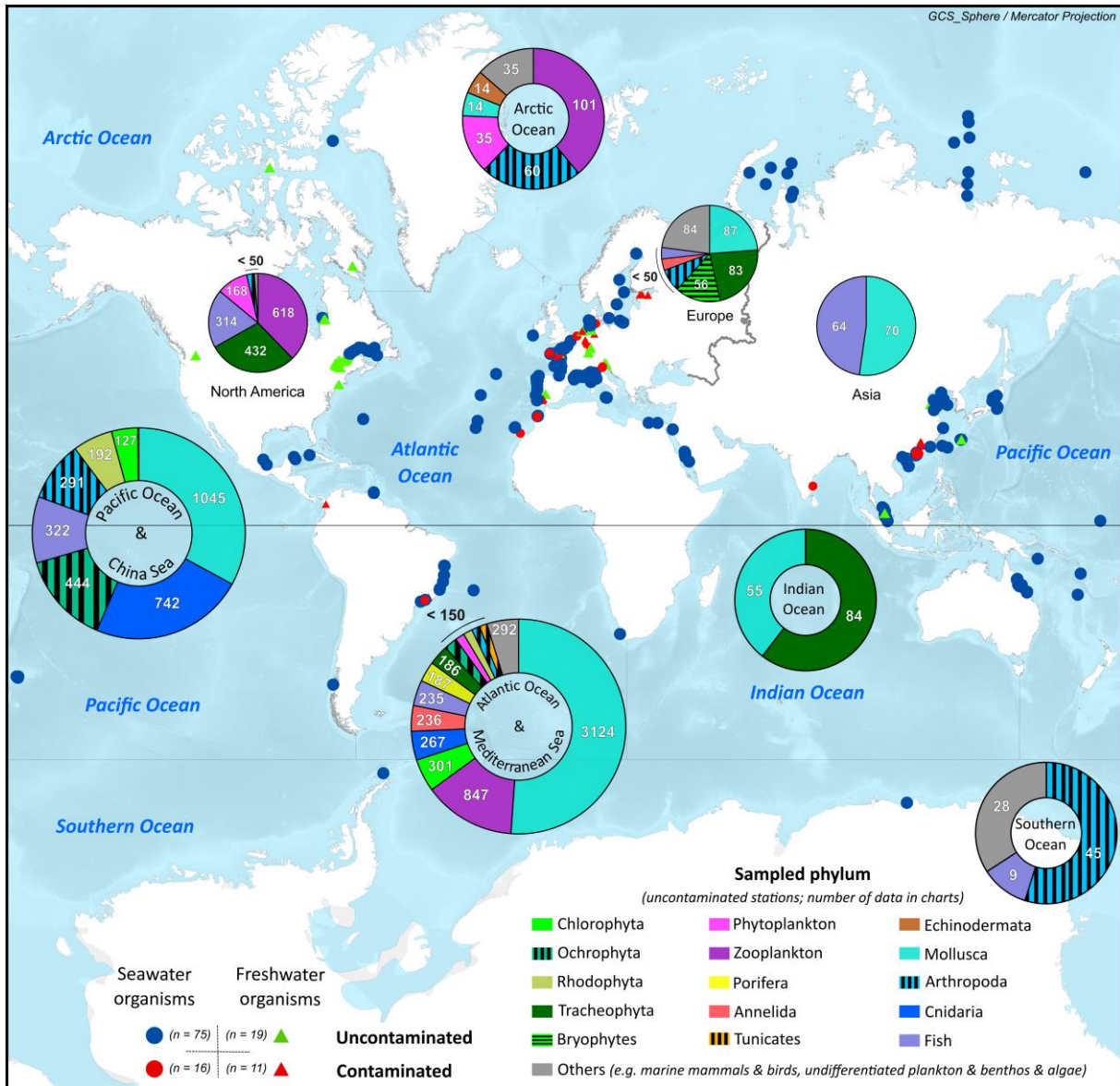


Figure 3: Cartography of the 102 articles in the database (Pereto et al., 2024a), based on the ecosystem type (circles or triangles) and the presence (red) or absence (blue and green) of REE contamination. The pie charts represent the number of available concentration data per phylum in uncontaminated freshwater ecosystems, according to geographic regions. The ring charts represent the number of available concentration data per phylum in uncontaminated marine ecosystems, according to geographic regions.

Globally, most of the studies have been conducted near coastlines, particularly in Europe, China, and North America, in both freshwater and marine environments (Figure 3). The majority of studies that reported cases of REE contamination have been conducted in Europe, with some cases in Asia and South America. The large amount of concentration data available in both freshwater and marine environments in North America, Europe, and Asia reflects, on one hand, the accessibility of scientific communities to ICP-MS analysis techniques, and on the other hand, the research topics previously mentioned. For example, in Canada, the announcement of potential REE mining sites (Amyot et al., 2017) lead scientific communities to establish natural concentration levels in regional ecosystems

(e.g. Amyot et al., 2017; MacMillan et al., 2017). In Europe and Asia, the widespread use of REEs and their emergence as emerging contaminants in the environment as early as the 1990s (e.g. Bau and Dulski, 1996; Qiang et al., 1994) largely explain the abundance of studies in these regions.

In recent years, there has been an increasing observation of aquatic organisms contaminated with REEs (e.g. Barrat et al., 2022; Bosco-Santos et al., 2017; Merschel and Bau, 2015; Pereto et al., 2020; X.-N. Wang et al., 2022), raising questions about reference levels of REE concentrations in aquatic ecosystems. Therefore, particular attention has been given to the natural REE concentrations in these organisms. The spatial distribution of data in uncontaminated environments has been studied across phyla in both freshwater (Figure 3; pie charts) and marine (Figure 3; rings) environments for different geographic regions. In freshwater environments, there are 2339 data available. The vast majority of the data was obtained in North America (n = 1593; zooplankton, tracheophytes, fishes) and Europe (n = 366; mollusks, tracheophytes, bryophytes). Some data are also available in Asia (mollusks, fishes). Most of the data comes from marine organisms (n = 11,274), particularly in the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea (n = 6110), followed by the Pacific Ocean and the China Sea (n = 3167). Both geographic regions are characterized by a large number of studied phyla and a significant number of data for mollusks, with n = 3124 and n = 1045, respectively. Finally, there are a few data points available for the Arctic Ocean (n = 259), the Indian Ocean (n = 139), and the Antarctic Ocean (n = 82), with zooplankton (n = 101), tracheophytes (n = 84), and arthropods (n = 45) as the predominant phyla, respectively. This mapping (Figure 3) also reveals a number of data gaps. Globally, there is almost no information available for countries in Asia (except China and Japan), Africa, and South America (except Brazil). Moreover, very little information is currently available for freshwater ecosystems, particularly those far from the coast (e.g. major rivers, lakes). However, these continental environments are direct receptacles of many sources of REE contamination (e.g. Bonnail et al., 2017; Lerat-Hardy et al., 2021; Merschel and Bau, 2015; Pereto et al., 2023). These information gaps are particularly problematic for countries that exploit their REE resources. While several articles were published for China that address both health and environmental risks (e.g. Hao et al., 2015; Yang et al., 2016), other countries that exploit their REE resources are under-documented (e.g. USA, Australia). Mining activities, regardless of the element being extracted, are known for their significant impacts on aquatic ecosystems (e.g. Haque et al., 2014; Jain and Das, 2017). It is therefore crucial to fill these gaps, particularly through exploratory studies that define the levels of bioaccumulation within these pressured ecosystems.

Although this compilation of previously published articles over 50 years has certain limitations as mentioned earlier, these works lead to propose reference levels for the natural REE concentrations in several phyla, both in freshwater and marine ecosystems.

III.3.4.2. Reference concentrations of aquatic ecosystems

The correlation matrix has been conducted on the entire dataset of REE concentrations in aquatic organisms, and reveals strong positive and significant correlations among all REEs ($0.88 \leq r \leq 0.99$; p -value < 0.001 ; [Supplementary Table A.2](#)). Therefore, for simplifying further analyses, we focused on three elements that represent the three groups of REEs: i) La for LREEs; ii) Gd for MREEs; and iii) Yb for HREEs. Gadolinium was chosen here because we have estimated that the increasing number of articles reporting cases of environmental contamination with Gd (e.g. [Akagi and Edanami, 2017](#); [Bau and Dulski, 1996](#); [Castro et al., 2023](#); [Pereto et al., 2023](#)) necessitates the establishment of reference concentrations for the scientific community.

III.3.4.2.1. Abiotic compartments

The database includes concentrations of REEs in waters ($n = 535$) and sediments ($n = 1125$) from uncontaminated freshwater and marine ecosystems. The data were compared to a few large-scale studies in order to assess if these concentration ranges represent global natural levels.

For freshwater ecosystems, there are limited sediment concentration values available in the database, with 61 data points but no value for Eu, Tb, Ho, Tm, and Lu. [Viers et al. \(2009\)](#) estimated REE concentrations in suspended particulate matter from global rivers, with a total mean concentration ($\sum \text{REE}_{\text{mean}}$) of $174,830 \text{ ng.g}^{-1}$. On the European scale, data from the FOREGS program (Forum of European Geological Surveys; [Salminen et al., 2005](#)) defined a $\sum \text{REE}_{\text{mean}}$ of $198,900 \text{ ng.g}^{-1}$ and a median total concentration ($\sum \text{REE}_{\text{med}}$) of $158,400 \text{ ng.g}^{-1}$ for river sediments. Regarding freshwater, the FOREGS program also provided REEs concentration data for European river waters, with a $\sum \text{REE}_{\text{med}}$ of 188 ng.L^{-1} , which is consistent with the concentrations in the database ($n = 147$; $138 \pm 174 \text{ ng.L}^{-1}$; [Table 1](#)). The partition coefficient (K_d) between the two compartments is approximately $1,100,000 \text{ L.kg}^{-1}$ ($\log K_d = 6.1 \text{ L.kg}^{-1}$).

For marine ecosystems, the 591 data points compiled by [Piarulli et al. \(2021\)](#) were compared to the 1064 sediment data points available in the database ([Table 1](#), [Supplementary Fig. A.1](#)). Regardless of the specific REE considered, the REE concentrations in the database sediments ($\sum \text{REE}_{\text{med}} = 120,400 \pm 131,000 \text{ ng.g}^{-1}$) were not significantly different from the concentrations in coastal or oceanic marine sediments (p -value > 0.05). Regarding seawater ([Table 1](#)), the 336 data points from [Kuss et al. \(2001\)](#), as well as the 592 data points compiled by [Neira et al. \(2022\)](#) and the 404 data points compiled by [Piarulli et al. \(2021\)](#), were compared to the 388 concentration values in the database ([Supplementary Fig. A.1](#)). Due to a large number of studies conducted in coastal environments, the seawater concentrations in the database ($\sum \text{REE}_{\text{med}} = 36.1 \pm 35.0 \text{ ng.L}^{-1}$; [Table 1](#)) are similar to the concentrations in coastal environments reported in the literature (p -value > 0.05) and

significantly higher than the concentrations in open oceans (p-value <0.05). The partition coefficient between the two abiotic compartments is approximately $3,300,000 \text{ L.kg}^{-1}$ ($\log K_d = 6.5 \text{ L.kg}^{-1}$).

The REE concentrations in the abiotic compartments are separated by six orders of magnitude, both in freshwater and marine ecosystems. This observation confirms the lithophilic nature of REEs and their strong affinity for the particulate fraction on a large scale (Brookins, 1989; Gaillardet et al., 2003; Merschel et al., 2017). The partition coefficient calculated for marine ecosystems is larger than that of freshwater ecosystems. This difference is mainly due to the reactivity of REEs along the land-ocean continuum and within the oceans themselves (e.g. Elderfield and Greaves, 1982; Lawrence and Kamber, 2006), leading to very low concentrations in seawater. At the land-ocean interface, dissolved REEs are known for their reactivity to estuarine salinity gradients (Elderfield et al., 1990; Sholkovitz and Szymczak, 2000). In rivers, REEs are largely associated with stable, iron-rich organic colloids (Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1995). At the initial salinity points ($S < 5$), the coagulation-flocculation of organic colloids and gravity sedimentation, leads to a significant decrease in REE concentrations in the dissolved fraction (Lawrence and Kamber, 2006 and references therein). This phenomenon is not uniform along the lanthanide series, resulting in fractionations. Indeed, LREEs seem more affected than MREEs, which are, in turn, more affected than HREEs (Lawrence and Kamber, 2006; Nozaki et al., 2000a). These differences in reactivity are linked to the stability of REEs in the dissolved fraction because the lanthanide contraction implies higher stability of dissolved complexes with increasing atomic number (Elderfield et al., 1988). The estuarine processes partially explain the concentration differences observed between freshwater and coastal seawater.

Overall, the concentrations obtained for the abiotic compartments in the database are representative of natural concentrations on a global scale. These concentrations can be used subsequently to study the reference levels of REE concentrations in the context of global biogeochemical cycles.

Table 1: Median concentrations of REEs ($n \geq 5$; \pm MAD) and sum of median REE concentrations (\sum REEs_{med}; \pm \sum MAD) at a global scale, for abiotic compartments (freshwater and seawater in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; sediments in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) and phyla for freshwater and marine ecosystems ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Number of associated data (n).

Freshwater Ecosystems	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	\sum REEs _{med} , \pm \sum MAD
Freshwater	0.0298 ± 0.0405 (12)	0.0381 ± 0.0519 (11)	0.0055 ± 0.0069 (11)	0.03 ± 0.0373 (11)	0.0086 ± 0.011 (11)	0.0021 ± 0.0027 (11)	0.0067 ± 0.0066 (11)	0.0012 ± 0.0014 (10)	0.006 ± 0.006 (11)	0.0013 ± 0.0014 (10)	0.0036 ± 0.0039 (10)	0.0007 ± 0.0009 (10)	0.0027 ± 0.0023 (8)	0.0013 ± 0.0016 (10)	0.138 ± 0.174
Phytoplankton	27400 ± 3450 (12)	56900 ± 7020 (12)	7500 ± 1120 (12)	29200 ± 4810 (12)	5540 ± 837 (12)	673 ± 97.2 (12)	4690 ± 723 (12)	607 ± 97.5 (12)	3390 ± 574 (12)	650 ± 114 (12)	1760 ± 321 (12)	211 ± 35.8 (12)	1450 ± 257 (12)	206 ± 38.9 (12)	140100 ± 19500
Zooplankton	3210 ± 4490 (41)	4960 ± 6830 (41)	759 ± 1060 (41)	2590 ± 3600 (41)	486 ± 675 (41)	90.1 ± 117 (39)	414 ± 575 (41)	54.8 ± 76.3 (41)	309 ± 430 (41)	59.7 ± 83.2 (41)	165 ± 231 (41)	21.2 ± 29.9 (41)	144 ± 202 (41)	21.3 ± 29.7 (41)	13300 ± 18400
Molusca	1120 ± 725 (8)	2660 ± 2480 (8)	261 ± 191 (8)	990 ± 683 (8)	187 ± 129 (8)	29.4 ± 13 (7)	551 ± 558 (8)	34.9 ± 23 (7)	158 ± 95.3 (8)	28 ± 14.7 (7)	96 ± 46 (7)	11.9 ± 2.34 (7)	81.8 ± 37.3 (7)	13.7 ± 1.4 (7)	6220 ± 5000
Tracheophyta	905 ± 1190 (11)	2040 ± 2680 (11)	202 ± 254 (11)	824 ± 1060 (11)	182 ± 241 (11)	16.3 ± 13.3 (5)	208 ± 280 (11)	8.23 ± 6.58 (6)	159 ± 216 (11)	8.97 ± 6.95 (6)	85.2 ± 117 (11)	3.3 ± 2.54 (6)	70 ± 96.8 (11)	2.93 ± 2.05 (6)	4710 ± 6170
Fish	25.5 ± 29.7 (20)	40.5 ± 41.5 (20)	5.5 ± 5.93 (20)	21.5 ± 23 (20)	9 ± 10.4 (13)	4 ± 2.97 (13)	9 ± 8.9 (13)	10 ± 2.97 (7)	4 ± 2.97 (15)	1 ± 1 (9)	2.5 ± 1.48 (12)		9 ± 7.41 (7)		136 ± 137

Marine Ecosystems	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	\sum REEs _{med} , \pm \sum MAD
Sediment	23600 ± 26200 (82)	55300 ± 59700 (81)	5890 ± 6300 (76)	20900 ± 22800 (78)	3270 ± 3450 (79)	900 ± 1020 (79)	3150 ± 3200 (76)	575 ± 669 (78)	2810 ± 3190 (68)	670 ± 801 (75)	1520 ± 1700 (68)	250 ± 297 (75)	1320 ± 1380 (71)	230 ± 282 (78)	120400 ± 131000
Seawater	0.008 ± 0.0087 (29)	0.0117 ± 0.0129 (29)	0.0015 ± 0.0014 (28)	0.0058 ± 0.0056 (29)	0.0013 ± 0.0011 (29)	0.0003 ± 0.0003 (29)	0.0018 ± 0.0013 (29)	0.0003 ± 0.0002 (24)	0.0018 ± 0.001 (29)	0.0005 ± 0.0002 (28)	0.0014 ± 0.0009 (29)	0.0002 ± 0.0001 (23)	0.0013 ± 0.001 (29)	0.0002 ± 0.0002 (24)	0.0361 ± 0.035
Tunicates	1780 ± 758 (5)	4110 ± 2090 (5)	478 ± 246 (5)	1980 ± 940 (5)	487 ± 274 (5)	111 ± 47.4 (5)	474 ± 222 (5)	60 ± 29.7 (5)	279 ± 138 (5)	47 ± 25.2 (5)	122 ± 72.6 (5)	12 ± 4.45 (5)	71 ± 32.6 (5)	8 ± 2.97 (5)	10000 ± 4890
Porifera	1250 ± 615 (20)	1100 ± 801 (20)	130 ± 141 (9)	700 ± 771 (11)	135 ± 148 (12)	24 ± 31.1 (9)	130 ± 59.3 (21)	10 ± 10.4 (8)	110 ± 51.9 (20)	18 ± 22.2 (9)	60 ± 36.3 (16)	2 ± 1.48 (7)	50.5 ± 19.3 (18)	2 ± 1.48 (7)	3720 ± 2710
Chlorophyta	1460 ± 1560 (32)	1290 ± 1230 (35)	230 ± 193 (29)	1080 ± 1140 (32)	215 ± 209 (32)	49.8 ± 42.6 (35)	115 ± 153 (15)	36.5 ± 41.6 (30)	210 ± 192 (29)	48 ± 45.1 (28)	130 ± 121 (28)	17 ± 14.8 (28)	92 ± 83.8 (34)	16 ± 14.8 (33)	4980 ± 5050
Ochrophyta	540 ± 689 (47)	1750 ± 2380 (56)	420 ± 371 (29)	1110 ± 1510 (46)	120 ± 160 (45)	60 ± 46 (41)	360 ± 326 (29)	50 ± 39.5 (36)	260 ± 192 (29)	50 ± 31.1 (41)	140 ± 89 (28)	20 ± 10.4 (28)	92 ± 91.9 (50)	16.5 ± 9.71 (36)	4990 ± 5950
Rhodophyta	520 ± 721 (25)	1880 ± 2300 (28)	111 ± 146 (14)	350 ± 452 (19)	75.6 ± 96.2 (24)	45.2 ± 55.1 (24)	35.9 ± 32.9 (14)	18.3 ± 24.2 (22)	25.8 ± 22.2 (14)	6.81 ± 5.19 (13)	15.7 ± 14.2 (13)	2.09 ± 1.51 (13)	47.7 ± 61.6 (26)	10.5 ± 13.9 (22)	3140 ± 3950
Molusca	321 ± 302 (111)	507 ± 446 (111)	74.1 ± 66.9 (105)	295 ± 255 (107)	67 ± 57.8 (105)	11.5 ± 9.68 (103)	60.5 ± 49.8 (105)	10 ± 7.71 (99)	49 ± 41.5 (105)	10 ± 8.9 (103)	29 ± 26.7 (105)	3.1 ± 3.11 (91)	21 ± 20.4 (105)	3 ± 2.97 (90)	1460 ± 1300
Arthropoda	30 ± 29.8 (74)	69.5 ± 81.7 (70)	26.5 ± 20 (12)	54 ± 72.6 (35)	12.7 ± 17.3 (38)	5 ± 4.45 (11)	16 ± 13.3 (11)	3.88 ± 4.63 (8)	14 ± 13.6 (11)	4.23 ± 4.88 (7)	7 ± 6.97 (11)	1.8 ± 1.47 (7)	5 ± 6.89 (38)	1.77 ± 1.42 (7)	251 ± 279
Cnidaria	13 ± 11.9 (78)	16.4 ± 10.2 (78)	2.85 ± 2.22 (68)	10.6 ± 8.01 (78)	2.54 ± 1.81 (78)	1.16 ± 1.25 (57)	4 ± 1.85 (75)	0.56 ± 0.29 (66)	3.4 ± 2.37 (75)	0.958 ± 0.587 (68)	2.55 ± 2.29 (78)	0.411 ± 0.369 (66)	2.67 ± 2.58 (78)	0.4 ± 0.393 (66)	61.5 ± 46.1
Fish	15.1 ± 20.9 (11)	24 ± 33.2 (11)	7.57 ± 10.6 (11)	7.3 ± 9.41 (11)	3.16 ± 4.2 (10)	0.47 ± 0.482 (6)	1.32 ± 0.845 (9)	1 ± 1.36 (7)	2.22 ± 2.56 (11)	0.512 ± 0.59 (6)	0.64 ± 0.786 (9)	0.186 ± 0.231 (6)	2.18 ± 2.97 (9)	0.05 ± 0.0445 (5)	65.7 ± 88.2
Phytoplankton	4.02 ± 3.84 (9)	5.74 ± 4.14 (9)	0.723 ± 0.5 (9)	3.18 ± 2.25 (9)	0.775 ± 0.559 (9)	0.178 ± 0.135 (9)	0.794 ± 0.58 (9)	0.079 ± 0.04 (7)	0.588 ± 0.439 (9)	0.103 ± 0.0786 (9)	0.242 ± 0.153 (8)	0.025 ± 0.0163 (7)	0.223 ± 0.172 (9)	0.021 ± 0.0148 (7)	16.7 ± 12.9
Zooplankton	29.4 ± 43.1 (69)	42.2 ± 61.8 (69)	5.39 ± 7.91 (69)	19.5 ± 28.6 (69)	3.27 ± 4.77 (66)	0.398 ± 0.578 (60)	3.09 ± 4.49 (66)	0.347 ± 0.502 (69)	2.05 ± 2.97 (69)	0.391 ± 0.568 (69)	1 ± 1.45 (69)	0.143 ± 0.208 (66)	0.8 ± 1.16 (69)	0.129 ± 0.189 (68)	108 ± 158

REEs concentrations in aquatic environments (median ± MAD; $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for water) and number of data (n)

III.3.4.2.2. REE concentrations in aquatic organisms

The contamination of aquatic ecosystems through anthropogenic releases of REEs is at the forefront of scientific investigations surrounding the study of REE bioaccumulation. The challenges which face the emerging contaminants require to understand the natural levels of REE concentrations in the ecosystems, particularly in aquatic organisms. Reference levels of REE concentrations are essential tools for identifying and quantifying the exposure levels of ecosystems to these emerging contaminants. While knowledge regarding the geochemical behavior of REEs has long been available (e.g. Lawrence and Kamber, 2006; Migaszewski and Gałuszka, 2015 and references therein), information concerning their concentration in organisms is still fragmented (e.g. Neira et al., 2022; Piarulli et al., 2021; Rétif et al., 2023). Based on this compilation of studies, we focused on data regarding whole organisms in uncontaminated environments to establish reference levels of REE concentrations.

For freshwater ecosystems, only a few articles provide concentration data on whole organisms ($n \geq 5$) in uncontaminated environments. An assessment of concentration levels can be proposed for only 5 phyla (**Table 1**): phytoplankton, zooplankton, mollusks, tracheophytes, and fishes. For marine ecosystems, reference concentration levels can be defined for 11 phyla (**Table 1**): tunicates, ochrophytes, chlorophytes, sponges, rhodophytes, mollusks, arthropods, zooplankton, cnidarians, fishes, and phytoplankton. Only the data concerning cnidarians (i.e. hard corals in the database) are not whole-organism data but rather concentrations for their calcium skeletons. Using MAD (Median Absolute Deviation), significant dispersions can be observed among the different phyla (**Table 1**). The complete distribution of available concentration data for whole organisms has been studied for each REE (**Supplementary Fig. A.2**), including the three selected REEs (La, Gd, Yb; **Figure 4**). These distributions have been defined for marine organisms (**Figure 4A**) and freshwater organisms (**Figure 4B**) and highlight several key findings.

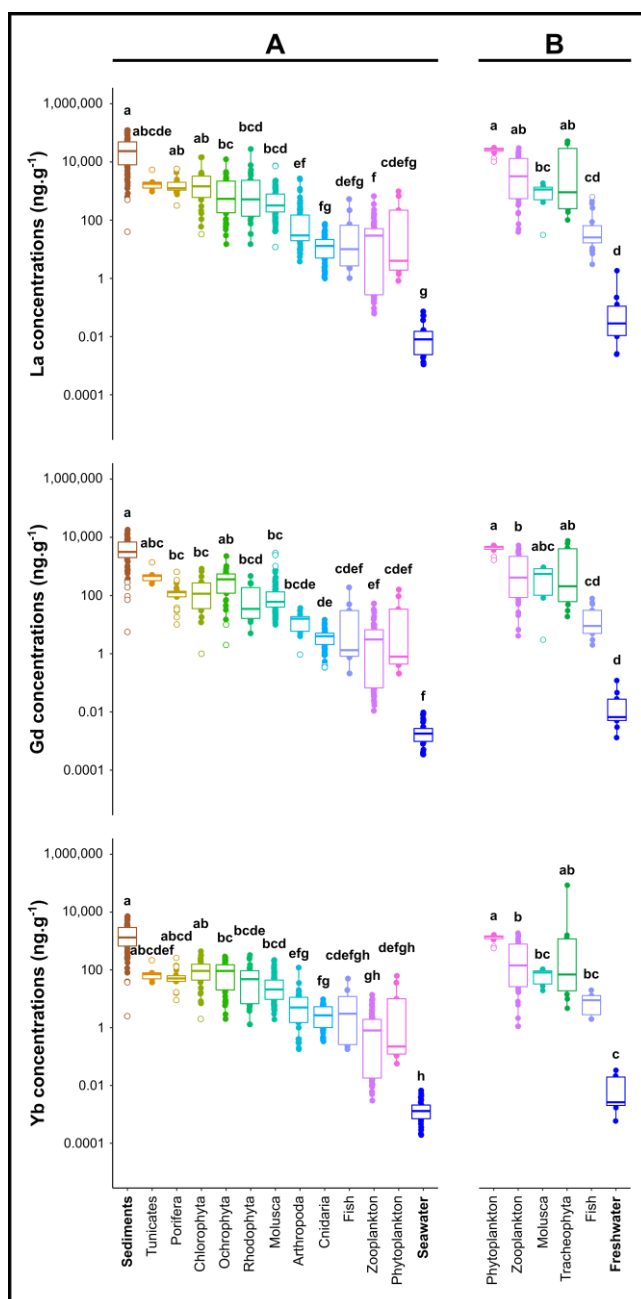


Figure 4: Concentrations of La, Gd, and Yb (ng.g^{-1} ; $\mu\text{g.L}^{-1}$ for water) in abiotic and biotic compartments of marine ecosystems (A) and freshwater ecosystems (B) according to organism phylum. Non-parametric Kruskal-Wallis test ($\alpha = 0.05$), Dunn's post-hoc test ($\alpha = 0.05$), and Bonferroni correction were applied. Outliers are represented by empty circles. The distribution of all REEs is available in [Supplementary Fig. A.2](#).

In this study, four phyla are common to both freshwater and marine ecosystems. Regardless of the phylum, REE concentrations are higher in freshwater organisms, particularly in planktonic species (i.e. phytoplankton, zooplankton). This supports the natural variations in concentrations observed between freshwater, which is more concentrated in REEs, and seawater, which is less concentrated (e.g. [Elderfield et al., 1990](#); [Lawrence and Kamber, 2006](#); [Sholkovitz, 1995](#)). Moreover, the differences in concentration between freshwater and marine organisms can be related to changes in the speciation and bearing-phases of REEs between both ecosystems ([Smrzka et al., 2019](#) and references

therein). It appears that planktonic species are particularly influenced by these differences, suggesting a significant influence of environmental concentrations on REE concentrations in organisms. Previous studies highlighted that concentrations of REEs in the form of free ions (REE^{3+}) are good predictors of concentrations measured in plankton (MacMillan et al., 2019; Strady et al., 2015). Changes in speciation at the continent-ocean interface can partly explain the significant differences observed between freshwater and marine ecosystems for phytoplankton and zooplankton. Similar observations have also been made by Dang et al. (2023), Marginson et al. (2023) and Lobus et al. (2019).

In freshwater ecosystems (Figure 4B; Supplementary Fig. A.2), phytoplankton consistently has the highest REE concentrations, followed by zooplankton. In contrast, fishes exhibit concentration levels that are not significantly different ($p\text{-value} > 0.05$) from the surrounding water, regardless of the REE. Thus, there is a factor of 1000 separating the highest levels (i.e. phytoplankton) from the lowest REE concentration levels (i.e. fish). On the other hand, mollusks and tracheophytes have intermediate concentrations between zooplankton and fishes. These phyla are distributed in the following decreasing order: phytoplankton > zooplankton > mollusks > tracheophytes > fishes > freshwater. It is important to note that only one study reported REE concentrations in phytoplankton (Dang et al., 2023) and fish (whole organisms; Mayfield and Fairbrother, 2015), and only two studies exist for tracheophytes (Cowgill, 1973; Zocher et al., 2022). Therefore, understanding the distribution of REE concentrations in freshwater ecosystems remains complex. Due to the limited information available for freshwater ecosystems, the subsequent focus of this study will be on marine ecosystems.

In marine ecosystems, there is a factor of 600 separating the highest levels (i.e. tunicates) from the lowest REE concentration levels (i.e. phytoplankton). Within these ecosystems, three groups of phyla can be identified between both abiotic compartments (Figure 4A; Supplementary Fig. A.2): i) a group of phyla for which the concentrations of at least one REE are not different from those in sediments (i.e. tunicates, sponges, ochrophytes, chlorophytes); ii) a group of phyla where the concentrations of all 14 REEs are significantly different from sediment and seawater concentrations (i.e. rhodophytes, mollusks); and iii) a group of phyla for which the concentrations of at least one REE are not different from seawater concentrations (i.e. arthropods, cnidarians, zooplankton, fish, phytoplankton). This large-scale phylum-based approach seems to reflect the combined influences of habitat and trophic position on observed concentrations.

III.3.4.2.3. Influences of habitat and trophic position

The potential impact of anthropogenic REEs on aquatic ecosystems requires a better understanding of the REE dynamics within food webs and the factors controlling these dynamics.

Direct and trophic transfer pathways, along with detoxification capacities, determine the concentration levels of organisms for both TMEs and REEs. These transfer pathways are heavily influenced by the bioavailability of REEs in the environment and in the food sources of aquatic organisms.

In marine ecosystems ([Figure 4A](#); [Supplementary Fig. A.2](#)), regardless of the studied REE, all organisms exhibit REE concentration levels that are comprised between the two abiotic compartments (sediments > organisms > water). Furthermore, the partition coefficient ($K_d = 3,300,000 \text{ L.kg}^{-1}$) that separates the concentrations of the two abiotic compartments can have a significant effect on the observed concentration levels, depending on whether the organism is associated with one or the other compartment (e.g. benthic or pelagic species). Three groups of phyla have been observed, suggesting influences from habitat (i.e. living environment) and/or trophic position (i.e. food sources) of the species. The first group (i.e. tunicates, sponges, ochrophytes, chlorophytes), which is close to the concentrations in the sediment, is exclusively composed of benthic species that are fixed to the substrate and have a low trophic level. In contrast, the third group consists of pelagic species (e.g. phytoplankton, zooplankton) and/or species at higher trophic levels (e.g. fishes). Only the cnidarians seem to deviate from this trend as the available data correspond to the low REE concentrations in their calcium carbonate skeletons.

The influence of habitat can be demonstrated in marine organisms ([Figure 5A](#); [Supplementary Fig. A.3](#)), where REE concentrations can be ranked as follows: sediments > benthic species > pelagic species > seawater. Therefore, benthic organisms have significantly higher REE concentration levels ($p\text{-value} < 0.05$) compared to pelagic organisms. In contrast, pelagic organisms exhibit REE concentrations that are similar to those in the water column. These observations are consistent with previous studies (e.g. [MacMillan et al., 2017](#); [Rétif et al., 2024b](#); [X.-N. Wang et al., 2022](#); [Yang et al., 2016](#)) conducted in aquatic environments but at smaller spatial scales. These results demonstrate that the habitat of marine organisms appears to have a major influence on REE concentrations at the global scale.

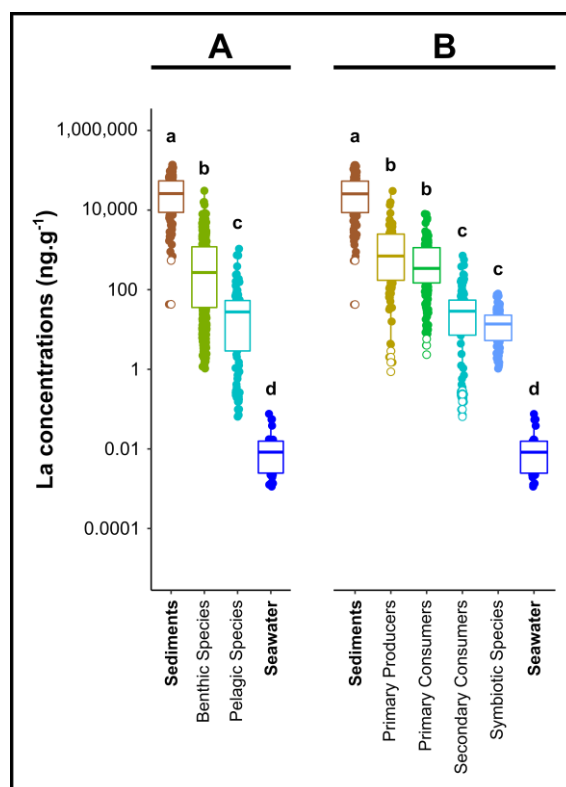


Figure 5: Concentrations of La (ng.g⁻¹; µg.L⁻¹ for water) in abiotic and biotic compartments of marine ecosystems according to: **A)** habitat (i.e. benthic species, pelagic species); and **B)** trophic position (i.e. primary producers, primary and secondary consumers, symbiotic species). Non-parametric Kruskal-Wallis test ($\alpha = 0.05$), Dunn's post-hoc test ($\alpha = 0.05$), and Bonferroni correction were applied. Outliers are represented by empty circles. The distribution of all REEs is available in [Supplementary Fig. A.3](#)

If we considered the REE concentrations based on the trophic positions of marine organisms ([Figure 5B](#); [Supplementary Fig. A.3](#)), the following ranking can be observed: primary producers = primary consumers > secondary consumers = symbiotic species. Organisms at lower trophic levels has the highest REE concentration levels. These levels decrease with increasing trophic position of the organisms, indicating a trophic dilution of REE concentrations. The trophic position appears to be a controlling factor for the REE concentrations in marine organisms. These observations are consistent with previous regional studies on freshwater ([Amyot et al., 2017](#); [Weltje et al., 2002](#)) and marine ([MacMillan et al., 2017](#); [Squadrone et al., 2019b](#); [Z. Wang et al., 2019](#)) ecosystems. [Mayfield and Fairbrother \(2015\)](#) measured significantly higher concentrations of REEs in benthivorous fish compared to piscivorous fish. [Amyot et al. \(2017\)](#) demonstrated similar results with non-predatory benthic invertebrates with higher concentration levels than predatory benthic invertebrates. In the marine environment, [Battuello et al. \(2017\)](#) observed a decrease in concentration levels of La and Ce among herbivorous, omnivorous, and carnivorous zooplankton species. More recently, other authors were also able to demonstrate trophic dilution of REE concentrations along estuarine food webs ([Rétif et al., 2024b](#); [Santos et al., 2023](#)). In conclusion, the collective observations highlighted that the REE concentration levels in aquatic organisms are strongly influenced by their

habitat and position within food webs. Globally, there is a trophic dilution of natural REE concentrations and an absence of biomagnification along food webs. These large scale observations provide insights into the dynamics of REEs within food webs and contribute to an overall understanding of global biogeochemical cycles of REEs.

III.3.5. Research perspectives

Several significant findings have emerged from this study and highlighted a number of gaps in our understanding of REE concentrations in aquatic organisms. Differences in data availability among REEs (i.e. lack of data for HREEs), geographic regions (e.g. Indian Ocean, Central Europe, Africa), and taxonomic groups have resulted in imbalances in the database used in this study. These observations provide insights into research strategies that should be prioritized in the coming years.

From a spatial perspective, it has been observed that certain geographic areas are under-represented at a global scale. Conversely, regions such as the coasts of the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea appear to be well-documented. However, when considering the environments studied, it is evident that critical zones between land and ocean (e.g. estuaries, deltas, lagoons, mangroves) remain poorly studied. These areas are known for their biodiversity and the numerous ecosystem services they provide (e.g. Barbier et al., 2011; Ligorini et al., 2023; Twilley et al., 2017). These ecosystems are sensitive, characterized by fragile balances, and under significant anthropogenic pressures (e.g. García-Pintado et al., 2007; Teichert et al., 2018; Zucchetto et al., 2021), including REE inputs (e.g. Bosco-Santos et al., 2017; Brito et al., 2018; Elbaz-Poulichet et al., 2002; Pereto et al., 2023). Therefore, further studies require to characterize the REE concentrations in organisms within these vulnerable ecosystems. The establishment of observation networks, encompassing both abiotic compartments (e.g. water, suspended matter, sediments) and aquatic organisms, appears to be an appropriate solution for this purpose (Briant et al., 2021; Ma et al., 2019; Pereto et al., 2023).

At a global scale, while the mollusks are well-represented (i.e. 43 % of the database), key phyla in ecosystems such as annelids, echinoderms, bryophytes, and phytoplankton are poorly represented. These gaps are particularly pronounced in freshwater ecosystems. For example, the limited available data for arthropods hinders the assessment of reference concentration levels for this phylum. Furthermore, certain groups of species, such as phytobenthos, are completely absent, despite their major ecological role in freshwater ecosystems. These ecosystems are directly influenced by natural inputs related to the mechanical erosion and the leaching of geological outcrops in the watersheds and are therefore subject to greater geographical variability driven by natural geochemical background (e.g. Gaillardet et al., 2003; Sholkovitz, 1995; Viers et al., 2009). Additionally, these environments receive increasing inputs of anthropogenic REEs (e.g. Kulaksız and Bau, 2013; Lerat-

Hardy et al., 2019). It is therefore necessary to characterize the abiotic compartments when studying REE concentrations in aquatic organisms. Furthermore, it is crucial to deepen our knowledge of the natural concentrations in under-represented phyla to better understand the dynamics of REEs. This study aims at providing a database that can serve as a support for the scientific communities to fill these gaps. These new insights will ultimately allow for the identification and characterization of the disturbances caused by anthropogenic REEs, while considering the natural geochemical background in these environments.

Due to the emergence of environmental contamination by REEs in recent years, studies demonstrating bioaccumulation of anthropogenic REEs are increasingly appearing in the literature but remain under-documented. While several studies have shown the presence of REE contamination in aquatic organisms, only a few phyla are concerned, primarily bivalve mollusks (e.g. Akagi and Edanami, 2017; Barrat et al., 2022; Bonnail et al., 2017; Le Goff et al., 2019; Merschel and Bau, 2015; Pereto et al., 2020). However, a few studies highlighted contamination cases in chlorophytes (Gaudry et al., 2007), arthropods (Bosco-Santos et al., 2017), and fishes (X.-N. Wang et al., 2022). Thus, current knowledge on the dynamics of anthropogenic REEs is still fragmented and does not allow for the assessment of the transfer of these contaminants within food webs. The available knowledge on inter-organ transfers of these contaminants is also incomplete. It is therefore essential to address these gaps in order to develop this knowledge further and better characterize the dynamics of these emerging contaminants, and possibly predict their future evolutions.

Finally, the combined influences of habitat and trophic position of organisms appear to be major factors controlling the concentration of REEs. However, it remains challenging to decipher the effects of habitat from those of trophic position. In geochemistry, the study of REEs, particularly their behavior, is predominantly based on the analysis of normalized patterns (Rétif et al., 2023 and references therein). These patterns are obtained by dividing the REE concentrations of the sample by those of a geochemical reference material such as PAAS (Post-Archean Australian Shale; Nance and Taylor, 1976; Pourmand et al., 2012), NASC (North American Shale Composite; McLennan, 1989), or Chondrite (Anders and Grevesse, 1989; Barrat et al., 2012). The study of these patterns and their characteristics (i.e. fractionations) allows for an understanding of environmental processes and visual identification of anthropogenic REEs (i.e. distinguishing natural and anthropogenic contributions). Many studies reported normalized patterns to identify REE fractionations and understand the dynamics of these elements (e.g. Akagi and Edanami, 2017; Figueiredo et al., 2022a; Merschel and Bau, 2015; Zocher et al., 2022). For example, the combined study of patterns from water (Rhine River, Germany) and shells (bivalve mollusk *Corbicula fluminea*) allowed to highlight the transfer of anthropogenic La and Sm from water to shells and the absence of transfer of anthropogenic Gd of

medical origin present in the water (Merschel and Bau, 2015). Other studies linked the signatures of natural REEs observed in the watershed or at specific stations with those observed in aquatic organisms (e.g. Pastorino et al., 2020; X.-N. Wang et al., 2022; Weltje et al., 2002). The use of normalized patterns as fingerprints appears to be a relevant approach to attempt to separate the influences of habitat and trophic position. These research perspectives require the use of suitable normalizing reference materials for studying REE bioaccumulation. However, currently, no biological normalizing reference materials exists (Rétif et al., 2023). Furthermore, the use of local normalizing materials to study normalized patterns of aquatic organisms (i.e. water, sediment, prey of the studied organisms) can prove to be promising perspectives for studying the transfers of REEs at the interface between the environment and organisms and within trophic food webs.

The originality of this compilation of studies is to provide, for the first time, a global approach to the currently available data and establish ranges of REE concentrations in aquatic organisms. These concentration ranges can then serve as reference levels for the natural REE concentrations on a large scale. These references can support the scientific community in better contextualizing their work on a global scale and enable the characterization of potential disturbances caused by anthropogenic REEs. Nevertheless, it is important to emphasize that this study is a first step towards a global understanding of the distribution of REEs in aquatic organisms. It is for these reasons that the database used is accessible to the scientific community, so that it can be reused, supplemented and reinterpreted through new issues by recent literature published since February 2023 (e.g. Marginson et al., 2023; Pastorino et al., 2024; Rétif et al., 2024b; Santos et al., 2023).

IV. Influences combinées du régime trophique et de l'habitat

Les précédentes parties de ce chapitre ont pu montrer les influences combinées de la position trophique et du mode de vie des espèces sur les niveaux de concentrations en REEs des organismes aquatiques. Ces observations, confirmées à l'échelle globale via l'**Etude 2.A**, nous renseignent alors sur l'écodynamique des REEs naturelles et leurs cycles biogéochimiques globaux. Néanmoins, la dissociation de ces influences reste une question cruciale pour comprendre précisément la dynamique des REEs, naturelles comme anthropiques. Il apparaît alors pertinent de s'intéresser aux informations actuellement disponibles dans la littérature sur ce sujet.

IV.1. Intérêt des spectres normalisés et de leurs descripteurs

Jusqu'à présent ce chapitre s'est focalisé sur les concentrations ou sur les sommes de concentrations en REEs. Néanmoins, comme cela a pu être abordé précédemment, les informations disponibles via l'analyse des 14 REEs stables sont nombreuses et prennent leur entièreté lorsque l'on s'intéresse aux spectres normalisés et à leurs caractéristiques (i.e. formes, anomalies). Dans la littérature, de nombreux auteurs se sont intéressés aux spectres en REEs chez les organismes aquatiques (e.g. Akagi et al., 2004 ; Akagi and Edanami, 2017 ; Santos et al., 2023 ; Sena et al., 2022). Bien que les concentrations en REEs suivent la loi d'Oddo-Harkins dans les matrices biologiques, ces auteurs ont pu mettre en lumière qu'il existe une multitude de spectres en REEs différents chez les organismes aquatiques (Figure 5).

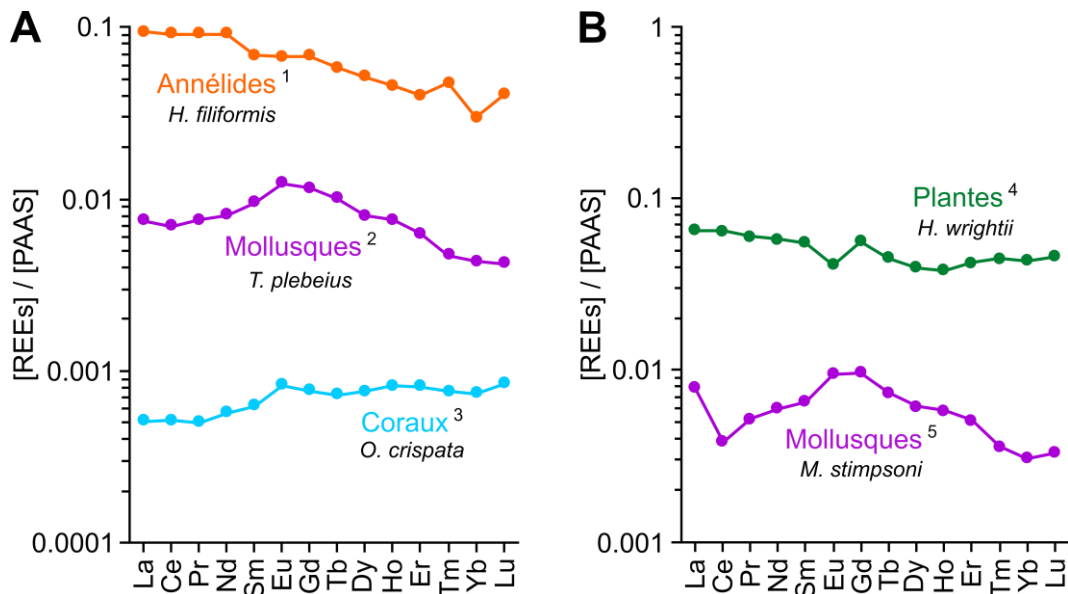


Figure 5 : Spectres en REEs normalisées au PAAS (données de Pourmand et al., 2012) et montrant : A) un enrichissement en LREEs (Annélide ; *Heteromastus filiformis*), un enrichissement en MREEs (Mollusques ; *Tagelus plebeius*) ou un enrichissement en HREEs (Coraux ; *Oulastrea crispata*); et B) une anomalie négative en Eu (Plante marine ; *Halodule wrightii*) ou des anomalies, positive en La et négative en Ce (Mollusques ; *Mercenaria stimpsoni*).¹ Rétif et al. (2024b); ² Santos et al. (2023); ³ Akagi et al. (2004); ⁴ Sena et al. (2022); ⁵ Akagi and Edanami (2017).

Caractéristiques des spectres en REEs : Les spectres en REEs obtenus chez les organismes aquatiques peuvent montrer différents types d'enrichissements : en LREEs, MREEs ou en HREEs (**Figure 5A**). Ces spectres sont parfois nommés « particulate-like », « hat-shaped » ou « inverse V-shaped » et « seawater-like », respectivement (e.g. [Akagi and Edanami, 2017](#) ; [Dang et al., 2023](#)). Des anomalies naturelles en Ce ou Eu peuvent être également observées en raison des changements de degrés d'oxydation de ces éléments (i.e. Ce^{4+} , Eu^{2+} ; **Figure 5B**). **La quantification de ces caractéristiques, via les calculs de ratios de REEs et d'anomalies en REEs, sert alors de descripteurs des spectres.** Ces descripteurs apportent des informations sur les voies de transferts des REEs et sur les caractéristiques environnementales, biologiques ou écologiques influençant ces spectres. Des études ont notamment examiné l'influence du milieu ou de l'alimentation sur les caractéristiques des spectres obtenus chez les organismes.

Etudes de cas sur les sources de REEs et transfert trophique : Les études sur le transfert trophique des REEs (cf. [Chapitre 2 ; partie II](#)) se basent principalement sur des proxys de la position trophique des espèces (e.g. mode d'alimentation, niveau trophique ; analyses isotopiques du carbone et de l'azote). Cependant, peu d'études se sont penchées sur les transferts spécifiques par voie trophique (e.g. [Akagi and Edanami, 2017](#) ; [Bosco-Santos et al., 2017](#) ; [Squadrone et al., 2019a](#)).

- [Squadrone et al. \(2019a\)](#) ont montré que les spectres en REEs des plumes du pingouin *Spheniscus humboldti* étaient identiques à ceux des poissons dont il se nourrit, suggérant que l'alimentation est une source majeure de REEs chez cette espèce.
- [Akagi and Edanami \(2017\)](#) ont étudié les sources de REEs responsables des spectres obtenus chez le bivalve marin benthique *Ruditapes philippinarum* (**Figure 6A**). En utilisant des extractions partielles, ils ont montré que les spectres obtenus dans les coquilles de *R. philippinarum* étaient semblables à ceux obtenus pour la fraction HF des MES (i.e. fraction extractible par digestion à l'acide fluorhydrique) tandis que les spectres du corps mou avaient une signature similaire à la fraction AAC des sédiments (i.e. fraction extractible par digestion à l'acide acétique). Ces auteurs ont ainsi proposé que la fraction particulaire était la source majeure de REEs chez cette espèce benthique (i.e. entrée de REEs via la voie trophique) et non la respiration.
- [Bosco-Santos et al. \(2017\)](#) ont comparé les spectres en REEs des sédiments d'une mangrove brésilienne à ceux du crabe *Ucides cordatus* vivant dans cette mangrove. Cette espèce s'alimente exclusivement à la surface des sédiments (e.g. feuilles de mangrove, déchets végétaux) et ingère également des particules sédimentaires. En utilisant des ratios MREE/LREE et HREE/MREE, ils ont montré que les fractionnements en REEs dans les muscles

du crabe étaient fortement corrélés aux fractionnements du sédiment de surface, confortant l'hypothèse que la voie trophique explique majoritairement les concentrations en REEs observées dans les muscles.

Ces études mettent en lumière l'importance du régime trophique comme source de REEs chez certaines espèces aquatiques. En intégrant ces observations, il est possible de mieux comprendre les mécanismes de bioaccumulation des REEs et d'affiner les stratégies de biosurveillance dans les écosystèmes aquatiques.

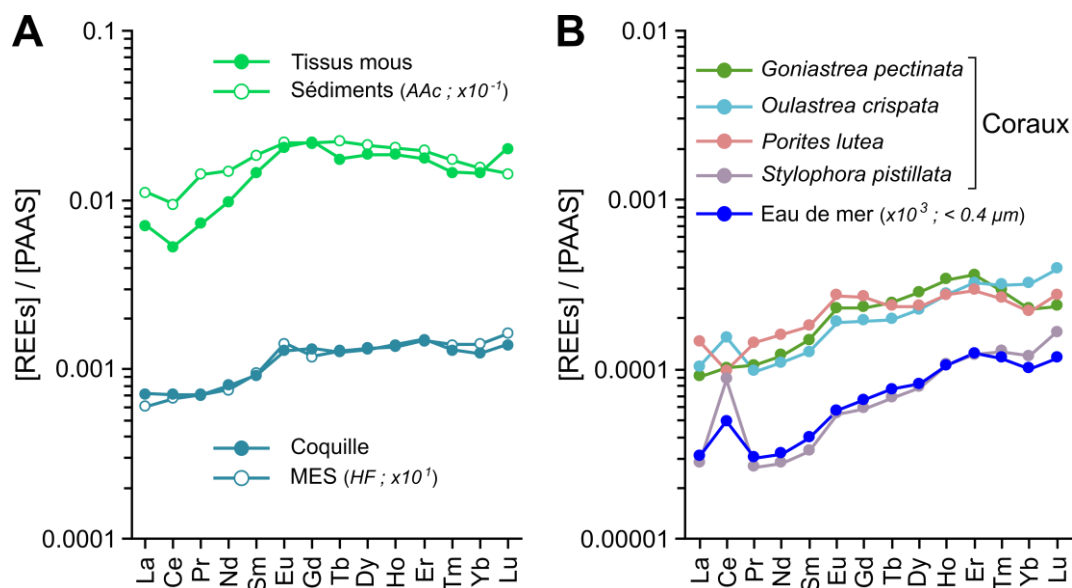


Figure 6 : Spectres en REEs normalisées au PAAS (données de Pourmand et al., 2012) : **A)** chez le mollusque bivalve *Ruditapes philippinarum* (tissus mous et coquille) comparé aux extractions partielles des MES (extraction acide fluorhydrique) et des sédiments (extraction acide acétique ; Akagi and Edanami, 2017 ; site K) ; **B)** chez différentes espèces de coraux durs comparé à l'eau de mer environnante (Akagi et al., 2004 ; site Sesoko).

Transferts directs depuis la colonne d'eau : Bosco-Santos et al. (2017) ont observé que les fractionnements en REEs dans la carapace des individus de *U. cordatus* étaient corrélés à ceux présents dans la colonne d'eau, suggérant une incorporation directe des REEs de l'eau dans la carapace. D'autres études ont pu montrer des liens directs entre les spectres en REEs des eaux et ceux d'organismes aquatiques (e.g. Blinova et al., 2021 ; Strady et al., 2015 ; Wyndham et al., 2004). C'est notamment le cas des squelettes calcaires de coraux durs dont les concentrations en REEs sont aujourd'hui considérées comme d'excellents proxys des concentrations et de la spéciation dans la colonne d'eau (e.g. Akagi et al., 2004 ; Leonard et al., 2019 ; Sholkovitz and Shen, 1995 ; Wyndham et al., 2004). Les spectres des squelettes calcaires des coraux et ceux de l'eau de mer (Figure 6B) sont similaires du fait de l'incorporation des REEs sous forme de complexes dissous lors de la formation du squelette.

Les REEs présentes dans l'eau jouent également un rôle crucial dans leur incorporation directe par les végétaux aquatiques. Des études ont pu mettre en évidence les transferts directs de REEs depuis le milieu (e.g. eaux de surface, eau porale du sédiment) vers les végétaux aquatiques (e.g. [Blinova et al., 2021](#) ; [Brito et al., 2020](#) ; [Sena et al., 2022](#)). De même, des travaux sur le phytoplancton et le zooplancton ont révélé que les REEs sous la forme ion libre (REE^{3+}) constituent une source majeure chez ces organismes (e.g. [Dang et al., 2023](#) ; [MacMillan et al., 2019](#) ; [Strady et al., 2015](#)). Ces observations soulignent l'importance des REEs dissoutes dans les eaux comme source chez diverses espèces aquatiques.

Approches de normalisation alternatives : Certains auteurs ont exploré des méthodes de normalisation des concentrations en REEs basées non pas sur des normalisateurs géochimiques classiques, mais sur des concentrations présentes dans les matrices géochimiques ou biologiques locales, provenant des stations étudiées (e.g. [Akagi et al., 2004](#) ; [Akagi and Edanami, 2017](#) ; [Fallon et al., 2002](#) ; [Weltje et al., 2002](#)). Ces approches permettent l'interprétation de profils de BCF, de BAF ou de facteurs de bioamplification (BMF ; [organisme] / [ressource alimentaire]) ; ([Szynkowska et al., 2018](#)). Ces profils aident à identifier des variations de biodisponibilité des REEs les unes par rapport aux autres en fonction de leurs formes et des anomalies spécifiques, à l'image de l'analyse des spectres en REEs ([Figure 7](#)).

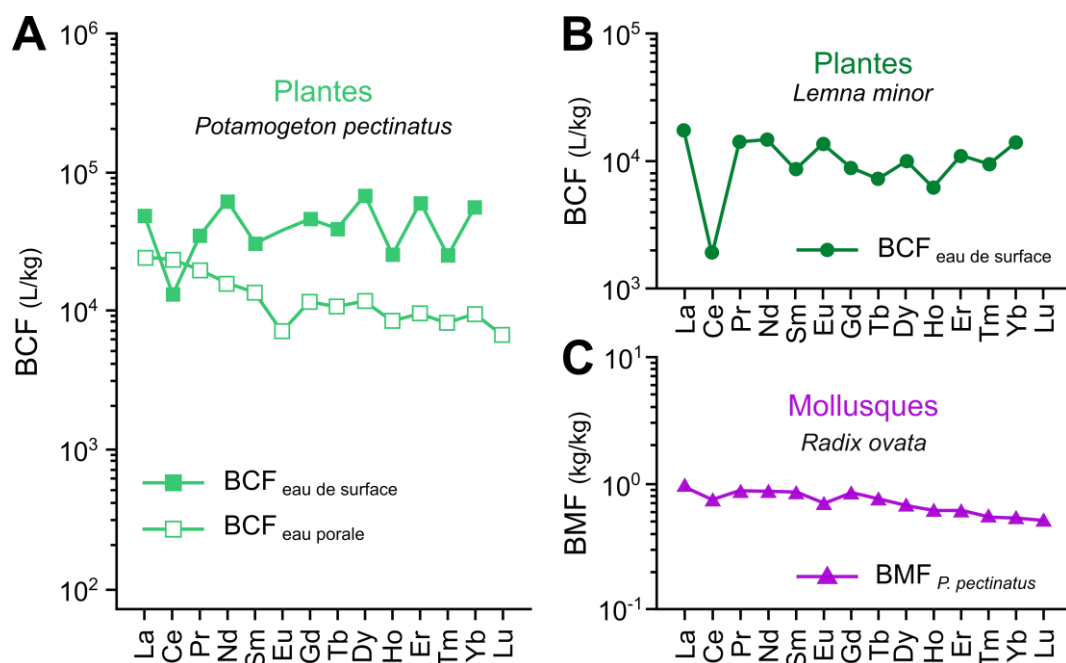


Figure 7 : Profils de BCF (L/kg) chez les plantes : **A**) *Potamogeton pectinatus* en fonction des eaux de surfaces et des eaux porales ; et **B**) *Lemna minor* en fonction des eaux de surfaces. Profil de BMF (kg/kg) chez le mollusque *Radix ovata* en fonction de *P. pectinatus*. Eaux filtrées à $0,45 \mu\text{m}$. Données issus de [Weltje et al. \(2002\)](#).

Weltje et al. (2002) ont notamment étudié la plante aquatique *Potamogeton pectinatus*, dont les sources en REEs peuvent pénétrer l'organisme via les parties supérieures (eaux de surfaces) et/ou via les racines (eaux porales du sédiment). Afin de distinguer les deux voies d'entrée, ces auteurs ont analysé les comportements particuliers de Ce et Eu et ont basé leur hypothèse sur le fait que les profils de BCF les plus lisses traduisent la voie d'entrée principale (Figure 7A). Ils ont conclu que l'assimilation des REEs chez cette espèce se fait préférentiellement par le transfert des REEs des eaux porales vers les racines tandis que l'assimilation par les feuilles est secondaire. Concernant la plante aquatique flottante *Lemna minor* (i.e. plante vivant à la surface de l'eau), Weltje et al. (2002) ont observé un profil de BCF relativement constant, à l'exception d'une forte anomalie négative en Ce (Figure 7B). Ils ont déduit que les eaux de surfaces en contact avec les individus semblent alors être la source majeure de REEs pour cette espèce. La forte anomalie négative en Ce est alors attribuée au comportement particulier de l'élément, passant de la forme Ce^{3+} à la forme Ce^{4+} associée aux particules et faiblement biodisponible. Weltje et al. (2002) ont également étudié les profils de concentrations en REEs, chez le mollusque gastéropode *Radix ovata*, normalisées par les concentrations chez *P. pectinatus* dont il se nourrit (Figure 7C). Le profil de BAF lisse ainsi obtenu suggère que la source principale de REEs chez cette espèce est son alimentation. Les faibles facteurs de bioamplification obtenus (entre 0.5 et 1) soutiennent l'absence de bioamplification des REEs naturelles.

Bien que ce type d'approche soit rare, les travaux de Weltje et al. (2002) soulignent l'importance de considérer à la fois les matrices géochimiques et biologiques pour comprendre la biodisponibilité des REEs chez les organismes aquatiques. Au sein d'un même groupe d'organismes (plantes, mollusques et poissons), les voies et l'intensité des transferts dépendent fortement de l'espèce (e.g. Mandal, 2019 ; Sena et al., 2022).

Dans ce contexte, **l'étude des spectres normalisés en REEs et de leurs descripteurs apparaît comme une solution pertinente pour différencier les sources de REEs provenant de l'alimentation de celles provenant du milieu de vie.** Les profils de BCF ou de BAF sur la série des REEs apportent des informations complémentaires essentielles pour comprendre la biodisponibilité de ces éléments chez les organismes aquatiques.

IV.2. Etude 2.B – Relationship between REE distributions and biological or ecological traits of marine benthic fauna: application of multivariate analyses

Pereto, C., Grémare, A., Gury, L., Bernard, G., Deflandre, B., Schäfer, J., Baudrimont, M., Coynel, A., en finalisation. Relationship between REE distributions and biological or ecological traits of marine benthic fauna: application of multivariate analyses

IV.2.1. Résumé

Cette **Etude 2.B** intitulée **Relationship between REE distributions and biological or ecological traits of marine benthic fauna: application of multivariate analyses** est en cours de finalisation et sera soumise prochainement. Intégrée au projet MAGMA, piloté par Antoine Grémare (EPOC), Thierry Burgeot et Aourel Mauffret (IFREMER), ces travaux de recherche découlent d'un travail initial, réalisé en 2022 par Lina GURY (Master 2) que j'ai co-encadrée. Cette étude pluridisciplinaire a été menée grâce à la collaboration de collègues aux expertises variées, combinant géochimie, écotoxicologie, biologie et écologie. Les figures et tables supplémentaires de cette étude sont disponibles dans l'[Annexe 2](#).

Les corps sédimentaires, tels que les vasières sous l'influence des grands fleuves, représentent des systèmes d'intérêt environnemental et socio-économique majeur ([Mengual et al., 2016](#)). Ces écosystèmes sont soumis au changement climatique et aux pressions anthropiques affectant les grands fleuves qui les alimentent ([Bonifácio et al., 2014](#) ; [Li et al., 2022](#) ; [Masselink et al., 2016](#)). Le devenir des REEs dans ces écosystèmes reste très peu étudié ; seule l'étude de [Labassa et al. \(2023\)](#) a étudié la distribution en REEs chez des individus de *Solea solea* pêchés dans la vasière Ouest-Gironde (VOG). Or, la VOG, influencée par les apports de l'estuaire de la Gironde, est touchée par des contaminations métalliques historiques (e.g. [Pouget et al., 2022](#)) et émergentes (e.g. [Abdou et al., 2016](#) ; [Gil-Díaz et al., 2018](#)), y compris en REEs (e.g. [Lerat-Hardy et al., 2019](#)). Il est donc crucial d'étudier les espèces peuplant cette vasière.

L'étude des REEs dans les matrices environnementales repose généralement sur l'analyse qualitative (i.e. visuelle) et quantitative (i.e. calculs de ratios et d'anomalies) des spectres normalisés en REEs. Cependant, cette approche subjective nécessite le développement d'approches plus objectives pour sélectionner les descripteurs les plus pertinents et non redondants (i.e. ratios, anomalies, somme des concentrations - \sum REE). Cette étude visait à : i) quantifier les concentrations en REEs chez des espèces

représentatives de la macrofaune benthique de la VOG ; ii) valider le meilleur jeu de descripteurs caractérisant les concentrations, la forme des spectres et leurs variabilités, à l'aide d'une approche multivariée quantitative ; et iii) lier les concentrations et les formes des spectres des organismes avec celles du milieu (i.e. eau, sédiment) et avec leurs traits écologiques et biologiques.

Une campagne océanographique réalisée sur la VOG (Deflandre et al., 2021) a permis d'échantillonner : l'eau de fond de la vasière (i.e. fraction dissoute ; $< 0.2 \mu\text{m}$), les sept premiers centimètres de sédiments (i.e. 7 couches distinctes) et sept espèces de la macrofaune benthique ($n = 5$; un poisson : *Arnoglossus laterna* ; deux mollusques : *Abra alba*, *Eledone cirrhosa* ; deux arthropodes : *Crangon crangon*, *Liocarcinus holsatus* ; deux échinodermes : *Ophiura ophiura*, *Echinocardium cordatum*). Les échantillons biologiques et particulaires ont été digérés à l'acide (HNO_3/HCl ; 2/1 v/v) et l'ensemble des échantillons abiotiques (i.e. eau de fond, sédiments) et biologiques a été analysé par TQ – ICP-MS (Lerat-Hardy et al., 2019). Les ΣREE et les concentrations normalisées au PAAS ont été calculées sur chaque échantillon. Trois ratios (i.e. Pr/Lu, Pr/Gd, Gd/Lu) et trois anomalies (i.e. La/La*, Ce/Ce*, Eu/Eu*) ont été calculés à l'aide de REEs ne montrant pas d'anomalie (Lawrence et al., 2006).

La ΣREE de la fraction dissoute de l'eau de fond était de 23.1 ng/L et la ΣREE moyenne ($\pm\text{SD}$; $n = 7$) des sédiments était de $131\ 000 \pm 20\ 100 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$, en accord avec les concentrations naturelles (e.g. Bayon et al., 2020 ; Neira et al., 2022 ; cf. Chapitre 2 ; Etude 2.A). Les spectres en REEs de l'eau de fond et des sédiments montraient des signatures typiques, indiquant une origine naturelle avec : i) pour le dissous, un spectre croissant des LREEs vers les HREEs, une anomalie positive en La et une légère anomalie négative en Ce (e.g. Byrne and Sholkovitz, 1996 ; Elderfield et al., 1990) ; et ii) pour les sédiments, des spectres croissants des LREEs vers les MREEs et décroissants de ces derniers vers les HREEs, en accord avec une différence de phases porteuses des REEs du fait de l'extraction partielle réalisée (i.e. absence de HF ; Leleyter et al., 1999 ; Marchandise et al., 2014 ; Tay et al., 2021). Le premier centimètre de sédiment montre également de nettes anomalies négatives en Eu pouvant être liées à une spéciation et une réactivité différente de Eu^{2+} par rapport aux autres REE^{3+} (Bolhar et al., 2004).

Les analyses de ΣREE de la faune ont révélé des différences interspécifiques significatives (*pairwise* PERMANOVAs). Quatre groupes ont été identifiés : *E. cordatum* ($46\ 400 \pm 8\ 100 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$) > *A. alba* ($4\ 730 \pm 923 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$) = *L. holsatus* ($4\ 450 \pm 1\ 320 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$) > *C. crangon* ($1\ 180 \pm 877 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$) = *O. ophiura* ($725 \pm 129 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$) = *E. cirrhosa* ($559 \pm 304 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$) > *A. laterna* ($152 \pm 43 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$). Une analyse multivariée de type DISTLM (*DIST*ance-based *Linear Model*, procédure BEST, critère AIC ; Anderson et al., 2008) a démontré que le jeu de six descripteurs de la forme des spectres (i.e. 3 ratios, 3 anomalies) expliquait

94,9% de la variance de la faune benthique. Ces six descripteurs, couplés à un descripteur des concentrations en REEs (i.e. \sum REE), ont été utilisés pour étudier les variabilités interspécifiques.

A l'aide d'une PCO (*Principal Coordinate Ordination* ; Distances euclidiennes) et de *pairwise* PERMANOVAs sur ces sept descripteurs, il a été possible de différencier cinq groupes d'espèces où seuls les individus de *A. laterna* sont distribués dans plusieurs groupes : *E. cordatum* ≠ *O. ophiura* ≠ *E. cirrhosa* ≠ *A. alba* ≠ *L. holsatus* et *C. crangon*.

Les différences inter-espèces de \sum REE sont expliquées par 3 facteurs principaux : i) une dilution trophique des REEs ; la présence de « squelettes » variés (i.e. endosquelette calcaire, exosquelette chitineux, coquille) et dont les concentrations en REEs peuvent être supérieures ou inférieures aux concentrations des tissus mous ; et iii) la prépondérance de ces squelettes sur le poids sec total des individus. Par exemple, les concentrations en REEs de la coquille ($2\ 200 \pm 240$ ng/g_{PS}) et du corps mou ($19\ 700 \pm 4\ 790$ ng/g_{PS}) du bivalve *A. alba* entraîne une dilution des concentrations totales de l'organisme entier ($4\ 730 \pm 923$ ng/g_{PS}) du fait de la prépondérance de la masse de la coquille sur le poids sec total.

Les spectres en REEs observés chez *A. alba* sont fortement enrichis en MREEs, en accord avec la littérature sur les mollusques bivalves (Akagi and Edanami, 2017 ; Briant et al., 2021 ; Santos et al., 2023). *Abra alba* est une espèce suspensivore ou déposivore, suivant la disponibilité en matières organiques dans la colonne d'eau (Bernard et al., 2016) et l'enrichissement en MREEs est généralement attribué à ces modes d'alimentations chez les bivalves. De plus, la signature de la matière organique sédimentaire est enrichie en MREEs, traduisant alors un transfert trophique des REEs chez *A. alba* pour expliquer les fractionnements observés.

Suivant le régime trophique des espèces, les plus faibles \sum REE sont observées chez deux carnivores purs (i.e. *A. laterna*, *E. cirrhosa* ; Paulo-Martins et al., 2011 ; Regueira et al., 2017) tandis que les plus élevées se trouvent chez deux microphages purs (i.e. *E. cordatum* ; *A. alba* ; De Ridder and Saucède, 2020 ; Rosenberg, 1993). Chez les deux carnivores, l'absence de squelette prépondérant exclu la possibilité d'expliquer les faibles concentrations observées tandis que la présence de tissus minéralisés prépondérants chez les microphages (i.e. oursin, bivalve) n'explique pas les très fortes concentrations observées. Les \sum REE de ces quatre espèces s'expliquent donc par la position trophique des individus et la dilution trophique des REEs. De plus, chez l'oursin *E. cordatum*, la forme des spectres individuels est semblable à celle des sédiments profonds (i.e. couche 5-7 cm). Or, cette espèce vit enfouie dans le sédiment entre 2 et 20 cm de profondeur et se nourrit de la matière organique présente en ingérant le sédiment profond (De Ridder and Saucède, 2020). Les

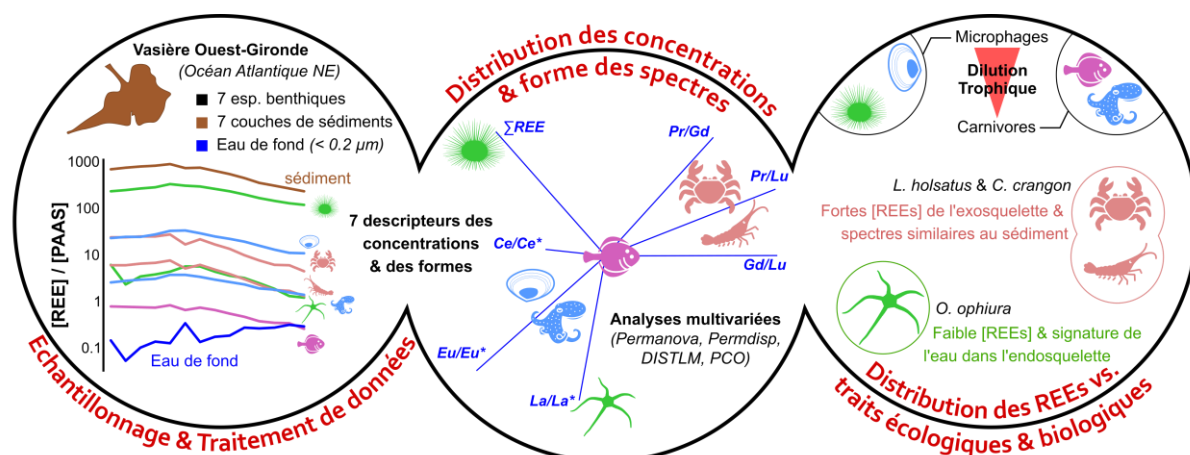
concentrations et les fractionnement observés chez *E. cordatum* sont ainsi en accord avec ses traits biologiques et écologiques.

Les deux arthropodes *C. crangon* et *L. holsatus*, vivant à la surface du sédiment et pouvant être considérés comme des carnivores purs sur la VOG (e.g. Campos and Van Der Veer, 2008 ; Choy, 1986 ; Le Loc'h et al., 2008) présentent des Σ REE plus élevées que les autres carnivores purs. Cela peut s'expliquer par leur alimentation composée de proies de petite taille et de faible niveau trophique (i.e. meiofaune, larves de bivalves et de crustacés) par rapport à *A. laterna* ou *E. cirrhosa*. De plus, ces deux espèces montrent des spectres en REEs semblables à ceux des sédiments de surface. La chitine qui compose l'exosquelette des arthropodes est connue pour être un excellent biosorbant des métaux, y compris des REEs (e.g. Bosco-Santos et al., 2017 ; Keteles and Fleeger, 2001 ; Vijayaraghavan and Balasubramanian, 2010). Il est alors possible que la composition en REEs de l'exosquelette reflète la composition du sédiment local.

L'ophiure (*O. ophiura*) montre parmi les plus faibles Σ REE malgré son régime omnivore (e.g. Feder, 1981 ; Sköld and Rosenberg, 1996). Cependant, *O. ophiura* a été analysée pour son organisme entier, incluant un endosquelette calcaire massif pouvant amplement diluer les concentrations totales en REEs. Cette hypothèse est soutenue par la faible variabilité intra-spécifique observée chez *O. ophiura* et qui est en accord avec celle observée pour la coquille calcaire de *A. alba*. De plus, de fortes anomalies, positive en La et négative en Ce, sont observées sur les spectres de l'ophiure. Ces anomalies typiques de la fraction dissoute et observées dans l'eau de fond, traduisent un transfert de REEs de la fraction dissoute vers l'endosquelette calcaire de *O. ophiura*, comme observé pour les squelettes calcaires des coraux durs (e.g. Leonard et al., 2019 ; Sholkovitz and Shen, 1995).

En conclusion, cette étude démontre que l'analyse multivariée et quantitative proposée, couplée à la définition de sept descripteurs pertinents et non redondants, est une approche robuste pour expliquer les variabilités intra- et inter-spécifiques des REEs, et souligne l'importance de considérer les traits écologiques et biologiques des espèces pour comprendre les concentrations et les fractionnements observés.

Résumé graphique de l'étude



IV.2.2. Introduction

The benthic components of River-dominated Ocean Margins (RiOMars) systems are sedimentary bodies under the influence of particle inputs supplied by large rivers. Their sediments are finer and organically enriched as compared to surrounding ones (Lamarque et al., 2021). RiOMar benthic components are therefore of ecological (i.e. hatchery and nursery) and socio-economic (i.e. fisheries) importance (Mengual et al., 2016). The spatiotemporal structuration of RiOMar benthic components is largely relying on a balance between organic enrichment and the instability caused by major particle inputs and/or hydrodynamic events (Bonifácio et al., 2014; Lamarque et al., 2022, 2021; Rhoads et al., 1985). These components are thus potentially subject to climatic changes currently affecting: (i) average river flows including the frequency and the intensity of extreme floods or conversely low flow periods (Bonifácio et al., 2014), and (ii) the frequency and intensity of extreme storms (Masselink et al., 2016). They also integrate numerous anthropogenic pressures applying all along the land-sea continuum including increasing contaminant riverine inputs resulting from industrialization, intensive agriculture and growing urbanization (Li et al., 2022 and references therein).

Due to their unique physical and chemical properties, Rare Earth Elements (REEs) are key elements for the development of new technologies (e.g. renewable energy, high-technology equipment, medical treatment; Balaram, 2019). Their extraction together with their release into aquatic environments have therefore been increasing during the last two decades (e.g. Hatje et al., 2016; Kulaksız and Bau, 2013; Olmez et al., 1991). Consequently, anthropogenic REEs are now designated as emerging contaminants (e.g. Gwenzi et al., 2018; Rogowska et al., 2018) and some aquatic ecosystems such as urban rivers, estuaries and coastal ecosystems are currently under severe REE anthropogenic pressure (e.g. Kulaksız and Bau, 2007; Lerat-Hardy et al., 2019; Pedreira et al., 2018).

Several studies have highlighted the bioavailability and bioaccumulation of anthropogenic REEs in marine organisms (e.g. [Barrat et al., 2022](#); [Bosco-Santos et al., 2017](#); [Gaudry et al., 2007](#)). The only few of them having assessed the dynamic of REEs within food webs (e.g. [MacMillan et al., 2017](#); [Santos et al., 2023](#); [Squadrone et al., 2019b](#)) have suggested the importance of: (i) ambient media (i.e. bottom waters or sediment) and (ii) trophic dilution in controlling REE concentrations in living organisms. However, REEs in RioMar benthic components are still only poorly documented even though these marine systems are most directly connected with potential riverine continental inputs. To our knowledge, there has been only one single study ([Labassa et al., 2023](#)) reporting REE concentrations in different organs of the common sole (*Solea solea*) within the West Gironde Mud Patch (WGMP). There is thus a clear need to assess REE concentration in a larger variety of macrobenthic species and RiOMars.

Natural REE concentrations follow the Oddo-Harkins rule ([Gwenzi et al., 2018 and references therein](#)). While processing REE data, REE concentrations are therefore usually normalized relative to those of a reference material to smoothen out the effects resulting from differences in natural REE abundances. Based on such REE-normalized patterns, one can: (i) compute ratios reflecting the behavior of one group of REEs relative to the others, and (ii) identify and quantify anomalies linked to the specific behavior of a given REE compared to its neighbors. This allows for the study of the shape of normalized patterns, and thus for the assessment of the fractionations of REEs relative to each other, which constitutes a sound approach for identifying environmental processes mostly affecting REE concentrations and patterns, and consequently for addressing their biogeochemical cycles. At present, there is, however, still no consensus regarding the exact modalities to be used. There are numerous possibilities regarding the choice of reference material ([Rétif et al., 2023](#)), and methods for calculating REE anomalies (e.g. [Alibo and Nozaki, 1999](#); [Lawrence and Kamber, 2006](#); [Louis et al., 2020](#)) and ratios (e.g. [Bosco-Santos et al., 2017](#); [Noack et al., 2014](#); [L. Wang et al., 2019](#)), which are most often selected based on a qualitative analysis of REE-normalized patterns. Regarding this last point, there is thus a clear need for a more objective approach insuring: (i) the non-redundancy of selected ratios and anomalies, and (ii) the best possible description of the variability of REE-normalized patterns.

Within this general context, the present study is focusing on REE concentrations and normalized patterns in a set of macrobenthic organisms within the WGMP. It is mainly aiming at: (i) quantifying REE concentrations in seven dominant benthic macrofauna representative of different phyla and ecological/biological traits (ii) testing a quantitative approach for validating the best possible set of descriptors of fauna REE-normalized patterns; and (iii) describing the variability of fauna REE concentrations and normalized patterns using this set of validated descriptors plus a descriptor of REE

total concentrations. Finally, this study will focus on between-species changes in observed fauna REE concentrations and normalized patterns in relation with the ecological/biological traits of the species, and the REE concentrations and normalized patterns of ambient media (i.e. bottom water or sediment).

IV.2.3. Material & methods

IV.2.3.1. Study site

The West Gironde Mud Patch (WGMP) is a 420 km² sedimentary body located in the Bay of Biscay (NE Atlantic Ocean; **Figure 1**) ca. 40 km off the Gironde Estuary at depths ranging from 30 to 75 m (Jouanneau et al., 1989; Lesueur et al., 1991; Massé et al., 2016). The WGMP is the primary deposition area of particles originating from the Gironde Estuary (Jouanneau et al., 1989; Weber et al., 1991), which is well known for its historical polymetallic pollution (e.g. Larrose et al., 2010; Pougnet et al., 2022) and its increasing concentrations of emerging contaminants (Abdou et al., 2016) including REEs (Lerat-Hardy et al., 2019; Pereto et al., 2023). Due to influence of strong local hydrodynamics, which is decreasing with depth, the WGMP is spatially divided in a proximal and a distal part with no modern persistent sedimentation in the former (Lamarque et al., 2021). The WGMP is an area of socioeconomic interest, exploited by locally important fisheries mostly targeting benthic and demersal species (e.g. *Solea solea*, *Nephrops norvegicus*, *Merluccius merluccius*; Charvau, 1989).

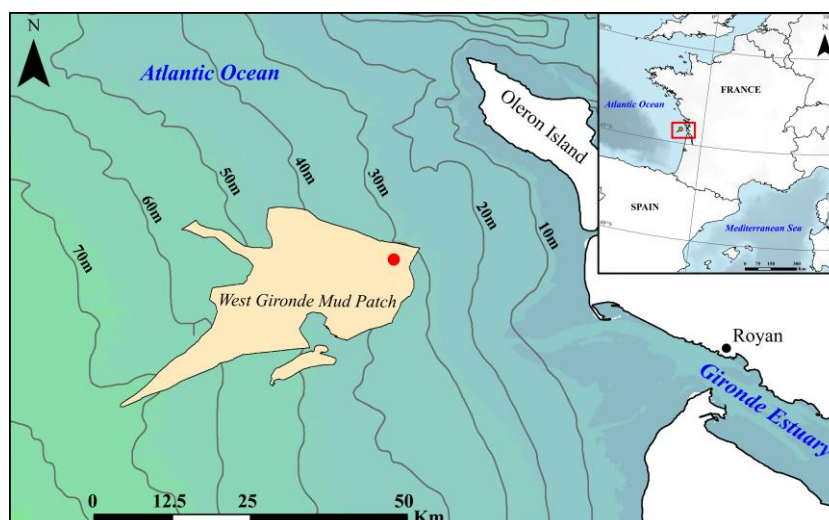


Figure 1: Map showing the location of the sampling station (red dot) within the West Gironde Mud Patch (in yellow) off the Mouth of the Gironde Estuary.

IV.2.3.2. Sampling

All samples were collected at a single 35 m deep sampling station (45°45'36.0"N 1°31'12.0"W; **Figure 1**) located in the proximal part of the WGMP during an October-November 2021 field cruise, which took place on board of the oceanographic vessel *Côtes de la Manche* (Deflandre et al., 2021).

A bottom water sample was collected 1m over the sediment-water interface using a Niskin bottle. It was filtered (over 0.2 μm membrane) on board and the filtrate was kept in a polypropylene tube previously decontaminated with HNO_3 (10%) before being stored in the dark at 4°C until analysis. A sediment core was collected using a MC6 Oktopus GmbH® multiple corer. Seven layers (every 0.5 cm over the first centimeter, every 1 cm until 5 cm and then every 2 cm until 7 cm) were sliced and immediately frozen (-20°C) on board (Dubosq et al., 2021). Macrobenthic fauna was sampled using both a Rallier-du-Baty dredge and a 2m-width beam trawl. Individuals of the seven most abundant collected species were depurated on board for three hours. Four different phyla were represented: (i) two species of mollusks, a cephalopod (*Eledone cirrhosa*) and a bivalve (*Abra alba*); (ii) two species of echinoderms, a sea urchin (*Echinocardium cordatum*) and a brittle star (*Ophiura ophiura*); (iii), two species of arthropods, a shrimp (*Crangon crangon*) and a crab (*Liocarcinus holsatus*); and (iv) one species of fish (*Arnoglossus laterna*). For each species (except *A. laterna*, n=6), five individuals of similar size were selected to limit potential bias in REE concentrations (e.g. Barrat et al., 2023b; Ichihashi et al., 2001; MacMillan et al., 2017). These individuals were individually placed in polypropylene tubes (50 mL; decontaminated HNO_3/HCl ; 10%/10% v/v; DigiTUBES®, SCP SCIENCE) and frozen (-20°C).

IV.2.3.3. Sample processing

Back at the laboratory, dissolved bottom water was acidified (2% HNO_3 Ultra Pur, J.T. Baker®, 14M) and kept in the dark at 4°C until analysis. Sediment samples were freeze-dried (PowerDry LL3000, Thermo Scientific®), ground in an agate mortar and stored in the dark at ambient temperature until acid digestions. Individual bivalves (*A. alba*) were dissected and their soft tissues and shell were placed in separate tubes. All fauna samples were freeze-dried (PowerDry LL3000, Thermo Scientific®) and then weighed (dry weight, DW, ± 0.1 mg). Large individuals (i.e. DW>250 mg; *L. holsatus*, *A. laterna*, *E. cordatum*, *E. cirrhosa*) were ground in an agate mortar and homogenized before subsampling (≈ 100 mgDW). All fauna samples were kept in the dark at ambient temperature until acid digestions.

Sediment samples (≈ 30 mgDW) were digested using reverse aqua regia (HNO_3/HCl ; 2/1 v/v; HNO_3 Ultra Pur, J.T. Baker®, 14M; HCl Supra Pur, Merck®, 10M) to extract the REE potentially bioavailable fraction, as already performed for other trace metal elements (Gil-Díaz et al., 2019; Keon et al., 2001). Fauna samples were digested using the same protocol. Acid digestions were carried out in polypropylene tubes (50 mL; decontaminated HNO_3/HCl : 10%/10% v/v) with three different volumes of acid depending on sample DW: (i) DW \leq 100 mg (2 mL HNO_3 + 1 mL HCl); (ii) 100<DW \leq 150 mg (4 mL HNO_3 + 2 mL HCl); and (iii) 150<DW \leq 250 mg (6 mL HNO_3 + 3 mL HCl). Acid digestions were achieved on a hotplate with three temperature stages: (i) 1h at ambient temperature ($\approx 20^\circ\text{C}$), (ii) 1h at 60°C,

and (iii) 3h at 100°C. Digestates were centrifuged (15 min; 4000 rpm) and supernatants were stored in polypropylene tubes (14 mL; decontaminated HNO₃; 10%) at ambient temperature and kept in the dark until analysis.

IV.2.3.4. Analyses of REEs and quality control

For all types of samples, REE concentrations were analyzed using a Triple-Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (TQ ICP-MS; iCAP™ TQ ICP-MS, Thermo Scientific®). The dissolved fraction of bottom water sample was analyzed in triplicates. Analyses were not replicated for sediment and fauna samples. To avoid any polyatomic interference effect, O₂ was added as a reagent gas to increase the original m/z ratio to an interference-free level (Amaral et al., 2015; Lerat-Hardy et al., 2019). No interference was observed using the method proposed by Lerat-Hardy et al. (2019). A biological certified reference material (BCR-668; Kramer et al., 2002; revised in 2013) was digested via the same protocol as for fauna to check the efficiency of the digestion method. The recoveries obtained for BCR-668 were in good agreement with the certified values, ranging from 84% (Ce) to 99% (Sm). Quality control for the TQ-ICP-MS analyses were based on the analysis of certified reference water (SLRS-6; Yeghicheyan et al., 2019). Recoveries were between 100% (Yb) and 89% (Lu) and detection limits between 0.045 ng.L⁻¹ (Lu) and 0.349 ng.L⁻¹ (Ce). All quality control data are provided in [Supplementary Table 1](#).

IV.2.3.5. Data processing

The sums of REE concentrations ($\sum\text{REE}$) were calculated for all individual samples of bottom water, sediment and fauna ([Supplementary Table 2](#)). Mean and standard deviations of $\sum\text{REE}$ ($\sum\text{REE}_{\text{mean}}$ and $\sum\text{REE}_{\text{SD}}$) were computed for sediment and fauna. The overall significance of between species differences in $\sum\text{REE}_{\text{mean}}$ was tested using a One-Way univariate PERmutation ANalysis Of VARIances (PERMANOVA). Differences in $\sum\text{REE}_{\text{mean}}$ between all pairs of species were tested using pairwise PERMANOVAs coupled with pairwise PERMDISP tests to assess intraspecific differences in $\sum\text{REE}$ variability.

For all sample of bottom water, sediment and fauna, REE concentrations were normalized to Post-Archean Australian Shale (PAAS; data from Pourmand et al., 2012). PAAS was selected as the reference material as it allows for global scale study intercomparisons due to its representation of the Earth's crust and its extensive use over the past 60 years in REE studies (Rétif et al., 2023). Six descriptors of fauna REE-normalized patterns were identified based on a qualitative analysis: three anomalies and three ratios. The near neighbor interpolation/extrapolation method was used to compute theoretical concentrations ($\text{REE}_{\text{PAAS}}^*$) for La (Equation 1, Lawrence et al., 2006), Ce (Equation 2, Lawrence et al., 2006) and Eu, (Equation 3, Alibo and Nozaki, 1999), which were then compared to measured concentrations to quantify anomalies:

$$La_{PAAS}/La_{PAAS}^* = La_{PAAS}/Pr_{PAAS} + 2 \times (Pr_{PAAS} - Nd_{PAAS}) \quad (\text{Equation 1})$$

$$Ce_{PAAS}/Ce_{PAAS}^* = Ce_{PAAS}/Pr_{PAAS} + (Pr_{PAAS} - Nd_{PAAS}) \quad (\text{Equation 2})$$

$$Eu_{PAAS}/Eu_{PAAS}^* = Eu_{PAAS}/(0.5 \times Sm_{PAAS} + 0.5 \times Gd_{PAAS}) \quad (\text{Equation 3})$$

REEs were divided into three groups based on their atomic mass (e.g. [Haque et al., 2014](#); [Piarulli et al., 2021](#)): Light REEs (LREEs; from La to Nd); Medium REEs (MREEs; from Sm to Gd); and Heavy REEs (HREEs; from Dy to Lu). Three REE_{PAAS} ratios were computed to represent the fractionations between: (i) LREEs and HREEs (Pr_{PAAS}/Lu_{PAAS}); (ii) LREEs and MREEs (Pr_{PAAS}/Gd_{PAAS}); and (iii) MREEs and HREEs (Gd_{PAAS}/Lu_{PAAS}). Praseodymium, Gd and Lu were selected because they did not present any clear anomaly in any individual REE-normalized patterns.

The ability of these six descriptors to account for the variance of fauna REE-normalized patterns was assessed through the establishment of a DISTance-based Linear Model (DISTLM) using the BEST procedure and the AIC criterion ([Anderson et al., 2008](#)). The percentage of variance explained by the best model was used to assess the quality of the description of the variance in fauna REE-normalized patterns. The so-validated set of descriptors was then used together with $\sum REE$ to account for between species variabilities in REE concentrations and normalized patterns. This was achieved through a Principal Coordinate Ordination (PCO) based on the Euclidean distance and applied to this set of seven standardized (i.e. divided by their maximal value) variables. Here again, the significance of overall and pairwise between-species differences were looked for by using both global and pairwise PERMANOVAs together with associated PERMDISP procedures. All data analyses were performed using the PRIMER 7 software ([Clarke and Gorley, 2015](#)) with the PERMANOVA+ add-on ([Anderson et al. 2008](#)).

IV.2.4. Results

IV.2.4.1. REE concentrations in ambient media and organisms

REE concentrations in the dissolved fraction of bottom water were between 0.12 ng.L⁻¹ (Tm) and 6.53 ng.L⁻¹ (La), with a $\sum REE$ of 23.1 ng.L⁻¹ ([Table 1](#)).

Table 1: REE concentrations and descriptor values of REE-normalized patterns in bottom seawater (ng.L⁻¹) and sediment (ng.g DW⁻¹). Raw data are provided in [Supplementary Table 2](#).

	Bottom water	Sediment							
		Mean (±SD)	0-0.5 cm	0.5-1 cm	1-2 cm	2-3 cm	3-4 cm	4-5 cm	5-7 cm
La	6.53	26500 ± 4440	33300	29700	22300	22000	30100	24100	24300
Ce	4.81	56300 ± 9200	69800	62200	47200	45700	64300	52500	52200
Pr	1.05	6920 ± 1150	8600	7690	5800	5760	8000	6390	6200
Nd	5.19	26500 ± 4100	33000	29000	22600	22000	29700	24800	24500
Sm	0.89	5230 ± 722	6390	5770	4600	4410	5670	4800	5000
Eu	0.41	763 ± 95	771	777	695	620	751	798	929
Gd	0.82	3900 ± 412	4540	4110	3560	3330	4130	3630	3970
Tb	0.16	486 ± 48	545	515	439	416	493	467	529
Dy	0.98	2510 ± 214	2640	2540	2340	2180	2530	2480	2850
Ho	0.29	409 ± 36	410	413	397	352	401	418	472
Er	0.81	952 ± 114	907	934	922	801	927	1010	1170
Tm	0.12	120 ± 16	108	117	113	109	114	124	155
Yb	0.94	708 ± 123	558	697	737	613	664	745	942
Lu	0.13	91 ± 18	78	85	84	78	87	95.1	128
ΣREE	23.1	131000 ± 20100	162000	145000	112000	108000	148000	122000	123000
La/La*	2.88	0.96 ± 0.05	0.96	0.93	0.99	0.95	0.87	0.96	1.05
Ce/Ce*	0.90	0.98 ± 0.04	0.97	0.95	0.99	0.95	0.93	1.00	1.04
Eu/Eu*	2.59	0.90 ± 0.12	0.76	0.84	0.91	0.86	0.82	1.01	1.10
Pr/Lu	0.37	3.41 ± 0.89	4.80	3.90	2.99	3.20	4.00	2.90	2.10
Pr/Gd	0.77	1.05 ± 0.08	1.13	1.11	0.97	1.03	1.15	1.05	0.93
Gd/Lu	0.49	3.20 ± 0.63	4.25	3.50	3.08	3.11	3.46	2.77	2.26

Descriptor data based on PAAS-normalized REE concentrations

Bottom water : average of three analytical triplicates

Fauna $\Sigma\text{REE}_{\text{mean}}$ were distributed in the following decreasing order ([Table 2](#); [Figure 2](#)): (i) *E. cordatum* ($46,400 \pm 8,100$ ng.g DW⁻¹), (ii) *A. alba* ($4,730 \pm 923$ ng.g DW⁻¹), (iii) *L. holsatus* ($4,450 \pm 1,320$ ng.g DW⁻¹), (iv) *C. crangon* ($1,180 \pm 877$ ng.g DW⁻¹), (v) *O. ophiura* (725 ± 129 ng.g DW⁻¹); (vi) *E. cirrhosa* (559 ± 304 ng.g DW⁻¹), and (vii) *A. laterna* (152 ± 43 ng.g DW⁻¹). $\Sigma\text{REE}_{\text{mean}}$ were also calculated for the shell ($2,200 \pm 240$ ng.g DW⁻¹) and the soft tissues ($19,700 \pm 4,790$ ng.g DW⁻¹) of *A. alba* ([Supplementary Table 2](#)). $\Sigma\text{REE}_{\text{mean}}$ significantly differed between species (PERMANOVA, pseudo F = 227.54; p < 0.01). Pairwise PERMANOVAs led to the identification of four groups of species ([Figure 2](#)): *E. cordatum* > *A. alba* = *L. holsatus* > *C. crangon* = *O. ophiura* = *E. cirrhosa* > *A. laterna*.

Table 2: Mean REE concentrations (ng.g DW⁻³) and descriptor values of REE-normalized patterns in fauna. Raw data are provided in [Supplementary Table 2](#).

	<i>Echinocardium cordatum</i>	<i>Abra alba</i>	<i>Liocarcinus holsatus</i>	<i>Crangon crangon</i>	<i>Ophiura ophiura</i>	<i>Eledone cirrhosa</i>	<i>Arnoglossus laterna</i>
<i>n</i>	5	5	5	5	5	5	6
La	9200 ± 1730	941 ± 159	980 ± 281	252 ± 187	258 ± 34	109 ± 58	34 ± 10
Ce	19300 ± 3480	1990 ± 382	1940 ± 593	499 ± 376	195 ± 54	235 ± 129	66 ± 19
Pr	2380 ± 430	227 ± 46	232 ± 70	62 ± 46	34 ± 6	28 ± 15	7.5 ± 2.9
Nd	9320 ± 1610	933 ± 188	856 ± 247	237 ± 177	134 ± 24	109 ± 59	27 ± 10
Sm	1990 ± 320	205 ± 46	174 ± 55	49 ± 36	28 ± 5	25 ± 13	5.6 ± 1.8
Eu	324 ± 27	37 ± 9	19 ± 5	5.8 ± 3.4	6.5 ± 1.2	4.3 ± 2.3	0.78 ± 0.19
Gd	1560 ± 228	162 ± 38	119 ± 35	35 ± 25	32 ± 4	20 ± 11	4.4 ± 1.0
Tb	205 ± 27	20 ± 5	14 ± 4	4.1 ± 3.0	3.7 ± 0.4	2.5 ± 1.3	0.57 ± 0.11
Dy	1080 ± 141	108 ± 27	66 ± 20	20 ± 14	18 ± 2	13 ± 7	2.9 ± 0.5
Ho	184 ± 24	19 ± 5	10 ± 3	3.0 ± 2.1	3.2 ± 0.4	2.4 ± 1.4	0.49 ± 0.07
Er	450 ± 51	45 ± 11	22 ± 6	6.7 ± 4.7	7.2 ± 0.8	5.7 ± 3.2	1.2 ± 0.2
Tm	58 ± 7	5.5 ± 1.4	2.6 ± 0.8	0.77 ± 0.53	0.80 ± 0.10	0.77 ± 0.40	0.16 ± 0.04
Yb	346 ± 32	31 ± 8	17 ± 5	4.9 ± 3.6	3.8 ± 0.7	4.6 ± 2.6	1.0 ± 0.2
Lu	47 ± 6	4.4 ± 1.1	1.8 ± 0.6	0.55 ± 0.37	0.51 ± 0.07	0.58 ± 0.34	0.11 ± 0.03
ΣREE	46400 ± 8100	4730 ± 923	4450 ± 1320	1180 ± 877	725 ± 129	559 ± 304	152 ± 43
La/La*	1.01 ± 0.02	1.24 ± 0.06	0.99 ± 0.07	1.02 ± 0.05	2.18 ± 0.18	0.96 ± 0.08	1.11 ± 0.45
Ce/Ce*	1.00 ± 0.01	1.14 ± 0.02	0.97 ± 0.03	0.97 ± 0.03	0.73 ± 0.06	0.99 ± 0.04	1.09 ± 0.36
Eu/Eu*	0.98 ± 0.07	1.08 ± 0.03	0.70 ± 0.09	0.84 ± 0.16	1.14 ± 0.09	1.05 ± 0.08	0.85 ± 0.14
Pr/Lu	2.20 ± 0.16	2.25 ± 0.24	5.51 ± 1.06	4.78 ± 1.09	2.81 ± 0.25	2.12 ± 0.25	3.26 ± 1.84
Pr/Gd	0.90 ± 0.04	0.84 ± 0.06	1.15 ± 0.08	1.05 ± 0.10	0.62 ± 0.06	0.87 ± 0.04	0.99 ± 0.22
Gd/Lu	2.43 ± 0.08	2.67 ± 0.14	4.76 ± 0.74	4.50 ± 0.67	4.51 ± 0.16	2.44 ± 0.27	3.10 ± 1.30

Descriptor data based on PAAS-normalized REE concentrations

Pairwise PERMDISP tests ($p < 5\%$) showed significant between-species differences in intraspecific Σ REE variability as well. Four groups were identified, namely: (i) *E. cordatum*; (ii) *A. alba*, *L. holsatus*, *C. crangon*, and *E. cirrhosa*; (iii) *O. ophiura* and (iv) *A. laterna*, with a higher intraspecific variability in the first two groups ([Figure 2](#)).

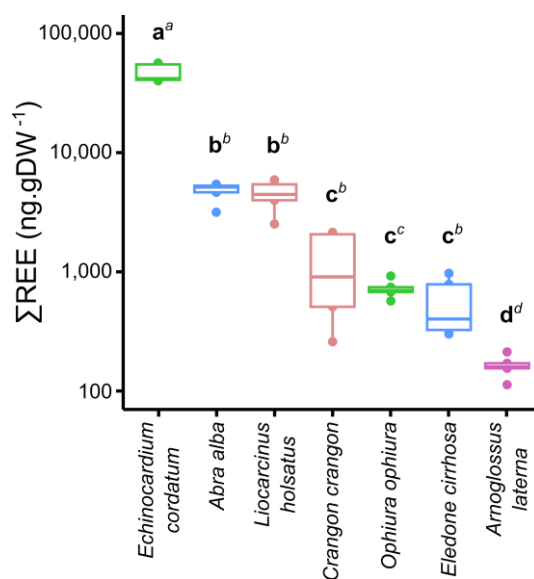


Figure 2: Box and Whisker plot (i.e. median, first and third quartiles, min, max) of the sum of REE concentrations (Σ REE) in the seven collected species (whole organisms). Letters indicate the results of between-species pairwise PERMANOVAs (bold) and PERMDISP tests (superscript italic letters). Note the logarithmic scale of the Y-axis.

IV.2.4.2. PAAS-normalized patterns of ambient media and organisms

The averaged PAAS-normalized pattern of bottom water (Figure 3A) showed a generally increasing trend from LREEs to HREEs ($Pr/Lu = 0.37 \pm 0.08$, with positive anomalies in La ($La/La^* = 2.88 \pm 0.71$) and Eu ($Eu/Eu^* = 2.59 \pm 0.63$) and a slightly negative Ce anomaly ($Ce/Ce^* = 0.90 \pm 0.40$; Table 1).

The averaged REE-normalized patterns derived from the seven sediment layers (Figure 3A) displayed a generally decreasing trend ($Pr/Lu = 3.41 \pm 0.89$), characterized by an increase from LREEs to MREEs ($Pr/Gd = 1.05 \pm 0.08$), a peak at Sm and a decrease from MREEs to HREEs ($Gd/Lu = 3.20 \pm 0.63$; Table 1). REE-normalized patterns exhibited a similar shape in the seven sediment layers except for the Eu anomaly (Figure 3B), which ranged from 0.76 to 1.10. This anomaly was negative in the surface layer ($Eu/Eu^* = 0.76$) and ranged from null ($Eu/Eu^* = 1.01$; 4-5cm) to slightly positive ($Eu/Eu^* = 1.10$; 5-7cm) in deeper layers (Table 1).

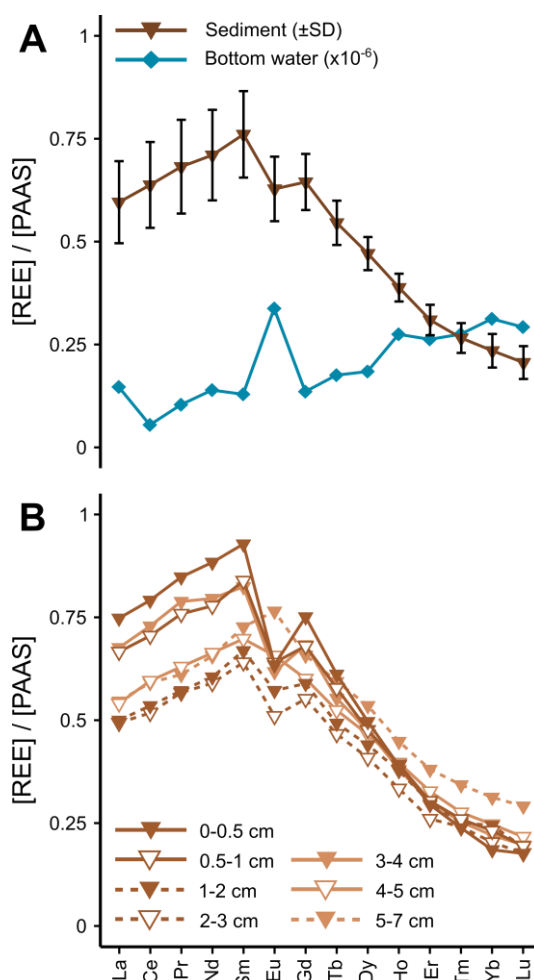


Figure 3: REE normalized patterns of ambient media. (A) Averaged REE normalized patterns of sediment ($\pm SD$; brown triangles) and bottom seawater (blue diamonds). (B) REE normalized patterns of the seven sediment layers.

REE-normalized patterns significantly differed between species (Figure 4; PERMANOVA, pseudo F = 12.61, $p < 0.01$). Their qualitative analysis allowed for a first characterization of between-species differences.

Ophiura ophiura showed a strong MREEs enrichment, a prominent positive La anomaly, and a negative Ce anomaly. *Liocarcinus holsatus*, *C. crangon*, and *A. laterna* exhibited flat profiles from LREEs to MREEs, decreasing profiles from MREEs to HREEs and negative Eu anomalies. *Echinocardium cordatum*, *E. cirrhosa*, and *A. alba* displayed MREEs enrichments without any marked anomaly. The DISTLM "BEST" approach showed that: (i) the six above-described anomalies and ratios were required to best account for the variance of fauna REE-normalized patterns, and (ii) their combination allowed for the description of almost the entirety (i.e. 94,9%) of this variance.

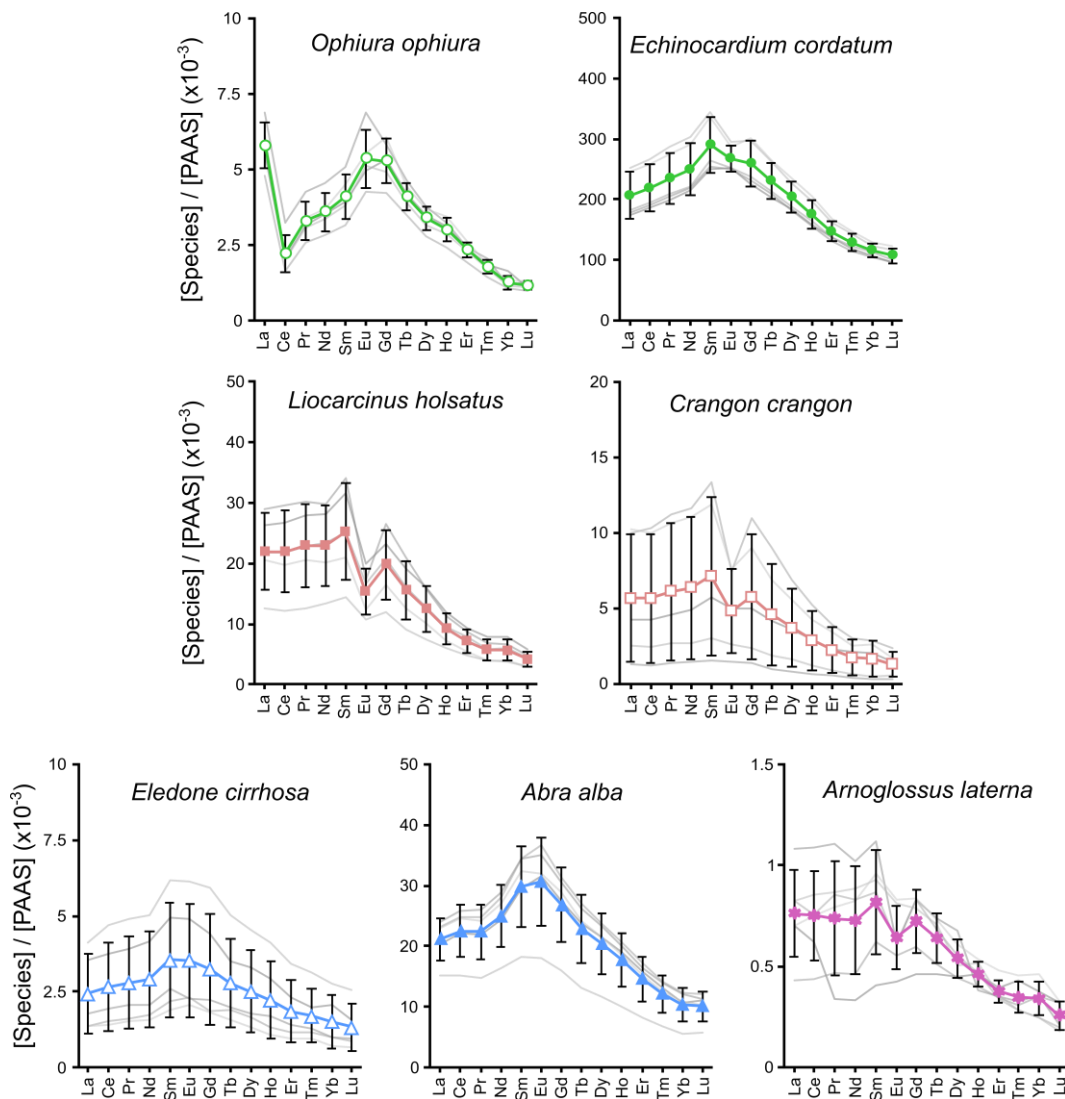


Figure 4: Averaged (\pm SD) and individual (grey lines) PAAS-normalized patterns of the seven sampled species.

This so-validated set of descriptors was used together with \sum REE to assess interspecific differences in fauna REE concentrations and normalized patterns. The results of the PCO based on these seven

variables suggested the existence of 5 groups of species: *E. cordatum* ≠ *O. ophiura* ≠ *E. cirrhosa* ≠ *A. alba* ≠ *L. holsatus* and *C. crangon*; the six individuals of *A. laterna* being dispersed among these groups (Figure 5). The overall PERMANOVA confirmed the occurrence of significant differences between species (pseudo F = 18.22, p < 0.001). Associated pairwise tests (p < 0.05; see Supplementary Table 3 for a full description of the results) showed that most species significantly differed between each other's. *Ophiura ophiura* significantly differed from all other species and was characterized by a strong MREEs enrichment (Pr/Gd = 0.62 ± 0.06; Gd/Lu = 4.51 ± 0.16), a pronounced positive La anomaly (La/La* = 2.18 ± 0.18), a negative Ce anomaly (Ce/Ce* = 0.73 ± 0.06), and a slight positive Eu anomaly (Eu/Eu* = 1.14 ± 0.09).

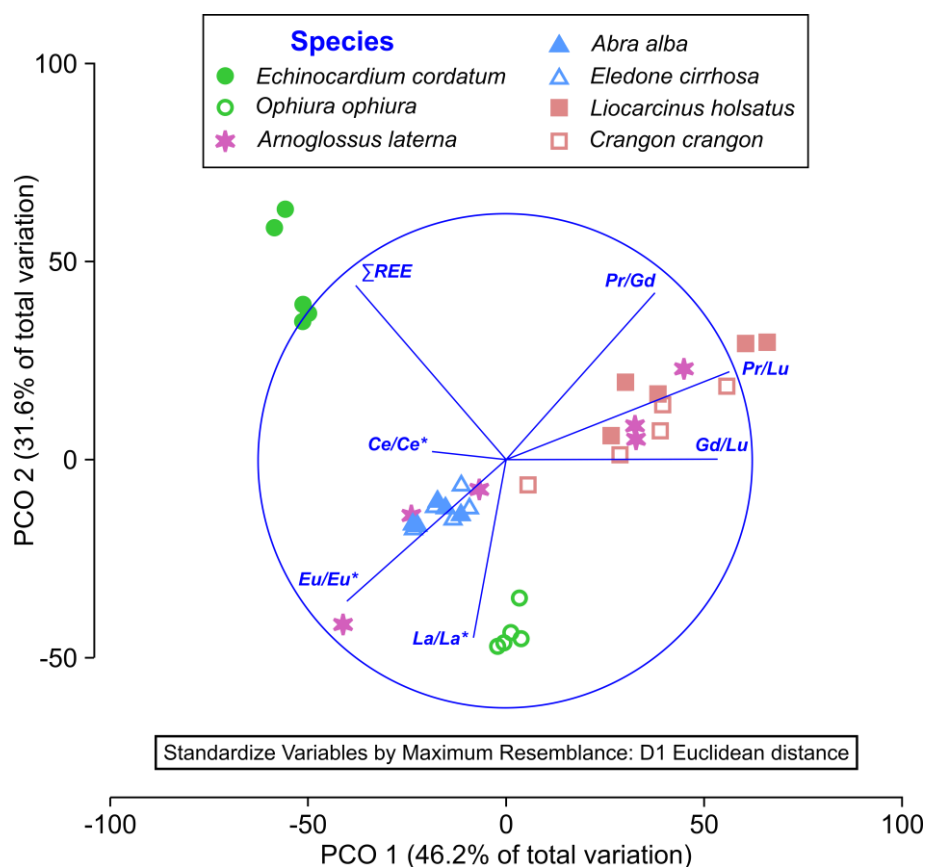


Figure 5: Biplot of the PCO analysis based on the seven shape (i.e. three ratios and three anomalies) and concentration (i.e. Σ REE) descriptors of fauna REE-normalized patterns (see text for details).

Echinocardium cordatum significantly differed from all other species, mainly due to high Σ REE (46,400 ± 8,100) and a modest MREEs enrichment (Pr/Gd = 0.90 ± 0.04; Gd/Lu = 2.43 ± 0.08; Table 2). *Abra alba* and *E. cirrhosa* significantly differed from all other species except *A. laterna*. Both species exhibited a MREEs enrichment and a slight positive Eu anomaly of 1.08 ± 0.03 and 1.05 ± 0.08, respectively. They nevertheless significantly differed between each other's due to low intraspecific

variabilities. The arthropods *L. holsatus* and *C. crangon* did not significantly differed but were distinctly different from all other species except *A. laterna*. Both species were characterized by decreasing normalized patterns from LREEs to HREEs ($Pr/Lu = 5.51 \pm 1.06$ and 4.78 ± 1.09 , respectively) and by negative Eu anomalies ($Eu/Eu^* = 0.70 \pm 0.09$ and 0.84 ± 0.16 , respectively; **Table 2**). *Arnoglossus laterna* showed the highest intraspecific variability in the six shape descriptors together with low REE concentrations ($\sum REE = 152 \pm 43 \text{ ng.g DW}^{-1}$).

IV.2.5. Discussion

IV.2.5.1. Advantages of the multivariate analysis method

Both the $\sum REE$ and the shape of normalized patterns are key parameters to be taken into account while assessing REE biogeochemical cycles and bioaccumulation. Before exploring their pathways, it is therefore essential to be able to soundly identify significant differences between samples, which requires: i) appropriate replication, and ii) the use of a valid statistical procedure. During the present study, there were 5 replicates per sample types and we used PERMANOVA procedures to test for significant differences in $\sum REE$ and REE-normalized patterns. In a univariate context ($\sum REE$), 1-WAY PERMANOVAs are equivalent to classical parametric 1-WAY ANOVAs except that the distribution of the computed statistics (pseudo F) under H_0 is derived from multiple random permutation of raw data, which extends its domain of application. Moreover, 1-WAY PERMANOVAs can be used in a multidimensional context. This was the case for the assessment of significant interspecies differences using the Euclidean metric to quantify the magnitude of differences between individual REE-normalized patterns. In this study, this approach proved efficient in detecting significant interspecies differences in both $\sum REE$ and shape of REE-normalized patterns. Such as in a classical parametric ANOVA, *a posteriori* pairwise tests further allowed to identify groups of species differing in their mean $\sum REE$ and/or shape of REE-normalized patterns. Besides, differences in means, it may also prove interesting to assess within-species variabilities in $\sum REE$ and REE-normalized patterns, during the present study, this was similarly achieved through the use of a global PERMDISP procedure associated with *a posteriori* pairwise procedures allowing for the identification of groups differing in their intraspecific variabilities in $\sum REE$ or shape of patterns. Overall, we strongly believe that this whole set of statistical procedures strength the delineation of species groups and thereby the pertinence of the discussion regarding between-group differences. Moreover, we would like to stress that it can be applied to any set of biological or geochemical samples if sample replication is sound.

In the presence of significant differences in REE-normalized patterns, it becomes crucial to characterize these differences. Most often, this is achieved based on qualitative (i.e. visual) comparisons, which results in the determination of a set of pattern descriptors including anomalies

and ratios. During the present study, this approach for example led to the identification of 3 anomalies and 3 ratios. The ability of such a (pre-) selected set of descriptors to account for the whole variability of REE-normalized patterns and their potential redundancy, however, most often remain unassessed, which can possibly lead to information loss or deformation. During the present study, we used DistLM to *a posteriori* evaluate these two flaws. The DistLM procedure allows for the identification of a subset of a preselected set of descriptors describing best the variability of a set of objects (i.e. shape of normalized patterns in the present study) defined in a multidimensional space; the determination coefficient (r^2) of the best adjusted model providing an assessment of the amount of variability accounted for by the subset of pre-selected descriptors consecutive of the model. All six preselected shape descriptors (i.e. 3 anomalies and 3 ratios) used in this study were constitutive of the best-adjusted model, which suggests that they were not redundant. Moreover, this model accounted for 94.9% of the total variability of REE-normalized patterns, which suggests that the use of this set of descriptors to describe interspecies differences was sound. Here again this procedure can be applied (even in the absence of replication this time) to a large set of ecological and biogeochemical situations.

A last originality of the present study regarding data processing was linked to the use of a multidimensional method for: (i) the description of differences in the combination of REE-normalized patterns and Σ REE concentrations, and (ii) the assessment of their correlation with concentration and shape descriptors. This was achieved through a PCO, which pinpointed the occurrence of elevated Σ REE in *E. cordatum*, and (ii) the singularity of *O. ophiura* REE-normalized pattern (see below). Overall, elaborated multidimensional descriptive approaches (including descriptive and inferential ones) are commonly used in ecology but still rare in geochemistry or ecotoxicology although the nature of data is often multidimensional as well. In this study, some of these approaches were used to strengthen the identification and the characterization of between-species differences in Σ REE and shape of normalized patterns. We do think that they could be of significant help during future REE studies as well.

IV.2.5.2. Concentrations and signatures of ambient media

The Σ REE obtained in the dissolved fraction of the bottom water was 23.1 ng.L^{-1} (Table 1). This concentration is consistent with the data available in the literature for uncontaminated coastal seawater REEs (e.g. Bayon et al., 2020; Neira et al., 2022; Pereto et al., 2024b). The REE-normalized pattern of the bottom water shows marked enrichment in HREEs relative to LREEs, a slight negative Ce anomaly and positive La and Eu anomalies (Figure 3A). With the exception of the Eu anomaly, these characteristics are typical of seawater (e.g. Byrne and Sholkovitz, 1996; Elderfield et al., 1990; Elderfield and Greaves, 1982). The speciation of REEs in seawater is predominantly governed by

stable carbonate complexes $\text{REE}(\text{CO}_3)^+$ and $\text{REE}(\text{CO}_3)^{2-}$ (Cantrell and Byrne, 1987). The proportions and stability of these complexes increases with the atomic number (Elderfield et al., 1988) due to the lanthanide contraction, explaining the increasing pattern observed in the dissolved fraction of bottom water. Lanthanum positive anomaly is a characteristic inherited from the reactivity of dissolved REEs in estuarine environments (Lawrence and Kamber, 2006). The reactivity of REEs into the salinity gradient of estuarine transition zones modifies the partitioning of REEs between particulate and dissolved fractions (e.g. Elderfield et al., 1990; Sholkovitz and Szymczak, 2000). This reactivity is element-dependent and leads to a REE fractionation on the normalized patterns (e.g. Lawrence and Kamber, 2006; Merschel et al., 2017). At low estuarine salinities ($0 < S < 5$), the precipitation of dissolved REEs associated with Fe-rich organic colloids caused a significant removal of REEs from the dissolved fraction, in the following order of intensity: LREEs > MREEs > HREEs > La (e.g. Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1995). At intermediate salinities ($5 < S < 10$), remineralization of REEs from the particulate phase leads to an increase in dissolved REE concentrations, in the following order: La > LREEs > MREEs > HREEs (e.g. Lawrence and Kamber, 2006; Nozaki et al., 2000a). These geochemical processes explain the emergence of positive La anomalies in estuarine transition zones and their transfer to the marine environment (Lawrence and Kamber, 2006). Conversely, many studies reported negative Ce anomalies in the oceanic environment (e.g. Brookins, 1989; Lawrence and Kamber, 2006). Under oxidizing ocean conditions, Ce changes from its trivalent form (Ce^{3+}) to its tetravalent form (Ce^{4+}) and rapidly precipitates in the form of insoluble CeO_2 to create a negative anomaly in the oceanic water column. Although recent studies report the presence of Gd contamination in the dissolved fraction of the Gironde estuary (Lerat-Hardy et al., 2019; Pereto et al., 2023), these anthropogenic Gd contaminations are not observed in the bottom water of the WGMP (Figure 3). All observations regarding the concentrations and fractionation of REEs in the dissolved fraction of the bottom water indicate the presence of naturally occurring REEs.

The ΣREE measured in the different sediment layers ranged from 108,000 to 162,000 ng.g DW⁻¹ (Table 1). These observations are consistent with the concentrations reported in the literature for marine sediments uncontaminated with REEs (Neira et al., 2022; Pereto et al., 2024b). The sediment normalized patterns show an increase from LREEs to MREEs, a decrease in MREEs towards HREEs and a negative Eu anomaly, particularly marked in the top centimeter of the sediment (Figure 3B). In the literature, normalized patterns of marine sediments are generally flat when considering the total fraction (Sholkovitz, 1990). However, the patterns obtained from the mud patch do not represent the total fraction of REEs but only the fraction extractable by pseudo-total acid digestion (i.e. $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$). Some authors have notably shown that HREEs are largely associated with insoluble accessory minerals (e.g. zircon, xenotime) and that these HREE-bearing phases become increasingly dominant

with the increase in atomic number (Marchandise et al., 2014; Tay et al., 2021). Thus, the shape of the observed sediment patterns is likely linked to differences in the REE-bearing phases and the solubility of these phases under pseudo-total digestion (Leleyter et al., 1999). Under reducing conditions, the Eu behavior is different from other REEs by passing from the trivalent form (Eu^{3+}) to the divalent form (Eu^{2+} ; Brookins, 1989). Thus, diagenetic processes occurring in sediments could change the Eu speciation (Bolhar et al., 2004). This process could then explain the negative Eu anomaly in sediments and the positive Eu anomaly in the WGMP bottom water. Apart from medical Gd discharges, no other anthropogenic sources of REEs (e.g. mining industry, phosphate ore processing, catalyst plants; e.g. Kulaksız and Bau, 2013, 2011a; Pagano et al., 2019; Tranchida et al., 2011) are known in the watershed of the Gironde estuary. The concentrations and fractionations of REEs observed in the WGMP sediments thus indicate that these REEs are of natural origin.

Six orders of magnitude separate the REE concentrations in the dissolved fraction from those in the sediments (i.e. distribution coefficient K_d of 6,800,000). This partitioning indicates the very high affinity of REEs for the particulate fraction (Merschel et al., 2017). Due to this affinity, the large difference in concentration between dissolved and particulate fractions can influence the REE concentrations in species, depending on whether the species considered is more or less dependent on one of the compartments. In the following discussion, we therefore focused on the links between the ecological/biological traits of the fauna and their concentrations and fractionations of naturally occurring REEs.

IV.2.5.3. REE distribution and ecological/biological traits of fauna

The ΣREE are distributed in the following decreasing order within four groups of species (Figure 2): *E. cordatum* > *A. alba* = *L. holsatus* > *C. crangon* = *O. ophiura* = *E. cirrhosa* > *A. laterna*. Several factors can be highlighted to explain these differences in REE concentrations between species. Studies focusing on the distribution of REE concentrations among different species within the same ecosystem have revealed a decrease in REE concentrations with increasing trophic levels of organisms (i.e. a trophic dilution of REEs; e.g. MacMillan et al., 2017; Rétif et al., 2024b; Santos et al., 2023). In this study, the whole organisms of individuals from each species were considered. However, these species exhibit skeletons of different natures (e.g. calcareous endoskeleton, cartilaginous skeleton, shell). Depending on whether the REE concentration in these skeletons is lower or higher than that in soft tissues, the ΣREE of whole organisms can be significantly altered. Related to the previous factor, using dry weight (DW) to report REE concentrations, coupled with differences in skeletal prominence among species, can greatly influence the ΣREE obtained at the whole organism level.

In the bivalve mollusk *A. alba*, the $\sum\text{REE}_{\text{mean}}$ were measured for the whole organism ($4,730 \pm 923 \text{ ng.g DW}^{-1}$), the shell ($2,200 \pm 240 \text{ ng.g DW}^{-1}$), and the soft body ($19,700 \pm 4,790 \text{ ng.g DW}^{-1}$). These observations demonstrate the presence of REEs in the calcareous shell of this species, but also the lower concentrations of REEs in the shell compared to the soft tissues of individuals. Several studies have highlighted similar results (e.g. Akagi and Edanami, 2017; Barrat et al., 2022; Weltje et al., 2002). In bivalve mollusks, shell formation occurs at the interface between the mantle and the shell, within the extrapallial fluid. The composition of this fluid allows the precipitation of calcium carbonate (e.g. Schöne and Krause, 2016; Yen Le et al., 2020). The similarity of ionic radii of Ca^{2+} and REE^{3+} (Shannon, 1976) leads to co-precipitation of REEs with Ca, explaining the presence of these elements in the shell (e.g. Bau et al., 2010; Merschel and Bau, 2015; Mouchi et al., 2020). Thus, the REEs measured in the shell of *A. alba* must have been previously absorbed by the organism and are the result of one of the biological elimination mechanisms, potentially explaining the low concentrations present in these calcareous tissues. The separate analysis of the shell and soft body of *A. alba* demonstrates that a dilution effect by the skeletal mass (i.e. the shell here) is observed when considering the $\sum\text{REE}_{\text{mean}}$ of the whole organism. Therefore, the more predominant the skeletal mass is over the dry weight of the individual, the greater this dilution effect. Hence, the interspecific differences in $\sum\text{REE}$ observed in the fauna of the WGMP can be explained by a combination of the species' trophic positions and the prominence of their skeletons, which are factors to consider.

It is now relevant to focus on the ecological and biological traits that may explain the differences in $\sum\text{REE}$ observed between species (Figure 2). The lowest REE concentrations are observed in *A. laterna* ($152 \pm 43 \text{ ng.g DW}^{-1}$) and *E. cirrhosa* ($559 \pm 304 \text{ ng.g DW}^{-1}$). These two species do not possess a massive calcareous skeleton that could explain these low concentrations but are considered in the literature as pure carnivores (e.g. Paulo-Martins et al., 2011; Regueira et al., 2017), at higher trophic levels than the other species analyzed in this study. Conversely, the highest REE concentrations are observed in *E. cordatum* ($46,400 \pm 8,100 \text{ ng.g DW}^{-1}$) and *A. alba* ($4,730 \pm 923 \text{ ng.g DW}^{-1}$) even though these two species possess a calcareous skeleton (i.e. an endoskeleton or a shell) that could lead to a dilution effect of REE concentrations at the whole organism level. However, these two species are pure microphages (e.g. De Ridder and Saucède, 2020; Rosenberg, 1993) and are likely the species at the lowest trophic levels analyzed in this study. These observations fully support a trophic dilution effect of REE concentrations, as previously observed in the literature (e.g. MacMillan et al., 2017; Rétif et al., 2024b; Santos et al., 2023).

The lower $\sum\text{REE}$ observed in *A. laterna* compared to *E. cirrhosa* can be explained, on the one hand, by the generally very low REE concentrations observed in fish muscles compared to internal organs (e.g. Labassa et al., 2023; MacMillan et al., 2017; Mayfield and Fairbrother, 2015), resulting in a dilution

effect of Σ REE at the whole organism level. On the other hand, the presence of effective biological mechanisms for eliminating REEs in fish may explain the lower REE concentrations in *A. laterna* compared to the cephalopod mollusk *E. cirrhosa*.

Although *E. cordatum* likely possesses a calcareous endoskeleton with low REE concentrations, this species shows significantly higher REE concentrations than those measured in other species. By studying the REE-normalized patterns, a strong similarity can be observed between the pattern obtained for *E. cordatum* and that obtained for the 5-7 cm layer of the sediment (**Figures 3 & 4; Supplementary Figure 1**). *Echinocardium cordatum* is an echinoderm that lives buried in a burrow located in the deeper layers of the sediment (i.e. between 2 cm and 20 cm depth; **De Ridder and Saucède, 2020 and references therein**). This species feeds on particulate organic matter present in this deep sediment by ingesting it (**De Ridder and Saucède, 2020 and references therein**). Thus, the REE concentrations and fractionation observed in the REE-normalized pattern of *E. cordatum* reflect the major influence of the sediment characteristics (i.e. concentrations and fractionations) on this species. It is therefore likely that the trophic pathway is responsible for the REE signature observed in *E. cordatum*.

Although both are pure microphages, *A. alba* exhibits REE concentrations significantly lower than those of *E. cordatum* (**Figure 2**). The dilution effect of REE concentrations due to the low levels present in the shells of individuals is one primary factor explaining these differences (see above). However, this dilution by the calcareous skeleton mass does not explain the differences in Σ REE observed between *E. cordatum* ($46,400 \pm 8,100$ ng.g DW⁻¹) and the soft tissues of *A. alba* ($19,700 \pm 4,790$ ng.g DW⁻¹). Examining the REE-normalized patterns for this species, a marked MREE enrichment is evident (**Figure 4**). MREE enrichments in bivalve mollusks has been frequently reported in the literature (e.g. **Akagi and Edanami, 2017; Briant et al., 2021; Santos et al., 2023**). This enrichment has generally been attributed to their filter-feeding nature, feeding on organic matter directly from the water column (i.e. suspensivore) or at the sediment surface (i.e. deposit feeder). *Abra alba* is a species that can alternatively be a suspension feeder or a deposit feeder depending on the available concentrations of organic matter in the water column (**Bernard et al., 2016; Rosenberg, 1993**). **Freslon et al. (2014)** evaluated the global composition of REEs in sedimentary organic matter and estimated a Σ REE_{mean} of $109,000$ ng.g DW⁻¹. Therefore, the lower REE concentrations in organic matter compared to sediment concentrations can explain the lower concentrations observed in *A. alba* compared to *E. cordatum*. Additionally, **Freslon et al. (2014)** showed that the average REE-normalized pattern of this sedimentary organic matter is marked by a strong MREE enrichment (Pr/Gd = 0.92; Gd/Lu = 1.67), similar to that observed in *A. alba* (**Table 2**). These observations demonstrate that the Σ REE and REE

fractionations in *A. alba* are partly the result of: i) dilution due to the low REE concentrations in the shells of individuals; and ii) trophic assimilation of REEs from organic matter.

Intermediate Σ REE were observed in the two arthropod species (**Figure 2**). *L. holsatus* and *C. crangon* are predators that live and feed at the water-sediment interface (e.g. [Campos and Van Der Veer, 2008](#); [Choy, 1986](#); [Le Loc'h et al., 2008](#)). *Liocarcinus holsatus* primarily preys on benthic macrofauna (e.g. crustaceans, mollusks, fish larvae) and exhibits active predator behavior ([Choy, 1986](#)). *Crangon crangon* feeds mainly on meiofauna (e.g. nematodes, ostracods) and benthic macrofauna (e.g. crustaceans, mollusk and fish larvae; e.g. [Campos and Van Der Veer, 2008](#); [Pihl and Rosenberg, 1984](#)). These two species can marginally consume macroalgae in intertidal zones ([Choy, 1986](#); [Oh et al., 2001](#)). However, the absence of macroalgae at the sampling site allows *C. crangon* and *L. holsatus* to be considered pure carnivores on the WGMP. Thus, the Σ REE of *L. holsatus* and *C. crangon* should be closer to those observed for *E. cirrhosa* or *A. laterna* (i.e. pure carnivores; see above). Additionally, the presence and predominance of the exoskeleton (i.e. carapace) in arthropods on dry weight (i.e. carapace presumably low in REEs) should further decrease the Σ REE of these two species. One possible explanation for these high Σ REE is that the studied arthropods feed on prey from lower trophic levels (e.g. meiofauna, fish and mollusk larvae; e.g. [Campos and Van Der Veer, 2008](#); [Choy, 1986](#)) than *E. cirrhosa* or *A. laterna*, and thus on prey characterized by higher REE concentrations. Additionally, individuals of *L. holsatus* and *C. crangon* showed average sizes of 29 ± 2 mm and 37 ± 7 mm, respectively, and were in the lower size range for these species (i.e. between 10 and 100 mm; [Campos and Van Der Veer, 2008](#); [Choy, 1986](#); [MarLIN, 2006](#)). The small size of the sampled individuals supports the hypothesis that the arthropods fed on small-sized prey from lower trophic levels.

Further observations can be made using the normalized REE patterns to understand the measured Σ REE. These two species exhibit similar PAAS-normalized patterns with a slight decrease from LREEs to MREEs, a clear decrease from MREEs to HREEs and a negative Eu anomaly (**Figure 4**; **Table 2**). These patterns are close to those observed at the sediment-water interface (0–0.5 cm and 0.5–1 cm layers; **Supplementary Figure 1**) where those species lived. It is interesting to note that *L. holsatus* and *C. crangon* ingest surface sediment when feeding ([Choy, 1986](#); [Feller, 2006](#)), which may partially explain the high REE concentrations observed and the similar fractionations between arthropods and surface sediment. The arthropods in this study were considered as whole organisms, including the exoskeleton, making it important to consider this tissue to understand the Σ REE and fractionations. Arthropod exoskeletons are known to be subject to sorption processes. The transfer of trace metal elements from their soft body to their exoskeleton is a process that allows them to expel contaminants when they molt ([Bergey and Weis, 2007](#)). The chemical composition of the exoskeleton (i.e. calcium carbonate, chitin, and proteins) makes it a preferential sorption organ for many trace

metals, including REEs, which are adsorbed to the exoskeleton from the ambient media (e.g. [Bosco-Santos et al., 2017](#); [Keteles and Fleeger, 2001](#); [Vijayaraghavan and Balasubramanian, 2010](#)). Recent studies have demonstrated the effectiveness of chitin as a biosorbent for metal micropollutants in wastewater treatment plants (e.g. [Anastopoulos et al., 2017](#); [Sarode et al., 2019](#)). The age of the exoskeletons at the time of their sampling may thus be a key factor in the final Σ REE and the time elapsed since the last molting can account for the high intraspecific variability and the shape of REE-normalized patterns observed ([Figure 4](#)).

Ophiura ophiura exhibits intermediate Σ REE ($725 \pm 129 \text{ ng.g DW}^{-1}$), between *C. crangon* and *E. cirrhosa*, and low intraspecific variability both in terms of concentrations ([Figure 2](#)) and shape of normalized patterns ([Figure 5](#)). This echinoderm is omnivorous, can adopt different feeding mechanisms (i.e. active predator, scavenger, detritivore) and lives on the sediment surface (e.g. [Feder, 1981](#); [Sköld and Rosenberg, 1996](#); [Warner, 1982](#)). Its diet depends on the species available but it will prey on meiofauna (e.g. nematodes), diatoms, polychaetes, small bivalves and crustaceans (e.g. isopods, amphipods), larvae, fish fragments, and detritus (e.g. plant debris, organically enriched sediments; e.g. [Boos et al., 2010](#); [Feder, 1981](#); [Feder and Pearson, 1988](#)). According to the mechanism of trophic dilution, the omnivorous diet of this species should result in higher Σ REE than those observed in carnivorous species such as *L. holsatus* and *C. crangon*. In this study, *O. ophiura* was analyzed for its whole organism, including the calcareous endoskeleton, which represents a very high proportion of the individual's mass. It thus appears likely that the predominance of this calcareous skeleton, which is low in REE concentrations, caused a dilution effect by mass, explaining the low Σ REEs observed. Although these are different calcareous tissues, both *A. alba* shells and *O. ophiura* individuals show low intra-specific variability ([Figure 4](#); [Supplementary Table 2](#)). This low variability in calcareous skeletons ([Bau et al., 2010](#)) supports the hypothesis of the predominance of the endoskeleton of *O. ophiura* on the Σ REEs at the whole organism scale.

Additional observations may support this hypothesis if we look at the REE-normalized patterns. *Ophiura ophiura* presents a completely different PAAS-normalized pattern from the other species ([Figure 4](#)), with a strong positive La anomaly and a negative Ce anomaly. These anomalies are typical of the water column in a marine environment (e.g. [Byrne and Sholkovitz, 1996](#); [Elderfield et al., 1990](#); [Elderfield and Greaves, 1982](#)), and can be observed in the dissolved fraction of the bottom water ([Figure 3A](#)). Therefore, a strong link appears to exist between the REE fractionations observed in *O. ophiura* and the REE composition of the dissolved fraction. These typical seawater signatures are also observed in the calcareous skeletons of hard corals, which are excellent proxies for dissolved REE concentrations, enabling the reconstruction of present and past environmental conditions (e.g. [Akagi et al., 2004](#); [Leonard et al., 2019](#); [Sholkovitz and Shen, 1995](#)). Similar to corals, the endoskeleton of

echinoderms is created from Ca^{2+} picked up from the dissolved fraction of the water column, and echinoderm tests are used for paleo-environmental reconstruction (Kotbuk et al., 2020). The similarity in ionic radius between Ca^{2+} and REE^{3+} (Shannon, 1976) allows for the incorporation of REEs into the crystal lattice of calcium carbonate in the endoskeleton (Zhong and Mucci, 1995). The low ΣREEs observed, coupled with the typical signatures of the dissolved fraction of seawater, support the hypothesis that the REEs present in *O. ophiura* are predominantly derived from the endoskeleton of the individuals. Thus, *O. ophiura* appears to be an interesting biomonitor species for monitoring dissolved REE concentrations. This sedentary species is easy to sample with a broad geographical distribution in NE Atlantic Ocean (Boos et al., 2010), and a sufficient lifespan (5-6 years; Gage, 1990) to record seasonal and annual variations. Additional studies would be relevant to verify its potential use in discriminating spatial and temporal variations of dissolved REE concentrations.

In conclusion, the proposed multivariate approach appears to be robust and effective to explain the intra- and interspecific variabilities of REE concentrations and fractionations in the studied fauna. The seven descriptors were particularly well-suited in this study, but it is important to adjust them as necessary to remain relevant and non-redundant in other sites or ecosystems. For this purpose, the statistical method employed in this study appears particularly appropriate. Currently, many studies investigating the trophic transfer of REEs in aquatic ecosystems focus on evaluating concentrations at the individual level and on proxies for the trophic position (i.e. $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$) of organisms (e.g. MacMillan et al., 2017; Santos et al., 2023; Rétif et al., 2024b). However, this study has highlighted the importance of considering the biological and ecological traits of organisms to understand the real factors driving the observed REE concentrations. Furthermore, the specific analysis of REE-normalized patterns provides new insights into the different sources of REEs leading to the fractionations observed in the fauna. It is therefore crucial to consider these ecological and biological traits in future studies on the ecodynamics of REEs in aquatic ecosystems. This in-depth understanding will ultimately allow us to anticipate the potential impacts of anthropogenic REEs on these systems.

V. Echelle populationnelle et organotropisme des REEs

La littérature scientifique et les travaux réalisés dans cette thèse montrent une dilution trophique des concentrations en REEs naturelles à l'échelle des écosystèmes globaux (cf. [Chapitre 2 ; Etude 2.A](#)). L'étude conjointe des concentrations et des spectres s'est avérée cruciale pour identifier et déconvoluer les sources de REEs à l'échelle des individus (cf. [Chapitre 2 ; Etude 2.B](#)). Néanmoins, pour une compréhension complète de la distribution des REEs aux échelles inter- et intra-individuelles, des connaissances complémentaires sont nécessaires, comme illustré par certaines études (e.g. [Barrat et al., 2023b](#) ; [Lortholarie et al., 2020](#) ; [Reindl and Falkowska, 2021](#)). Cela permet une vision plus précise sur : i) les potentiels effets des REEs à l'échelle populationnelle ; ii) l'identification des voies de transferts ; et iii) la distribution et les voies de détoxification.

V.1. Influences du sexe et de l'âge des individus

Peu d'études se sont focalisées sur la distribution des REEs à l'échelle des populations autrement qu'en considérant la variabilité inter-individuelle à l'aide de répliques d'analyses (i.e. en analysant plusieurs individus par condition). Les influences de l'âge et du sexe des individus sont parmi les caractéristiques classiquement étudiées lorsque l'on s'intéresse à la dynamique des contaminants au sein des populations.

Etudes de cas sur l'influence du sexe : Les informations disponibles sur l'influence du sexe sur les niveaux de concentrations en REEs sont restreintes à quelques études sur les vertébrés (i.e. poissons, mammifères et oiseaux marins ; e.g. [Lortholarie et al., 2020](#) ; [MacMillan et al., 2017](#) ; [Reindl and Falkowska, 2021](#) ; [Squadrone et al., 2019a](#)).

- Chez les mammifères marins, [MacMillan et al. \(2017\)](#) ont étudié les concentrations en REEs dans le foie du phoque annelé *Phoca hispida* et n'ont observé aucune différence significative selon le sexe des individus, bien qu'un déséquilibre dans leur échantillonnage (6 femelles contre 17 mâles) ait pu limiter cette observation. Chez les poissons, ces mêmes auteurs ont mis en lumière des différences significatives de bioaccumulation en REEs dans les foies de *Salvelinus fontinalis* mâles, avec des concentrations 2.5 fois supérieures à celles des femelles.
- [Reindl and Falkowska \(2021\)](#) ont constaté des concentrations plus élevées en REEs (ng/g_{PF}) dans les ovules ($\sum REEs = 179 \pm 73$ et $\sum REEs = 750 \pm 226$) que dans le fluide séminal ($\sum REEs = 153 \pm 56$ et $\sum REEs = 498 \pm 222$) chez *Clupea harengus* et *Sardina pilchardus*, respectivement. Ces concentrations étaient également largement supérieures à celles présentes dans les muscles des deux espèces, traduisant la capacité des REEs à pénétrer les cellules

reproductives lors de la vitellogenèse et la spermatogénèse via des processus de détoxification et d'excrétion. Ces observations supposent alors un transfert intergénérationnel des REEs.

- Chez l'anguille européenne (*Anguilla anguilla*), marquée par un fort dimorphisme sexuel, Lortholarie et al. (2020) ont pu montrer des différences significatives de concentrations en REEs dans les muscles d'individus mâles ($\Sigma\text{REEs} = 12.6 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$) et femelles ($\Sigma\text{REEs} = 6.5 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$) d'un même stade de développement (i.e. le stade argenté), et ce, sur deux périodes temporelles (Figure 8A).

Le sexe des individus d'une population est un facteur important dans l'évaluation de la bioaccumulation car il peut influencer la morphologie, la physiologie, les préférences alimentaires, les mécanismes de détoxification ou encore le comportement (Burger, 2007). Les informations actuelles sur la bioaccumulation des REEs en fonction du sexe des individus sont encore très parcellaires et nécessitent des recherches approfondies.

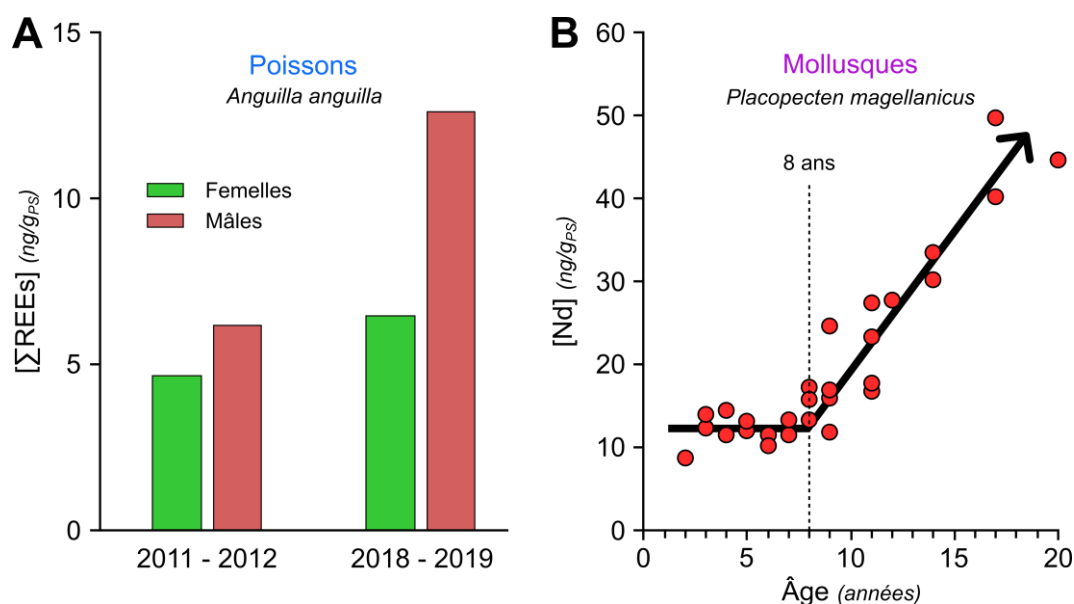


Figure 8 : Différences de bioaccumulation en REEs suivant : **A**) le sexe des individus (muscles ; données de Lortholarie et al., 2020) ; et **B**) l'âge des individus (coquilles ; données de Barrat et al., 2023b).

Etudes de cas sur l'influence de l'âge : L'influence de l'âge des individus sur les niveaux de concentrations en REEs a été étudiée dans plusieurs contextes et espèces, révélant des variations significatives qui sont essentielles pour comprendre la dynamique de bioaccumulation de ces éléments (e.g. Barrat et al., 2023b ; Bustamante and Miramand, 2005 ; Helsingen, 2011 ; Ichihashi et al., 2001 ; Merschel and Bau, 2015). En effet, à la différence de l'influence du sexe, il est plus aisé d'identifier l'âge d'individus sur un grand nombre d'embranchements, notamment à l'aide de proxys tels que la taille ou le poids.

- Chez le phoque gris (*Halichoerus grypus*), [Helsingen \(2011\)](#) a observé dans le foie une augmentation significative de concentrations en REEs avec l'âge des individus. Cette bioaccumulation au cours du temps suggère que le flux de REEs dépasse le flux excrété, en particulier pour les LREEs par rapport aux HREEs.
- Dans le foie de l'omble de fontaine (*Salvelinus fontinalis*), [MacMillan et al. \(2017\)](#) ont constaté une augmentation annuelle de 1,15 nmol/g_{PS} des Σ REEs avec l'âge, sans pouvoir démontrer d'augmentations significatives avec la croissance des individus.
- Dans l'estuaire de la Loire, [Lortholarie et al. \(2020\)](#) ont observé des concentrations significativement supérieures chez le stade anguille argentée par rapport au stade anguille jaune chez *Anguilla anguilla*. Cette différence inter-stades est attribuée aux fortes modifications morphologiques et physiologiques causées par cette métamorphose, influençant la biodisponibilité, la distribution intra-individuelle et le métabolisme.

Les mollusques ont également été largement étudiés (e.g. [Barrat et al., 2023b, 2022](#) ; [Bustamante and Miramand, 2005](#) ; [Ichihashi et al., 2001](#) ; [Merschel and Bau, 2015](#)).

- Chez *Corbicula fluminea*, [Merschel and Bau \(2015\)](#) ont observé une diminution marquée des concentrations en REEs dans les coquilles entre les plus petits individus (i.e. ~ 0.2 cm de longueur de coquille ; [Nd] \approx 25 ng/g_{PS}) et les individus d'environ 1.8 cm ([Nd] \approx 7,5 ng/g_{PS}). Au-delà de cette taille, les individus échantillonnés (i.e. jusqu'à ~ 3.6 cm) ne montraient plus de différences de concentrations. Cela correspondrait à une croissance rapide de cette espèce durant sa première année de vie (i.e. jusqu'à atteindre environ 1,8 cm). Malgré ces différences, les auteurs de cette étude ont également pu constater que les spectres en REEs des individus aux différentes tailles étaient similaires, traduisant une absence de fractionnement des REEs selon l'âge.
- Chez des individus de *Placopecten magellanicus* (bivalve marin) âgés de 2 à 20 ans, [Barrat et al. \(2023\)](#) ont observé deux tendances de concentrations en REEs dans les coquilles (**Figure 8B**), avec des concentrations stables chez les individus de 2 à 8 ans, puis des augmentations significatives et linéaires de 8 à 20 ans. Chez cette espèce, les auteurs rapportent qu'à l'âge d'environ 8 ans la croissance des individus ralentit pour favoriser la production intensive de gamètes. Les changements de métabolisme entraînent alors de fortes variations des niveaux de bioaccumulation en REEs.
- Enfin, chez le mollusque céphalopode *Sthenoteuthis oualaniensis*, [Ichihashi et al. \(2001\)](#) ont montré une diminution des concentrations en REEs entre les stades juvéniles et adultes, attribuée à un changement de régime de proies entre les deux stades. Les juvéniles

s'alimentent préférentiellement de crustacés et mollusques, riches en REEs, alors que les adultes préfèrent les poissons (attesté par l'analyse des contenus stomacaux) qui sont faiblement concentrés en REEs.

Finalement, les études sur l'âge des individus révèlent une grande diversité de réponses en terme de bioaccumulation des REEs. Certaines espèces montrent une bioaccumulation croissante (e.g. poissons, mammifères marins, mollusques bivalves) avec l'âge tandis que d'autres présentent une bioaccumulation décroissante (e.g. mollusques bivalves et céphalopodes). **Ces observations soulignent l'importance de considérer l'âge comme un facteur crucial dans l'évaluation des niveaux de REEs chez les organismes aquatiques**, avec des implications importantes pour la gestion et la conservation des écosystèmes affectés par ces éléments. Néanmoins, certains manques d'informations peuvent également être notés et nécessiteraient de plus amples recherches.

V.2. Organotropisme des REEs

L'étude des concentrations en REEs dans les organes de différentes espèces est une étape clef afin d'identifier les tissus accumulateurs de contaminations environnementales potentielles. Ces connaissances sur l'organotropisme des REEs sont nécessaires pour développer des stratégies efficaces de biosurveillance incluant le choix d'espèces bioindicatrices et des organes cibles appropriés.

Chez la cymodocée (i.e. plante marine) *Halodule wrightii*, Sena et al (2022) ont examiné les concentrations en REEs de différents tissus (i.e. racines, rhizome, feuilles), ainsi que les potentiels de translocation des REEs entre ces tissus. Leurs résultats ont montré de plus fortes concentrations dans les racines, en comparaison aux tiges et aux feuilles, traduisant une absorption préférentielle via les racines et une faible translocation des REEs vers les parties supérieures (Figure 9A). En revanche, pour une autre espèce de cymodocée (*Cymodocea nodosa*), Komar et al. (2014) ont observé une accumulation préférentielle des REEs dans les feuilles. Cette observation suggère soit une absorption favorisée depuis la colonne d'eau soit une translocation efficace vers ces tissus. Cette différence inter-espèce souligne l'importance du choix de l'espèce lorsque l'on cherche à identifier une bonne espèce bioindicatrice des REEs.

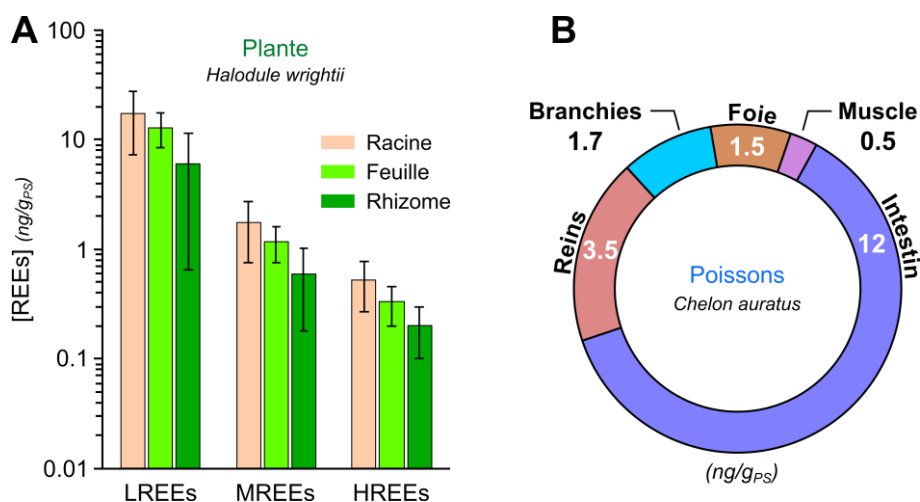


Figure 9 : Distribution des REEs entre les tissus : **A**) de la plante marine *Halodule wrightii* (moyenne \pm SD ; données de Sena et al., 2022) ; et **B**) du poisson marin *Chelon auratus* (Σ REEs ; données de Bakhshalizadeh et al., 2023).

Alors que les mollusques, notamment bivalves, sont considérés comme d'excellentes espèces bioindicatrices (e.g. Bonnail et al., 2017 ; Le Goff et al., 2019 ; Merschel and Bau, 2015), peu d'études se sont intéressées au transport et à la distribution tissulaire des REEs (e.g. Barrat et al., 2022 ; Bustamante and Miramand, 2005), privilégiant les études sur les coquilles et le corps mou (e.g. Barrat et al., 2023b ; Merschel and Bau, 2015 ; Mouchi et al., 2020 ; Z. Wang et al., 2022). Les REEs pénètrent l'organisme via les voies directe et trophique, impliquant que les REEs mesurées dans la coquille (à l'exception d'éléments adsorbés à la surface en contact avec le milieu) étaient biodisponibles et ont été absorbées, distribuées dans le corps mou puis excrétées vers la coquille. Généralement les concentrations en REEs dans le corps mou sont supérieures à celles retrouvées dans la coquille (e.g. Barrat et al., 2022). Des études ont montré que les REEs, présentes dans le fluide extra-palléal à l'interface manteau-coquille, co-précipitent avec le calcium pour former la calcite ou l'aragonite constituant la coquille (Merschel and Bau, 2015). Durant ce processus de précipitation, un fractionnement des REEs a lieu avec une incorporation préférentielle des LREEs par rapport aux HREEs en fonction de la contraction des lanthanides (i.e. incorporation décroissante avec l'augmentation du numéro atomique). En effet, l'augmentation de la masse atomique entraîne une diminution du rayon ionique des REEs et une plus grande stabilité des complexes dissous de HREEs qui restent préférentiellement dans le fluide extra-palléal, à la différence des LREEs. **Ce fractionnement des REEs est alors important à prendre en compte car cette voie d'élimination peut s'avérer moins efficace pour certains types de contaminations en REEs (i.e. contaminants stables sous forme dissoute), entraînant l'absence ou l'atténuation des signaux de contamination si seule la coquille est analysée.**

Les questions autour de l'organotropisme des REEs sont de plus en plus abordées ces dernières années, notamment chez les poissons (e.g. Bakhshalizadeh et al., 2023 ; Mayfield and Fairbrother,

2015 ; X.-N. Wang et al., 2022 ; Yang et al., 2016) pour évaluer le potentiel de transfert trophique vers l'Homme. Il faut alors s'interroger sur les parties consommées par les prédateurs (Amyot et al., 2017). Ainsi, les questions autour du potentiel d'entrée des REEs dans l'alimentation humaine se sont principalement focalisées sur l'analyse des concentrations en REEs dans les muscles des poissons (cf. Chapitre 2 ; partie III). Les concentrations en REEs dans ces tissus sont très faibles ($\sum \text{REEs} \approx 10 \text{ ng/g}_{\text{PS}}$; MacMillan et al., 2017), voire inférieures aux limites de détection analytique pour les HREEs les moins abondants. Elles restent inférieures à celles contenues dans les organes internes (e.g. foie, reins, intestin, branchies ; e.g. MacMillan et al., 2017 ; Mayfield and Fairbrother, 2015), démontrant que les muscles des poissons n'accumulent que faiblement les REEs. Bakhshalizadeh et al. (2023) ont par exemple observé chez le mullet doré (*Chelon auratus*) une distribution décroissante des concentrations dans l'ordre suivant : Intestin > Reins > Branchies > Foie > Muscles (Figure 9B). Les plus fortes concentrations dans l'intestin suggèrent une très faible absorption des REEs via la paroi gastro-intestinale. Ces observations traduisent un faible potentiel de transfert des REEs vers l'Homme via la consommation de muscles de poissons non contaminés (Amyot et al., 2017 ; X.-N. Wang et al., 2022 ; Yang et al., 2016).

Mayfield and Fairbrother (2015) ont également pu constater une accumulation préférentielle des REEs dans la carcasse (e.g. tête, viscères, squelette, nageoires) de poissons d'eau douce en comparaison aux muscles. Chez les vertébrés, les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} peuvent être remplacés par les REE^{3+} lors de la formation des os et des dents (e.g. Koch et al., 1992 ; Trueman et al., 2011 ; Tütken et al., 2011), les REEs étant alors incorporées dans les structures composées d'hydroxyapatite : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Les REEs s'accumulent largement dans les squelettes et exosquelettes des organismes aquatiques (e.g. Bosco-Santos et al., 2017).

En conclusion, la présence croissante de REEs d'origine anthropique dans les milieux aquatiques nécessite une compréhension approfondie **de la distribution intra-individuelle et intra-populationnelle des REEs pour caractériser et anticiper les trajectoires de ces contaminants émergents** chez les organismes aquatiques. **Il apparaît important de développer nos connaissances sur l'organotropisme des REEs, notamment chez les poissons** qui possèdent des tissus intégratifs des concentrations environnementales à plus ou moins long terme (e.g. branchies, foie, squelette).

V.3. Zoom 2.B – Organotropisme des REEs chez une population de *Solea solea* issue de la vasière Ouest-Gironde

L'étude de la distribution des REEs aux échelles inter- et intra-individuelles est un sujet de recherche en pleine expansion. Dans un cadre annexe à ces travaux, j'ai contribué à une publication sur ce thème en tant que second auteur. Cet article, intitulé **First assessment of Rare Earth Element organotropism in *Solea solea* in a coastal area: The West Gironde Mud Patch (France)** a été publié dans le journal *Marine Pollution Bulletin* en décembre 2023. Cet article est synthétisé ici sous forme de Zoom et est disponible en Annexe pour plus de détails (cf. [Annexe 3](#)).

Contexte

Bien que l'étude des concentrations en REEs chez les poissons marins ait progressé (e.g. [Mayfield and Fairbrother, 2015](#) ; [X.-N. Wang et al., 2022](#) ; [Yang et al., 2016](#)), très peu de travaux se sont intéressés à l'organotropisme de ces éléments ou à l'influence de l'âge ou du sexe sur les niveaux de concentrations. Aucune information n'est disponible pour la sole commune (*Solea solea*) qui est une espèce d'intérêt halieutique. La vasière Ouest-Gironde est un corps sédimentaire situé dans le Golfe de Gascogne à environ 40 km de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde et dont la population de *Solea solea* présente sur la vasière est actuellement exploitée. Cette étude visait à proposer **les premières données de concentrations en REEs chez *Solea solea* de la vasière Ouest-Gironde, et à examiner la distribution de ces éléments : i) selon l'âge et le sexe des individus ; et ii) entre différents organes.**

Matériels & Méthodes

La campagne d'échantillonnage a été réalisée en Avril 2021 ([Deflandre et al., 2021](#)) dans le cadre du projet MAGMA. Au total, 14 individus de *Solea solea* ont été pêchés dans la zone sud-ouest de la vasière Ouest-Gironde ([Figure A](#)). Les individus ont été euthanasiés, pesés et disséqués pour collecter quatre organes (i.e. le foie, les branchies, les reins, les muscles). Ces organes ont été lyophilisés, pesés, broyés puis digérés à l'acide (protocole de [Nørregaard et al., 2019](#)) et analysés par TQ-ICP-MS ([Lerat-Hardy et al., 2019](#)). Les comparaisons statistiques ont été effectuées via des tests non-paramétriques de Kruskal-Wallis et des tests post-hoc de Dunn ([Cook and Wheeler, 2005](#) ; [David, 2019](#)).

Résultats & Discussion

Les individus étaient âgés de 2 à 7 ans et ont été regroupés en trois classes d'âges ([Figure B](#)) : Classe I = 2 ans (n = 4) ; Classe II = 3 ans (n = 5) ; et Classe III > 3 ans (n = 5). Les comparaisons statistiques ont été réalisées pour chaque organe sur les Σ REEs, les Σ LREEs, les Σ MREEs et les Σ HREEs. **Aucune différence significative de concentration n'a pu être observée selon ces classes d'âges** (p-value > 0.05), probablement en raison d'un faible nombre d'échantillons. De plus, les individus collectés

étaient tous des adultes, sur une gamme d'âges relativement restreinte pour une espèce ayant une espérance de vie d'environ 25 ans. Les 14 individus de *Solea solea* étaient répartis entre 5 femelles et 9 mâles (Figure B). De la même façon, les comparaisons statistiques ont été réalisées pour chaque organe sur les Σ REEs, les Σ LREEs, les Σ MREEs et les Σ HREEs. **Aucune différence significative de concentrations en REEs n'a pu être observée selon le sexe des individus** (p -value > 0.05) sans pour autant affirmer qu'il n'existe pas de différences de concentration suivant le sexe des individus du fait du faible nombre d'échantillons.

Les analyses des concentrations en REEs selon l'âge et le sexe des individus n'ayant montré aucune différence significative, les individus ont été considérés comme un unique groupe pour l'évaluation de l'organotropisme des REEs chez *Solea solea*. Les organes internes montrent de plus fortes concentrations en REEs que les muscles (MacMillan et al., 2017), avec **des Σ REEs médianes** (ng/g_{PS} ; \pm MAD) **se distribuant dans l'ordre décroissant suivant : Foie** (213 ± 49.9) > **Branchies** (119 ± 77.5) = **Reins** (57.7 ± 25.5) > **Muscles** (4.53 ± 1.36). Si les Σ LREEs suivent la tendance des Σ REEs, les Σ MREEs ne montrent pas de différence significative entre les foies et les branchies, et les Σ HREEs montrent des concentrations significativement plus importantes dans les branchies (Figure C). **Ces différences de concentrations de groupes de REEs entre les organes supposent alors un fractionnement des REEs entre les organes de *Solea solea*.** Les spectres normalisés au PAAS montrent des profils différents selon l'organe, avec des anomalies spécifiques pour certains REEs (Figure D). Des ratios et des anomalies ont été quantifiées sur ces spectres (e.g. Pr/Lu, La/La*, Ce/Ce* ; Figure E).

Via la respiration, les branchies sont des organes de transfert des REEs depuis la fraction dissoute de la colonne d'eau vers l'organisme. Les branchies des individus sont marquées par un spectre enrichi en MREEs montrant de plus fortes concentrations normalisées en HREEs par rapport aux autres organes (Figure D). Ces fortes concentrations peuvent alors traduire le passage facilité des HREEs, stables dans la fraction dissoute, à travers les parois des branchies. Les branchies montrent une légère anomalie positive en La ($La/La^* = 1.2 \pm 0.3$) traduisant l'absorption de La sous forme dissoute depuis le milieu (Figure E). Aucune anomalie en Ce n'est visible dans les branchies. La fraction dissoute des eaux de mer est généralement marquée par une anomalie négative en Ce. Le changement de degré d'oxydation entre Ce^{3+} et Ce^{4+} entraîne le passage de Ce sous une forme insoluble (CeO_2), pouvant modifier sa biodisponibilité et mener à l'apparition d'anomalies dans les tissus. Il est alors possible de supposer que Ce, sous forme non biodisponible, est adsorbé aux parois des branchies.

Le spectre des reins est proche de celui des branchies, avec : i) un enrichissement en MREEs ; et ii) les secondes plus fortes concentrations normalisées en HREEs (Figure D). Cet organe est marqué par les caractéristiques typiques de la fraction dissoute, une anomalie positive en La ($La/La^* = 1.4 \pm 0.2$) et

négligeable en Ce ($Ce/Ce^* = 0.97 \pm 0.1$) semblant traduire une forte influence de la voie de transfert directe sur cet organe. **Les reins sont en effet en étroite relation avec la fraction dissoute des eaux étant donné qu'ils sont impliqués dans l'homéostasie des individus.**

Le foie des individus montre un spectre décroissant des LREEs vers les HREEs ($Pr/Lu = 8.4 \pm 3.7$; **Figure E**). Un ordre de grandeur sépare les concentrations normalisées de ces deux groupes, comme on peut l'observer [MacMillan et al. \(2017\)](#). Le foie est également marqué par des anomalies positives en La ($La/La^* = 1.7 \pm 0.2$) et négatives en Ce ($Ce/Ce^* = 0.94 \pm 0.03$), en accord avec [MacMillan et al. \(2017\)](#) et [Lortholary et al. \(2021\)](#). Le foie est un organe riche en REEs dans lequel ces éléments se retrouvent complexés à différentes protéines ([Chen et al., 2001, 2000](#)). Le spectre décroissant observé pour le foie pourrait alors traduire les différences de stabilité des complexes de REEs influencées par la contraction des lanthanides. **Le spectre obtenu pour le foie de *Solea solea* peut alors traduire le rôle de gestion (e.g. stockage, détoxification, élimination) des REEs.**

Enfin, les muscles sont les seuls tissus montrant un spectre croissant des LREEs vers les HREEs ($Pr/Lu = 0.72 \pm 0.17$; **Figure E**), sans anomalie particulière. Le fait que ces tissus ne soient pas impliqués dans les processus de transfert, de détoxification ou d'élimination peut alors expliquer l'absence de spectre marqué et les faibles concentrations dans ces tissus.

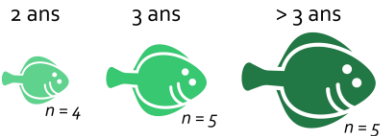
Cette étude apporte les premières données de concentrations en REEs chez *Solea solea* et souligne la nécessité d'approfondir les recherches sur l'influence de l'âge ou du sexe des individus ainsi que sur l'organotropisme à l'aide d'un échantillonnage plus complet. Les résultats montrent l'importance de développer ces travaux pour le biomonitoring et la compréhension générale des processus de transfert des REEs au sein des organismes.

Zoom 2.B

Organotropisme des REEs chez une population de *Solea solea* issue de la vasière Ouest-Gironde

B Influences de l'âge et du sexe

Comparaison de 3 classes d'âges



- Aucune différence significative entre classes d'âges

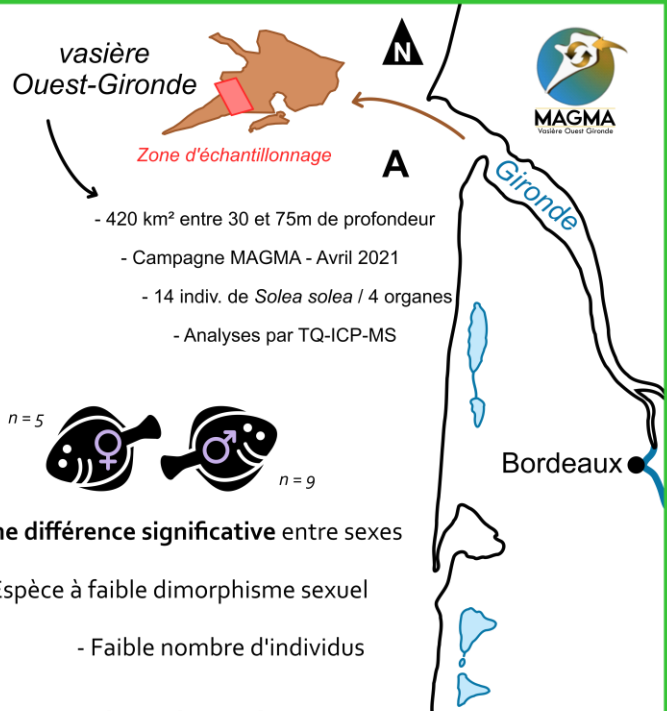
- Faibles différences d'âges



- Aucune différence significative entre sexes

- Espèce à faible dimorphisme sexuel

- Faible nombre d'individus



- 420 km² entre 30 et 75m de profondeur

- Campagne MAGMA - Avril 2021

- 14 indiv. de *Solea solea* / 4 organes

- Analyses par TQ-ICP-MS

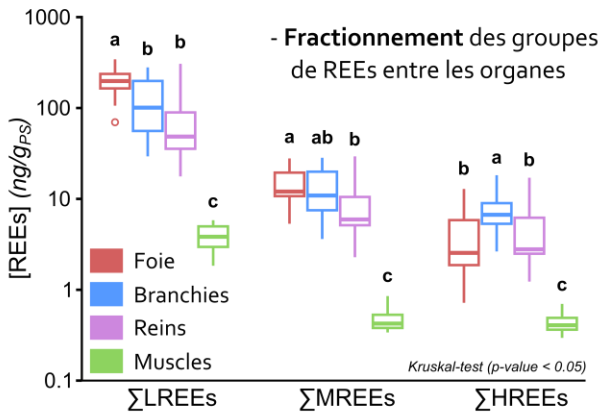
Distribution des REEs entre les organes de *Solea solea*

C Concentrations médianes dans les organes

- Σ REEs: Foie^a > Branchies^b = Reins^b > Muscles^c

(213 ± 49.9) (119 ± 77.5) (57.7 ± 25.5) (4.53 ± 1.36)

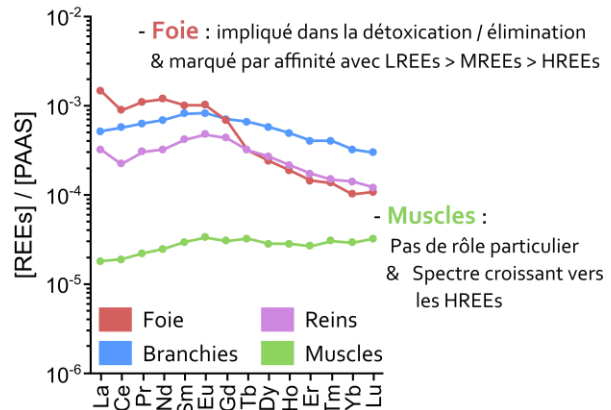
- Concentrations et distribution en accord avec la littérature



- Fractionnement des groupes de REEs entre les organes

D Spectres médians dans les organes

- Foie: impliqué dans la détoxification / élimination & marqué par affinité avec LREEs > MREEs > HREEs

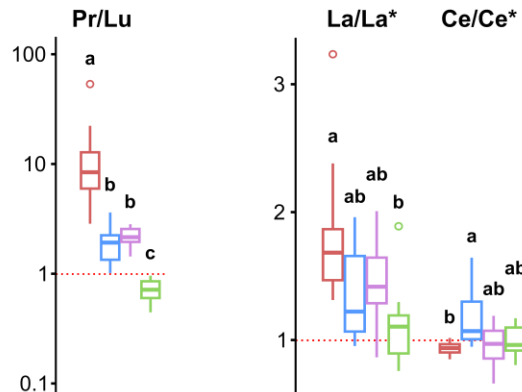


- Muscles: Pas de rôle particulier & Spectre croissant vers les HREEs

- Branchies: Organe de transfert des REEs dissous Plus fortes [HREEs] & Absorption de Ce non biodisponible

- Reins: Impliqués dans l'homéostasie & Marqués par les caractéristiques des eaux

E Ratio & Anomalies en REEs dans les organes



BILAN

- Première étude des REEs chez *Solea solea*
- Aucune différence de concentration selon l'âge ou le sexe des individus échantillonnés
- Spectres en REEs différents pour chaque organe, semblant montrer des voies de transferts et/ou les rôles des organes

Nécessité de poursuivre les études sur l'organotropisme des REEs

VI. Contaminations par les REEs d'origine anthropique

Bien qu'il soit possible de considérer aujourd'hui que les REEs sont des éléments essentiels chez certains organismes, la problématique actuellement au cœur des thèmes de recherches reste la question de l'impact potentiel des REEs d'origine anthropique sur les écosystèmes aquatiques. Les différentes sources de REEs d'origine anthropique ont été détaillées précédemment (e.g. activité minière, exploitation des minerais phosphatés, industrie pétrolière, médecine ; cf. Chapitre 1 ; partie I). La présence de certaines de ses contaminations environnementales sont connues depuis de nombreuses années dans les eaux et sédiments (e.g. Bau and Dulski, 1996 ; Brito et al., 2018 ; Olmez et al., 1991). Cependant, ces dernières années, la détection de ces contaminations chez les organismes aquatiques soulève de nouvelles questions concernant l'écodynamique de ces contaminants émergents, de leur assimilation jusqu'à leurs effets chez les organismes.

Le traitement des minerais phosphatés, naturellement riches en REEs, pour la production de fertilisants agricoles entraîne des rejets importants de REEs dans les écosystèmes aquatiques (e.g. Brito et al., 2018 ; Tranchida et al., 2011). Ces dernières années, quelques études ont pu mettre en lumière la présence de ces contaminations chez les organismes aquatiques (e.g. Bosco-Santos et al., 2017 ; Gaudry et al., 2007). Le long des côtes du Maroc, Gaudry et al. (2007) ont étudié la bioaccumulation des REEs chez la macroalgue chlorophyte *Ulva lactuca*, présente à l'amont et à l'aval du panache d'usine de traitement des minerais phosphatés (Figure 10A).

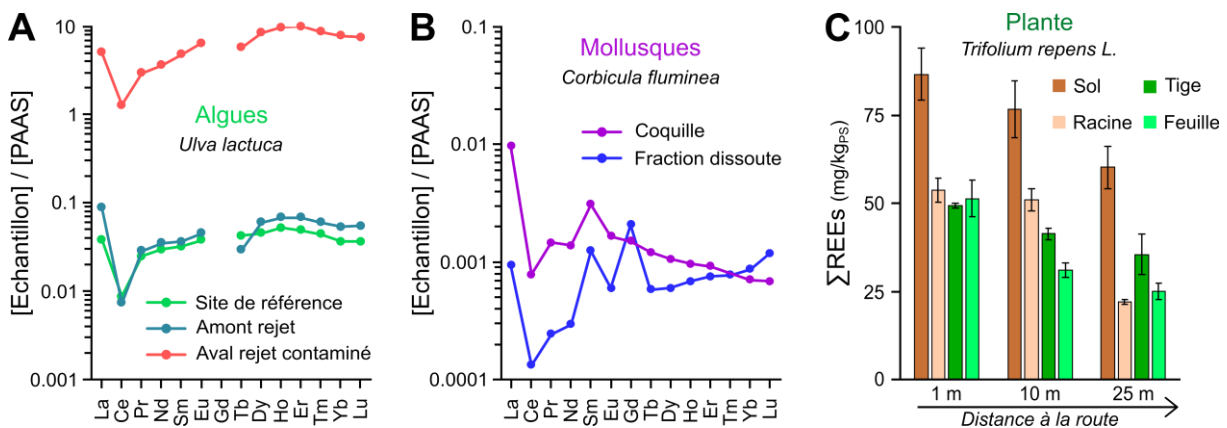


Figure 10 : Spectres en REEs normalisés au PAAS (données de Pourmand et al., 2012) pour : A) l'algue *Ulva lactuca* au site de référence (Background), à l'amont du rejet (site 23) et à l'aval du rejet (site 26) de l'industrie de traitement des minerais de phosphates (Gaudry et al., 2007) ; et B) la coquille du mollusque *Corbicula fluminea* et la fraction dissoute des eaux du Rhin à l'aval du rejet industriel de catalyseurs (Merschel and Bau, 2015). C) Somme des concentrations en REEs dans le sol et les tissus de *Trifolium repens L.* (i.e. racine, tige, feuille) le long d'un transect s'éloignant d'une route (Mleczek et al., 2018).

Ces auteurs ont pu ainsi démontrer la biodisponibilité par voie directe de ces REEs anthropiques chez *U. lactuca*, avec des concentrations 140 fois supérieures à celles du site de référence chez les individus vivants sous l'influence de ces rejets industriels. De plus, à l'aide des spectres en REEs il est possible

de constater que les sites contaminés et non contaminés montrent des profils similaires (**Figure 10A**), impliquant une contamination de tous les REEs sans fractionnement apparent.

Les REEs sont largement utilisées comme catalyseurs, notamment dans l'industrie pétrolière pour certaines étapes de craquage (e.g. Kogel et al., 2006 ; Kulaksız and Bau, 2011a ; Kulkarni et al., 2006 ; cf. **Chapitre 1 ; partie I**). Quelques études ont rapporté des contaminations environnementales en REEs liées à ces usages industriels (e.g. Olmez et al., 1991). En Allemagne, une usine fabricant ces catalyseurs est responsable d'importants rejets en La et Sm dans les eaux de surface du Rhin (Kulaksız and Bau, 2013, 2011a). A l'amont et à l'aval de ce rejet ponctuel, Merschel and Bau (2015) ont étudié le transfert de ces contaminants vers le mollusque bivalve *Corbicula fluminea* (**Figure 10B**). La présence conjointe d'anomalies en La et Sm dans les eaux du Rhin et les coquilles de *C. fluminea* indiquent alors que ces REEs d'origine anthropique sont biodisponibles pour cette espèce de mollusque d'eau douce et transférées vers la coquille pour être excrétées.

Bien que les études présentées ci-après s'écartent du cadre de la thèse, il reste pertinent de noter deux exemples de contaminations en REEs chez des organismes terrestres. Les REEs sont notamment utilisées en tant que catalyseurs dans les pots catalytiques automobiles (e.g. Lerat-Hardy et al., 2021 ; Wiseman et al., 2016). Les poussières issues de l'usure de ces catalyseurs, riches en REEs, se déposent en bord de routes. En Pologne, Mleczek et al. (2018) ont étudié les concentrations en REEs présentes dans le sol et la plante *Trifolium repens L.*, prélevés le long de transects (i.e. à 1m, 10m et 25m de la route) de part et d'autre d'une route fréquentée (**Figure 10C**). Ils ont montré des concentrations en REEs anormalement élevées dans le sol et les plantes en bord de route, ainsi que des concentrations décroissantes avec l'éloignement de la route. Ainsi, ces auteurs ont pu montrer la biodisponibilité de ces REEs d'origine anthropique issues du trafic routier. Le long d'une rivière contaminée en Gd d'origine médicale par un rejet de station de traitement des eaux usées, McCoy and Sheppard (2022) ont analysé les cernes de croissance de peupliers noirs de Californie (*Populus Fremontii*) pour détecter les REEs. Ils ont mis en évidence des contaminations en Gd dans les cernes de l'arbre et des corrélations entre les concentrations en Gd présentes en rivière et dans les organismes. Cette étude a ainsi mis en évidence la biodisponibilité de ces contaminants émergents chez cette espèce.

Mise à part ce cas de contamination chez la plante terrestre *P. Fremontii* (McCoy and Sheppard, 2022), de nombreux cas de contaminations en Gd d'origine médicale ont été rapportées ces dernières années chez des organismes aquatiques (e.g. Barrat et al., 2022 ; Castro et al., 2023 ; Le Goff et al., 2019). Ces contaminations émergentes en Gd sont de plus en plus fréquentes dans les écosystèmes aquatiques, à la fois dans les matrices géochimiques et biologiques, et sont au cœur de nombreux projets de recherche. Cependant, **de nombreux verrous scientifiques restent à lever afin de comprendre**

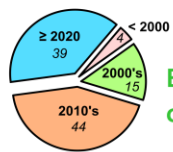
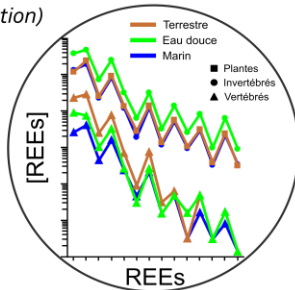
l'écodynamique de ces contaminations en Gd dans l'environnement, principalement chez les organismes aquatiques. Dans ce contexte, la suite du manuscrit sera principalement axée sur cette thématique de recherche.

Synthèse du chapitre

- Synthèse du Chapitre 2 -

Concentrations et transferts des REEs naturelles

- Bioaccumulation = équilibre entre processus de sorption (*absorption & adsorption*) et d'élimination
- Les abondances relatives entre REEs sont constantes chez les organismes aquatiques
- Large gamme de [REEs] allant du ng/kg au mg/kg



Zoom 2.A

Base de données de concentrations en REEs chez les organismes aquatiques

- 102 articles sur 50 années

- Données : n > 19 000, > 300 espèces, > 50 tissus, > 18 embranchements

- Espèces marines & d'eau douce, contaminées ou non contaminées



Influences de l'habitat & de l'alimentation

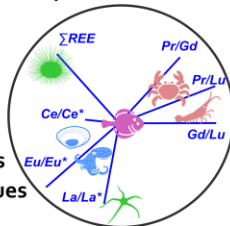


Etude 2.B

Relationship between REE distributions & biological or ecological traits of marine benthic fauna: application of multivariate analysis - 7 descripteurs & analyse multivariée

- Dilution trophique et par le squelette calcaire

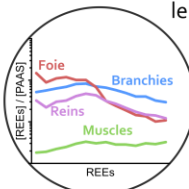
- Liens entre distribution des REEs & traits écologiques et biologiques



Echelle populationnelle & Organotropisme

Zoom 2.B Organotropisme des REEs chez une population de *Solea solea* issue de la vasière Ouest-Gironde

- Spectres organe-spécifiques traduisant les voies de transferts et/ou le rôle des organes



- Aucune différence selon l'âge ou le sexe

Les REEs : Elements toxiques et essentiels

- Toxicité avérée des REEs chez les organismes (*cytotoxicité, génotoxicité, formation de ROS...*)
- Similarité de rayons ioniques entre REE³⁺ & Ca²⁺ & absorption des REEs via la voie du Ca²⁺
- Usage des REEs comme promoteur de croissance en agriculture & en élevage
- REEs essentielles à certaines espèces de bactéries

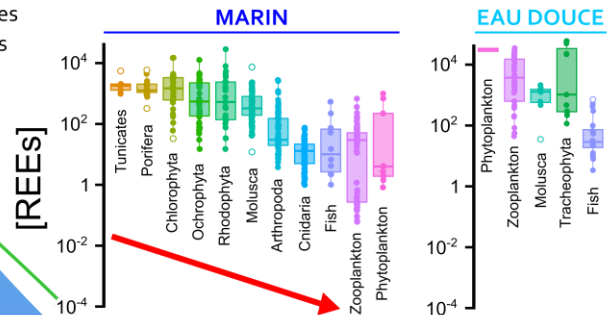


Concentrations de référence chez les organismes aquatiques

Etude 2.A

Global natural concentrations of Rare Earth Elements in aquatic organisms : Progress & lessons from fifty years of studies

- 16 concentrations de référence chez des embranchements d'espèces marines & dulçaquicoles



- Dilution trophique à l'échelle globale

- Influences couplées de l'habitat & de la position trophique

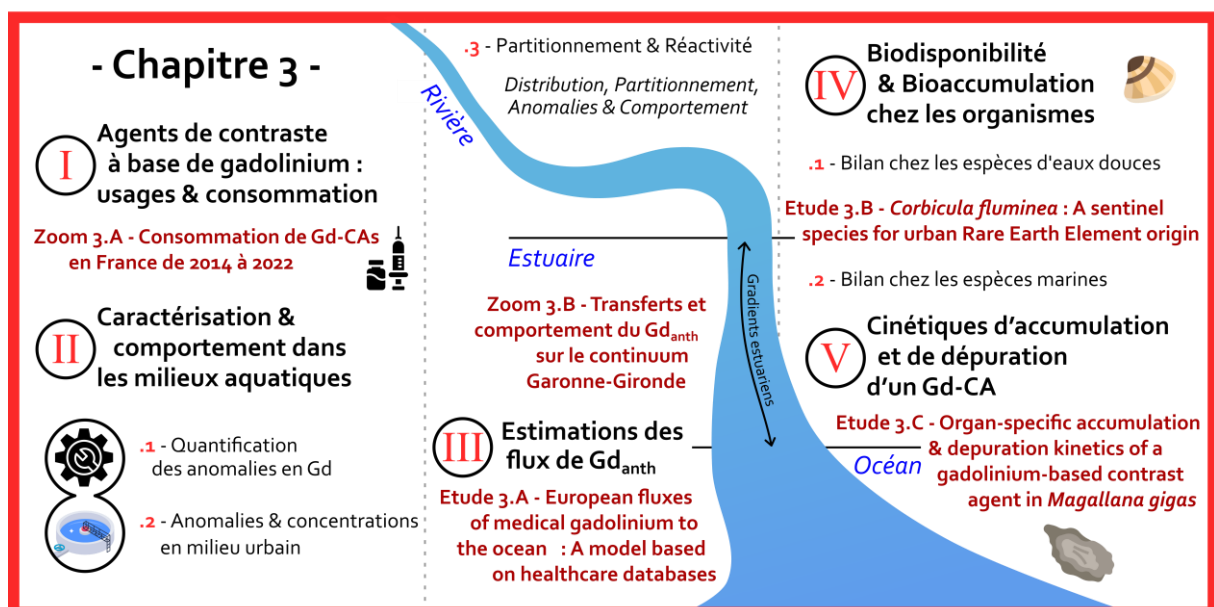
- Multiplication des cas de contaminations en REEs_{anth}



Vasière Ouest-Gironde



CHAPITRE 3 : Écodynamique du gadolinium comme contaminant émergent issu des usages médicaux



Introduction

Le chapitre 3 explore une problématique grandissante autour de l'usage des agents de contraste à base de gadolinium (Gd-CAs), depuis leur consommation jusqu'à leur présence chez les organismes aquatiques. **Les objectifs de ce chapitre sont d'évaluer : i) les trajectoires de contaminations (i.e. évolution temporelle) le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan et ii) le potentiel de bioaccumulation du Gd anthropique par les organismes vivants le long de ce continuum.** Ces travaux sont divisés en cinq parties et couvrent :

- **L'usage et la consommation des différentes molécules de Gd-CAs.** Cette partie vise à exposer le contexte général autour de ces agents de contraste à base de Gd en explorant plusieurs questions : Pourquoi utilise-t-on ces composés ? Quelles sont ces molécules ? Quels sont nos usages et ont-ils changé au cours du temps ? Quelle est la consommation des Gd-CAs en France ? Les réponses à ces questions sont alors apportées par une synthèse de la littérature et complétées par le **Zoom 3.A sur l'évolution de la consommation des Gd-CAs en France de 2014 à 2022.**
- **L'observation, le transfert et le comportement de ces contaminants émergents dans les milieux aquatiques.** Le devenir de ces molécules, depuis leur excrétion jusqu'aux océans est abordé dans cette partie pour répondre à plusieurs questions : Comment met-on en évidence la présence de ces contaminants ? Comment et sous quelles formes sont transférés ces Gd-CAs vers les eaux usées, puis les milieux aquatiques ? Quels comportements géochimiques ont ces contaminants dans l'environnement ? Une synthèse de la littérature sera alors proposée et appuyée par une mise en situation de ces connaissances sur un modèle de terrain, connu pour ses contaminations métalliques. Cette étude de terrain sera présentée au travers du **Zoom 3.B sur le transfert et le comportement des Gd-CAs au sein du continuum Garonne-Gironde.**
- **Les flux de Gd-CAs exportés jusqu'à l'océan.** Cette partie questionne plusieurs points : Quels pays contribuent le plus aux exports vers la zone côtière européenne ? Quels facteurs expliquent les disparités entre pays ? Comment ont évolué ces flux durant les dernières années ? Après une synthèse de la littérature, ces questions seront majoritairement traitées au travers de l'**Etude 3.A portant sur la modélisation des flux de Gd-CAs exportés à l'océan en France et en Europe et basée sur les données de consommation.** Ces travaux ont fait l'objet d'une publication en tant que 1^{er} auteur dans le journal *Environment International* en 2023.

- **La bioaccumulation *in situ* de ces contaminants émergents.** Cette partie vise à documenter le transfert des Gd-CAs depuis le milieu vers les organismes aquatiques en répondant à plusieurs verrous : Les Gd-CAs sont-ils biodisponibles chez les organismes aquatiques ? Existe-t-il des différences de bioaccumulation suivant les groupes d'organismes considérés ? Quelles espèces sont bioindicatrices de ces contaminants ? Après une synthèse sur la contamination *in situ* en Gd-CAs chez les organismes aquatiques, cette partie s'appuiera principalement sur l'**Etude 3.B portant sur la biodisponibilité et la bioaccumulation des Gd-CAs chez le mollusque bivalve *Corbicula fluminea*, encagé en rivière urbaine contaminée.** Cette étude a été publiée en tant que 1^{er} auteur en 2020 dans le journal *Science of the Total Environment*.
- **La distribution tissulaire des Gd-CAs chez les organismes aquatiques.** Cette dernière partie s'intéresse à l'organotropisme des Gd-CAs et aux cinétiques d'accumulation et de dépuración associées à ces contaminants en cherchant à répondre aux questions scientifiques suivantes : Comment se distribuent les Gd-CAs chez les organismes contaminés ? Ces Gd-CAs sont-ils gérés, éliminés, stockés ? Quels organes sont impliqués dans ces processus biologiques ? Quelles cinétiques s'y associent ? Cette partie s'appuie sur les travaux d'expérimentation présentés dans l'**Etude 3.C et portant sur les cinétiques d'accumulation et de dépuración du Gd-DOTA chez l'huître creuse *Magallana gigas* exposée par voie directe.** Ces travaux font l'objet d'un article en finalisation pour *Chemosphere* en tant que 1^{er} auteur.

Enfin, ce troisième Chapitre se termine par une Figure de synthèse, récapitulant les points clés.

I. Agents de contraste à base de gadolinium : usages & consommation

I.1. Les agents de contraste à base de gadolinium

En imagerie à résonance magnétique (IRM), les noyaux des atomes d'hydrogène qui composent l'eau sont soumis à un champ magnétique leur conférant un mouvement de précession. Les protons sont ensuite mis en résonance par l'application d'une onde de radiofréquence. A la coupure de l'onde de radiofréquence, les protons retrouvent leur état fondamental en libérant de l'énergie (Grover et al., 2015). Cette énergie, correspondant au signal d'intérêt en IRM, dépend du temps de relaxation des protons (i.e. le temps que mettent les protons à retrouver leur état fondamental). L'addition d'agents de contraste lors d'examens IRM permet alors de diminuer ces temps de relaxation pour obtenir des signaux plus intenses et donc des images de meilleure qualité (Lin and Brown, 2007). Ces agents de contraste sont injectés par voie veineuse chez le patient lors de l'examen de certains tissus mous (e.g. cerveau, foie, tractus digestif, système vasculaire, moelle épinière).

Le gadolinium (Gd), sous sa forme trivalente (Gd^{3+}), possède une configuration électronique d'intérêt : $[Xe] 4f^7$. Avec 7 électrons non appariés, Gd^{3+} est l'élément stable possédant le plus fort moment magnétique (Lin and Brown, 2007). L'utilisation de Gd^{3+} comme agent de contraste en IRM permet alors un retour très rapide des protons à leur état fondamental (i.e. augmentation des vitesses de relaxations des protons). Ainsi, l'injection par voie veineuse de Gd^{3+} lors d'examens IRM permet d'augmenter le ratio signal/bruit et d'améliorer nettement le contraste et la clarté des images obtenues (Lin and Brown, 2007). Cependant, sous forme d'ion libre, Gd^{3+} est hautement toxique et ne peut être administré aux patients (Idée et al., 2006 ; Vassallo et al., 2011). Les agents de contraste à base de Gd (Gd-CAs) sont des complexes organométalliques où Gd est associé à des ligands organiques afin d'être hautement stable sous forme dissoute, limitant ainsi la dissociation de l'agent de contraste (i.e. la libération de Gd^{3+}) au sein du corps humain et permettant une excrétion théoriquement rapide et totale par voie urinaire (Bellin and Van Der Molen, 2008 ; Brünjes and Hofmann, 2020).

Il existe aujourd'hui différentes formulations de Gd-CAs qui peuvent être différenciées selon leurs formes (linéaires ou macrocycliques) et leurs charges (ioniques ou non-ioniques ; e.g. Ebrahimi and Barbieri, 2019 ; Port et al., 2008 ; Figure 1). Ces caractéristiques ont une influence directe sur la stabilité des agents de contraste et donc sur le temps de demi-vie avant dissociation de ces complexes dans l'organisme. D'un côté, les Gd-CAs linéaires et non-ioniques sont les moins stables avec, par exemple, le gadodiamide (Gd-DTPA-BMA). De l'autre côté, les Gd-CAs macrocycliques et ioniques comme l'acide gadotérique (Gd-DOTA) sont les plus stables. Entre les deux, il existe également des

Gd-CAs linéaires et ioniques (acide gadopentétique ; Gd-DTPA) ou des Gd-CAs macrocycliques et non-ioniques (gadobutrol ; Gd-BT-DO₃A) montrant des stabilités intermédiaires (Clases et al., 2018 ; Figure 1). En comparaison, les temps de demi-vie avant dissociation de Gd-DTPA-BMA, Gd-DTPA, Gd-BT-DO₃A et Gd-DOTA sont respectivement de < 5s, < 5s, 43h et 338h à pH = 1 et T = 25°C (Idée et al., 2008 ; Port et al., 2008).

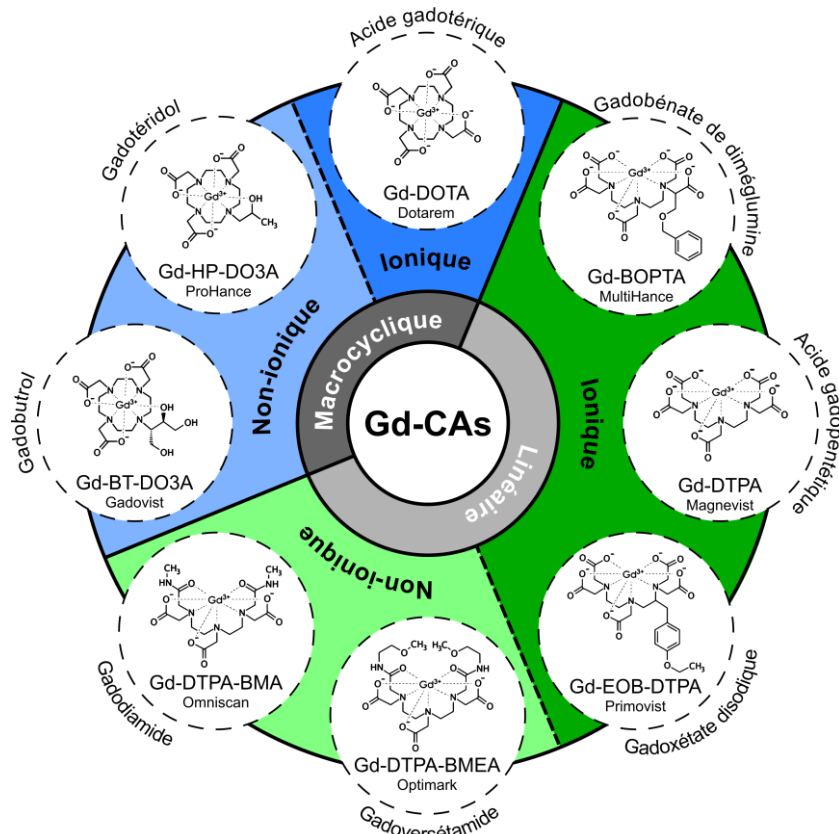


Figure 1: Différentes formulations d'agents de contraste à base de gadolinium (Gd-CAs) selon leurs formes (linéaire ou macrocyclique) et leurs charges (ionique ou non-ionique). Représentation d'après Port et al. (2008) et Ebrahimi and Barbieri (2019).

L'injection de Gd-CAs aux patients se fait via de fortes concentrations en Gd, avec 18 mg_{Gd}/kg de masse corporelle pour le Gd-DOTA et 16 mg_{Gd}/kg de masse corporelle pour le Gd-BT-DO₃A. Ces deux Gd-CAs étaient les deux molécules les plus utilisées en 2016 du fait de leur haute stabilité (Ebrahimi and Barbieri, 2019). Pour un adulte de 70 kg, la dose de Gd injectée est alors de 1.12 g_{Gd} à 1.26 g_{Gd}. Des études se sont donc intéressées au temps de résidence des Gd-CAs dans le corps humain (e.g. McDonald et al., 2018). Ainsi, McDonald et al. (2018) rapportent, pour Gd-DTPA-BMA, Gd-DTPA et Gd-BT-DO₃A, des taux d'éliminations, 24h post-injection, de 95.4%, 91% et >90%. Concernant le Gd-DOTA, ces auteurs reportent des taux de 73% d'élimination chez les femmes contre 84% chez les hommes, en 24h. Il reste important de noter que certains auteurs ont pu montrer une élimination par voie urinaire en deux phases temporelles successives : une première phase rapide et immédiate (i.e.

24-72h post-injection) et une phase lente, impliquant un retour au niveau de Gd pré-injection en 50 à 90 jours (Alwasiyah et al., 2019 ; Lancelot, 2016).

La première mise sur le marché d'un Gd-CA a été faite en 1987 pour le Gd-DTPA (acide gadopentétique), un Gd-CA linéaire et ionique. Depuis, le développement de Gd-CAs plus stables comme les Gd-CAs macrocycliques et ioniques, a été au cœur des recherches pharmaceutiques. En effet, les Gd-CAs les moins stables ont fait l'objet de nombreuses études montrant l'accumulation de Gd au niveau du cerveau, des reins ou des os chez des patients ayant réalisé plusieurs examens IRM avec injection (e.g. Kanda et al., 2015 ; Runge, 2017). De nombreux cas de chocs anaphylactiques (Gracia Bara et al., 2022), ou de fibrose systémique néphrogénique ayant causé le décès de patients atteints de défaillances rénales (Idée et al., 2008), ont également été enregistrés. Une des causes de cette toxicité a été attribuée aux réactions de transmétallation (i.e. $Gd-CA + M^{n+} \leftrightarrow M-CA + Gd^{3+}$) pouvant avoir lieu entre les Gd-CAs linéaires et d'autres ETM naturellement présents au sein du corps (e.g. Corot et al., 1998 ; Idée et al., 2006 ; Rogosnitzky and Branch, 2016). En Juillet 2017, du fait de ces cas de toxicité, les Gd-CAs les moins stables (i.e. Gd-DTPA, Gd-DTPA-BMA) ont vu leurs autorisations de mise sur le marché être suspendues dans l'Union Européenne sur décision de l'Agence Européenne des Médicaments (EMA, 2017).

A l'échelle globale, il a été estimé que 33% à 50% des IRM réalisées quotidiennement utilisent des Gd-CAs (Idée et al., 2006 ; Lin and Brown, 2007 ; Thomsen, 2017). Ebrahimi and Barbieri (2019) estiment qu'en 2019, environ 30 millions d'examen IRM ont été réalisés avec une injection de Gd-CA, soit 50% de plus qu'en 2005. Cette augmentation est largement liée aux politiques de santé des pays, par exemple avec les politiques de lutte contre le cancer, ayant conduit à une augmentation du nombre d'appareils IRM disponibles, permettant des diagnostics précoces et une meilleure prise en charge des patients (Lerat-Hardy et al., 2019). **Depuis la fin des années 1980 jusqu'à aujourd'hui, les Gd-CAs ont connu des changements d'usages et de formulation et sont passés d'inexistants à massivement utilisés, dans les pays ayant développé leur accès aux soins d'imagerie IRM.**

Ce contexte général autour de l'usage des Gd-CAs au cours du temps, nous a amenés à une première question concernant ces composés : **Quels Gd-CAs sont aujourd'hui consommés en France et quelle a été l'évolution de leur consommation ces dernières années ?**

I.2. Zoom 3.A – Consommation de Gd-CAs en France de 2014 à 2022

En France, à l'aide des données de santé publique, il est possible de proposer un bilan de la consommation des Gd-CAs de 2014 à 2022. En effet, le site de la Sécurité Sociale (*Amelie.fr*) propose l'ensemble des données de consommation annuelle de médicaments depuis 2014 (*Open Medic*). Cette base de données permet notamment d'obtenir le nombre de Gd-CAs prescrits : par an ; par région française ; pour chaque formulation de Gd-CA ; selon le sexe du patient ; et selon la classe d'âge du patient. **Ces données sont synthétisées dans ce Zoom afin d'avoir une vision d'ensemble de l'évolution spatio-temporelle de la consommation de Gd-CAs en France ces dernières années.**

Le premier objectif de ce Zoom était d'étudier les évolutions temporelles du nombre de prescriptions de Gd-CAs, d'examens IRM et d'appareils IRM sur le territoire français de 2014 à 2022 (**Figure A**). La consommation de Gd-CAs est globalement en augmentation, avec une croissance moyenne de +6% par an sur la période. Ainsi, la consommation de Gd-CAs est passée de 1.4 million de prescriptions par an en 2014 à 2.3 millions en 2022, soit une augmentation de 59% sur cette période. Nous pouvons noter de fortes corrélations positives entre les nombres de prescriptions et d'examens IRM ($R^2 = 0.99$) ou les nombres de prescriptions et d'appareils IRM ($R^2 = 0.92$). Cette coévolution des données est globalement liée aux politiques nationales de santé. Les 3 « plans cancers » de 2003 à 2019 et aujourd'hui la « stratégie décennale de lutte contre les cancers » (2021-2030) ont eu pour objectif d'améliorer le dépistage, l'accompagnement, le suivi des traitements, ou encore le suivi post-traitement des patients (*Lerat-Hardy et al., 2019*). Ces plans nationaux ont tous mis en avant l'importance du développement du parc IRM et expliquent en grande partie l'augmentation du nombre d'appareils sur le territoire. En effet, le parc IRM français est passé de 38 appareils pour mille habitants en 2006 à 136 en 2021. Cependant, un décrochage peut être observé pour l'année 2020, avec une diminution de 4% des prescriptions et des examens IRM, probablement liée à la crise sanitaire du COVID-19. Ces données permettent également de déterminer qu'en moyenne sur la période étudiée, **24% des examens IRM sont réalisés avec une injection de Gd-CAs en France**, ce qui semble inférieur aux estimations proposées dans la littérature (i.e. 33 à 50%).

Le second point de ce Zoom s'intéresse aux changements d'usages des différentes molécules de Gd-CAs en France (**Figure B**). Sur la période étudiée il est possible de constater que le Gd-DOTA (macrocyclique, ionique) est le Gd-CA le plus prescrit, suivi par le Gd-BT-DO₃A (macrocyclique, non-ionique). Les retraits des autorisations de mise sur le marché du Gd-DTPA (linéaire, ionique) et du Gd-DTPA-BMA (linéaire, non-ionique) en 2017 sont également visibles. Le Gd-DTPA était déjà très peu utilisé en France sur la période pré-2017 et disparaît complètement en 2017. Les prescriptions de Gd-DTPA-BMA, quant à elles, diminuent fortement en 2017 pour disparaître dès 2018. Bien que non interdit, le Gd-BOPTA (linéaire, ionique) a également vu sa consommation largement diminuer à

partir de 2017. L'usage du Gd-BOPTA est aujourd'hui restreint aux imageries du foie, pour sa capacité à pénétrer spécifiquement dans cet organe (Bellin and Van Der Molen, 2008). En contrepartie, les Gd-CAs macrocycliques ont remplacé les Gd-CAs linéaires peu stables au cours du temps. Le Gd-HP-DO₃A (macrocyclique, non-ionique) a notamment vu son nombre de prescriptions largement augmenter depuis 2017. **Aujourd'hui, 99% des Gd-CAs prescrits sont des Gd-CAs macrocycliques de haute stabilité.**

Des différences notables de consommation des Gd-CAs peuvent être observées suivant l'âge et le sexe des patients (Figure C). Ces résultats indiquent que 60% des examens IRM avec injection de Gd-CAs sont réalisés chez des femmes. Concernant l'âge des patients, seul 4% des examens avec injection concernent des moins de 20 ans, contre 53% pour des patients de 20 à 59 ans et 43% pour des patients de plus de 60 ans. Les disparités observées selon l'âge des patients peuvent être liées au besoin de diagnostiquer des pathologies dont la prévalence augmente avec l'âge (e.g. cancers, maladies neurodégénératives et vasculaires). Concernant le sexe du patient, il semble difficile de connaître les raisons exactes des disparités observées. Cependant, l'espérance de vie plus longue pour les femmes peut être une des raisons expliquant ces disparités.

Enfin, une approche spatiale de la consommation des Gd-CAs en France a été proposée (Figure D). Cette cartographie présente le nombre d'habitants par région française et le pourcentage régional de prescriptions en 2019. Ainsi, une hétérogénéité spatiale est observable où l'Île-de-France ressort en première position avec 20% des prescriptions de Gd-CAs pour environ 19% de la population française (12 M. hab.). A l'opposé, avec 5% de la population (3 M. hab.), la Bretagne regroupe 3% des prescriptions de Gd-CAs en 2019. Assez logiquement, une forte corrélation est observée entre la démographie et le nombre de prescriptions de Gd-CAs ($R^2 = 0.94$).

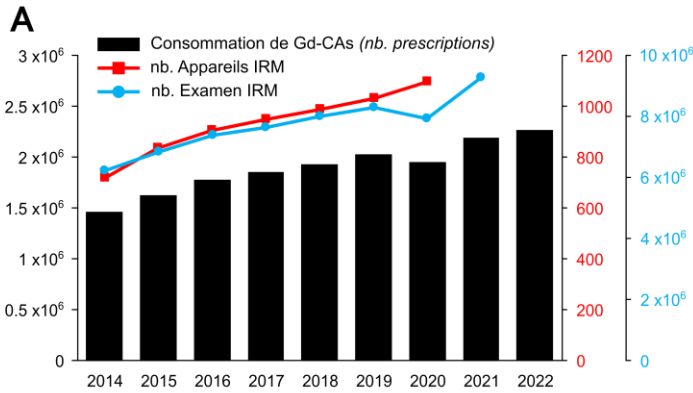
Ce bilan de la consommation des Gd-CAs en France synthétise des connaissances cruciales pour comprendre les pressions liées au rejet de ces contaminants émergents dans l'environnement. **Ce Zoom permet ainsi de définir les usages actuels des Gd-CAs (i.e. consommation croissante, dominance des Gd-CAs macrocycliques, hétérogénéité régionale) afin de comprendre et d'anticiper les contaminations environnementales en Gd d'origine médicale sur le territoire.**

Zoom 3.A

Consommation de Gd-CAs en France de 2014 à 2022

Données

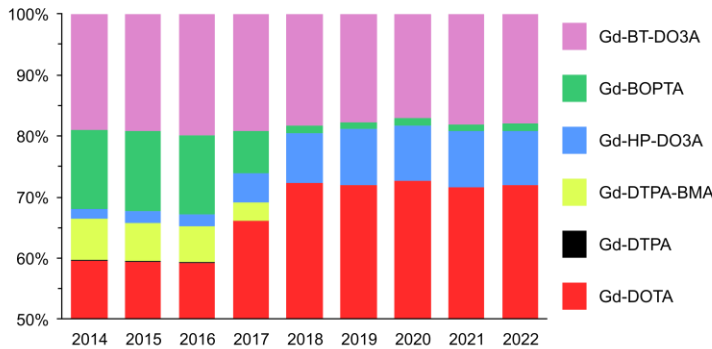
- Consommation de médicaments (OPEN MEDIC)
- Appareils & Examens IRM (Eurostat)
- Démographie (INSEE)



Consommation

- **Consommation croissante** de Gd-CAs depuis 2014 : +6% / an en moyenne
- Consommation de Gd-CAs **corrélée** au nombre d'**appareils IRM** ($R^2 = 0.92$)
d'**examens IRM** ($R^2 = 0.99$)
- **2020** : baisse de la consommation (-4%) et du nombre d'examens (-4%)

B Prescriptions annuelles par formulation de Gd-CA

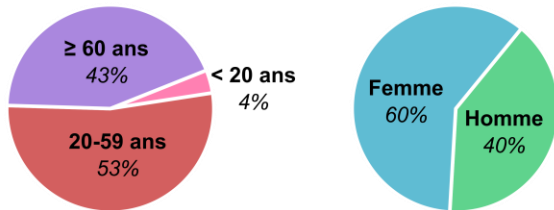


Changements d'usages

- **Gd-DOTA majoritaire** (60 à 73%) suivi par Gd-BT-DO₃A (17 à 20%)
- **Arrêts** (Gd-DTPA ; Gd-DTPA-BMA) & **Diminution** (Gd-BOPTA) des Gd-CAs **linéaires**
- **Remplacés** par des Gd-CAs **macrocycliques** (Gd-DOTA ; Gd-HP-DO₃A)

C Consommation suivant...

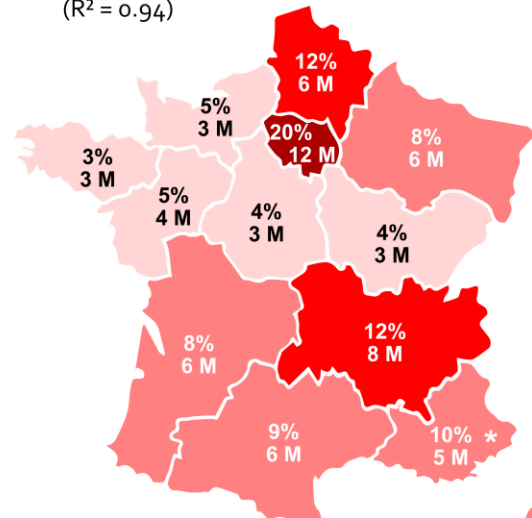
... l'âge ... & ... le sexe des patients



- Différences de consommation suivant l'âge et le **sexe** des patients

D Distribution Spatiale

- Différences **spatiales** de consommation
- **Maximum** en Ile-de-France
- Consommation **corrélée** à la **démographie** ($R^2 = 0.94$)



Consommation (%) & démographie (M. hab.) en 2019
 ● ≤ 5% ● [5% - 10%] ● [10% - 15%] ● > 15%

BILAN

- En France, **24%** des examens IRM sont réalisés avec **injection** de Gd-CAs
- **Augmentation** de la consommation
- **Hétérogénéité spatiale** des prescriptions
- Gd-CAs **macrocycliques majoritairement** prescrits
- **Corrélations** entre consommation et nombre d'habitants, d'examens et d'appareils IRM

II. Caractérisation et comportement dans les milieux aquatiques

II.1. Quantification des anomalies en Gd

La majorité des études s'intéressant aux REEs dans l'environnement s'appuient sur des analyses par ICP-MS, ne permettant pas de différencier les Gd-CAs des autres formes de Gd. Mis à part quelques travaux s'appuyant sur des analyses de spéciation par HILIC-ICP-MS (e.g. [Künne Meyer et al., 2009](#) ; [Lindner et al., 2013](#) ; [Raju et al., 2010](#) ; [Telgmann et al., 2012](#)), la grande majorité des études utilisent des calculs d'anomalies. Ces anomalies en Gd d'origine médical sont exclusivement positives et traduisent un excédent de Gd par rapport aux concentrations naturelles des autres REEs. La quantification de ces anomalies permet de différencier la part anthropique (i.e. l'excès de Gd) de celle naturelle (i.e. concentration théorique en Gd ; Gd*) de Gd, sans analyser spécifiquement les différentes molécules de Gd-CAs présentes.

Les méthodes de calcul des anomalies en REEs qui ont été décrites précédemment s'appliquent également dans le cadre des anomalies en Gd (cf. [Chapitre 1](#) ; [partie II](#)). A l'aide de méthodes d'interpolations ou d'extrapolations, linéaires ou géométriques, des concentrations normalisées des REEs voisines, il est possible d'utiliser plusieurs binômes d'éléments comme Eu/Tb ([Nozaki et al., 2000a](#)) ; Sm/Tb ([Bau and Dulski, 1996](#) ; [Knappe et al., 2005](#)) ; Nd/Tb ([Lerat-Hardy et al., 2019](#)) ou encore Nd/Dy ([Hissler et al., 2015](#) ; [Louis et al., 2020](#)). Concernant le binôme Eu/Tb, la présence fréquente d'anomalies naturelles en Eu rend souvent cette méthode inutilisable. De même, la présence d'anomalies en Sm peut limiter l'utilisation du binôme Sm/Tb ([Kulaksız and Bau, 2013](#) ; [Lerat-Hardy et al., 2019](#)). D'autres auteurs choisissent des régressions de type puissance basées sur le couple Sm/Tb ([Barrat et al., 2022](#) ; [Inoue et al., 2022](#) ; [Le Goff et al., 2019](#)). Enfin la méthode des régressions polynomiales sur l'ensemble du spectre en REEs, sans considérer les anomalies naturelles (e.g. Ce, Eu), a déjà été utilisée ([Hatje et al., 2016](#) ; [Möller et al., 2002](#)).

Enfin, **il n'existe pas de méthode universelle pour calculer les anomalies en Gd mais le choix de la méthode doit être fait en fonction de l'allure globale du spectre, de la présence ou non d'autres anomalies et du bruit de fond géochimique du bassin versant.**

II.2. Anomalies et concentrations de Gd en milieu urbain

II.2.1. Emissions de Gd-CAs par les stations de traitement des eaux usées

L'excrétion des Gd-CAs par voie urinaire, durant plusieurs jours suivant l'injection, implique l'entrée de ces composés dans les réseaux d'eaux usées en sortie des structures accueillant les IRM (i.e. hôpitaux, cliniques, centres de radiologie) mais également dans les réseaux domestiques, après le retour des patients à leur domicile ([Rabiet et al., 2009](#) ; [Verplanck et al., 2005](#)). Par conséquent, il

est courant de retrouver des Gd-CAs dans les eaux usées de systèmes éloignés des infrastructures accueillant les IRM (Andrade et al., 2020 ; Rabiet et al., 2009), même si les plus fortes concentrations restent observées en sortie des centres d'imagerie (e.g. hôpitaux, cliniques). Par exemple, Kümmerer and Helmers (2000) ont enregistré des concentrations en Gd-CAs entre 1 000 et 54 000 ng/L dans des rejets hospitaliers (Freiburg University Hospital, Allemagne), contre un bruit de fond en Gd naturel (Gd_{nat}) estimé à 0.6 ng/L. Des variations journalières et hebdomadaires de concentrations en Gd-CAs dans les rejets hospitaliers ont également été constatées, avec des concentrations plus élevées la semaine, en journée, comparativement aux concentrations nocturnes, ou le week-end, lorsque les appareils IRM sont peu utilisés (Kümmerer and Helmers, 2000 ; Telgmann et al., 2012).

Le devenir des Gd-CAs a régulièrement été étudié à travers les étapes de traitement des stations de traitement des eaux usées (STEU ; e.g. Künemeyer et al., 2009 ; Lawrence et al., 2010 ; Verplanck et al., 2010). L'absence d'abattement des Gd-CAs lors des différentes étapes de traitement a généralement été observée dans ces études, attribuant cette observation à la forte stabilité de ces composés sous forme dissoute. A l'inverse, les REEs dissoutes, d'origine géogénique, présentes dans les eaux usées sont abattues, via des processus d'adsorption, lors des étapes de traitement, tendant à exacerber l'anomalie positive en Gd de la fraction dissoute (Inoue et al., 2022 ; Verplanck et al., 2010). Les spectres en REEs, présentant des anomalies en Gd dans des effluents de STEU, montrent tous de larges anomalies positives en Gd ($10 < Gd/Gd^* < 1700$), associées à des proportions de Gd-CAs entre 90% et 100% du Gd total (Figure 2).

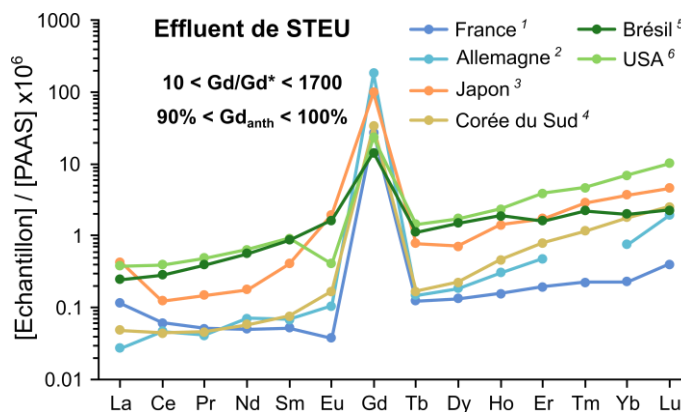


Figure 2 : Spectres en REEs normalisés au PAAS (données issues de Pourmand et al., 2012) dans les effluents de STEU de plusieurs pays. Ces échantillons correspondent à la fraction « dissoute » des eaux ($0.2 \mu m < \phi < 0.45 \mu m$). ¹ Rabiet et al. (2009) ; ² Bau and Dulski (1996) ; ³ Inoue et al. (2022) ; ⁴ Song et al. (2017) ; ⁵ de Campos and Enzweiler (2016) ; ⁶ Verplank et al. (2005).

Certains auteurs estiment que l'absence d'abattement des Gd-CAs, linéaires comme macrocycliques, en STEU est confortée par l'absence d'anomalie positive en Gd dans les boues de STEU (Kümmerer and Helmers, 2000 ; Verplank et al., 2005 ; 2010 ; Telgmann et al., 2012). Ce point a notamment été appuyé par Verplank et al. (2010) en calculant, sur leurs sites d'études (4 STEU ; USA), qu'il suffirait de

10 à 15% d'abattement des Gd-CAs en STEU pour que l'anomalie positive en Gd soit visible dans les boues ($Gd/Gd^* > 1.5$).

Des réactions de transmétallation, observées en laboratoire, pourraient également avoir lieu (Möller and Dulski, 2010a, 2010b), notamment entre Fe^{3+} , ajouté lors des étapes de coagulation-floculation, et les Gd-CAs linéaires (i.e. $Gd-DTPA + Fe^{3+} \leftrightarrow Fe-DTPA + Gd^{3+}$), entraînant alors un abattement des Gd-CAs (Rabiet et al., 2014). Cependant, ces processus semblent très peu observés en STEU.

La communauté scientifique admet communément que **les Gd-CAs ne sont pas traités en STEU et sont transférés en quasi-totalité vers les milieux aquatiques, sans être dégradés**. Ainsi, les Gd-CAs sont aujourd'hui considérés comme d'excellents traceurs des rejets domestiques et hospitaliers (Möller et al., 2000).

La présence de Gd d'origine médicale dans les milieux aquatiques a principalement été observée à l'aval de **villes densément peuplées et disposant d'un accès développé aux soins d'imageries par IRM**. Néanmoins, certains auteurs ont pu montrer la présence de Gd_{anth} dans des bassins versant ne disposant pas d'appareils IRM (e.g. R. L. B. Andrade et al., 2020). Ces observations s'expliquent par le temps nécessaire pour excréter la totalité des Gd-CAs post-injection (i.e. jusqu'à 90j). Ainsi, les patients vont continuer à excréter les Gd-CAs une fois rentrés chez eux, donc potentiellement loin du lieu d'examen, sur un bassin versant ne disposant pas d'appareils IRM. **Au travers des rejets de STEU, les contaminations environnementales en Gd d'origine médicale sont alors des contaminations ponctuelles mais omniprésentes à l'échelle du territoire.**

II.2.2. Transfert vers les eaux potables

Dans les années 1990, les premières anomalies en Gd ont été observées dans les eaux potables de grandes villes d'Allemagne ($1.2 < Gd/Gd^* < 22$; Bau and Dulski, 1996), entraînant de nouvelles questions autour du risque sanitaire associé à cette exposition chronique. Depuis, ces contaminations de l'eau potable ont été observées dans d'autres grandes villes en Allemagne (Schmidt et al., 2019; Tepe et al., 2014), en République Tchèque (Möller et al., 2002; Morteani et al., 2006), au Royaume-Uni (Kulaksiz and Bau, 2011b), ou plus récemment en Pologne (Wysocka et al., 2023). En France, l'ANSES a reporté en 2011 la présence de Gd_{anth} dans les eaux potables (Py et al., 2011). D'une part, certaines villes puisent leurs eaux de boissons directement des eaux de surfaces, contaminées en Gd (Möller et al., 2002). D'autre part, plusieurs études ont reporté le transfert des Gd-CAs stables depuis les eaux de surface vers les aquifères de surface, utilisés pour l'alimentation en eau potable (Knappe et al., 2005). Récemment, Louis et al. (2023) ont démontré la présence de Gd_{anth} dans les eaux de la nappe alluviale du Danube en Autriche, en Slovaquie, en Hongrie, en Serbie et en Bulgarie. Sur la

métropole de Bordeaux, alimentée en eau par des nappes profondes, [Lerat-Hardy et al. \(2019\)](#) n'ont détecté aucune anomalie en Gd dans les eaux potables.

Concernant les processus de potabilisation, peu d'études rapportent l'efficacité des traitements sur les Gd-CAs (e.g. [Birka et al., 2016](#)). Néanmoins, la spéciation du Gd dans les eaux potables d'Allemagne a révélé que les composés détectés sont les Gd-CAs stables et non dégradés ([Birka et al., 2016](#) ; [Lindner et al., 2015](#)). En France, [Py et al. \(2011\)](#) ont analysé plusieurs échantillons d'eaux avant et après traitement de potabilisation et ont démontré la présence de Gd, ce qui semble indiquer que **les étapes classiques de potabilisation ne sont pas efficaces pour éliminer les Gd-CAs.**

II.3. Partitionnement et réactivité dans les milieux aquatiques

II.3.1. Transfert sur le continuum Rivière-Estuaire-Océan

Avant la commercialisation du premier Gd-CAs, [De Baar et al. \(1985\)](#) ont observé la **présence d'une anomalie positive et naturelle en Gd en milieu marin**, dans les eaux de surface et profondes des océans Atlantique et Pacifique. Cette anomalie, constatée par d'autres auteurs (e.g. [Kim et al., 1991](#)), est principalement due à la configuration électronique du Gd, avec une couche de valence 4f semi-remplie (i.e. 7 électrons). La spéciation du Gd en milieu marin diffère de celle des REEs voisines. En s'appuyant sur les travaux de spéciation des REEs de [Turner et al. \(1981\)](#), [de Baar et al. \(1985\)](#) rapportent que Gd_{nat} est sous forme de complexes carbonatés, en proportion plus importante que les REEs voisines. Avec des anomalies de $Gd/Gd^* = 1.52 \pm 0.17$ dans l'Océan Atlantique et $Gd/Gd^* = 1.33 \pm 0.08$ dans l'Océan Pacifique, il est crucial d'examiner avec précaution les anomalies présumées d'origine anthropique en milieu marin. Ainsi, plusieurs auteurs s'accordent à définir une anomalie anthropique de Gd comme étant supérieure au seuil de $Gd/Gd^* = 1.5$ (e.g. [Kulaksiz and Bau, 2007](#)). Cependant, ce seuil est spécifique au milieu océanique et ne remet pas en question les contaminations observées dans les hydrosystèmes continentaux.

Contaminations en rivières : La première étude à observer la présence d'anomalies positives en Gd dans les eaux de rivières a été réalisée en Europe, à la fin des années 1990 ([Bau and Dulski, 1996](#)). Des concentrations anormales en Gd ont été observées dans les eaux de plusieurs rivières d'Allemagne et ces auteurs ont attribué cette contamination à l'utilisation du Gd sous forme de Gd-CAs. Depuis, de nombreuses études ont rapporté la présence d'anomalies positives en Gd dans les eaux de rivières en France (e.g. [Lerat-Hardy et al., 2019](#) ; [Rabiet et al., 2009](#)), en Allemagne (e.g. [Kulaksiz and Bau, 2011a,2013](#)), au Japon (e.g. [Inoue et al., 2020](#)), en Corée du Sud (e.g. [I. Kim et al., 2020](#) ; [Song et al., 2017](#)), au Brésil (e.g. [Campos and Enzweiler, 2016](#) ; [Merschel et al., 2015](#)), aux USA (e.g. [Verplanck et al., 2005](#)) et d'en d'autres pays d'Europe (e.g. [Louis et al., 2023](#) ; [Möller et al., 2003](#) ; [Morteani et al., 2006](#)) ou d'Asie (e.g. [Alkan et al., 2020](#)). **Toutes ces études attribuent les contaminations observées**

en Gd à son usage sous forme de Gd-CAs. Dans la littérature, il est alors commun d'utiliser le terme de Gd anthropique (Gd_{anth}) pour parler de contaminations exclusives en Gd d'origine médicale. Néanmoins, il apparaît intéressant de parler de Gd_{anth} lorsque la forme du Gd n'est pas connue, par opposition aux Gd-CAs qui sont sous forme de complexes organométalliques.

Sur les quelques exemples présentés (Figure 3A), ces contaminations en Gd_{anth} sont de l'ordre de la dizaine de ng/L mais représentent 76% à 88% du Gd total dissous de la colonne d'eau. Toutes ces études réalisées en rivière attribuent la contamination en Gd_{anth} à la phase aqueuse mais les seuils de coupure diffèrent, allant de fractions $< 0.45 \mu m$ à des fractions < 10 kDa. Généralement, les études attribuent cette contamination à la fraction « dissoute » (i.e. $< 0.45 \mu m$ ou $< 0.2 \mu m$; Sholkovitz, 1992). Or, ce seuil de coupure laisse passer une part des colloïdes et des nanoparticules présentes en rivière (Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1992). Ces fractions colloïdales et nano-particulaires sont connues pour jouer un rôle majeur dans la spéciation des REEs naturelles et posent alors la question du partitionnement du Gd_{anth} en rivière.

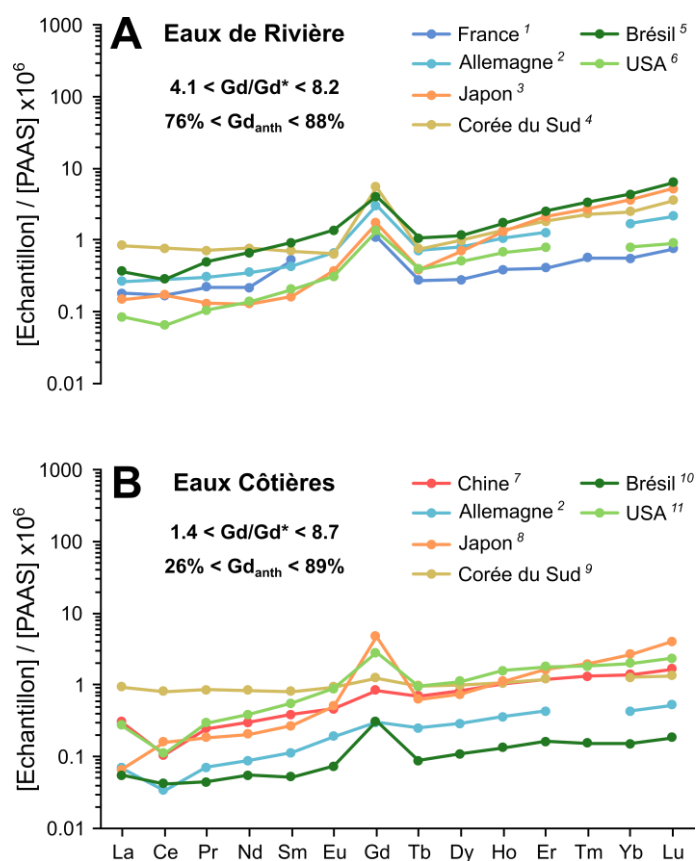


Figure 3 : Spectres en REEs normalisées au PAAS (données issues de Pourmand et al., 2012) dans les eaux de rivières (A) et les eaux côtières (B) de plusieurs pays. Ces échantillons correspondent à la fraction « dissoute » des eaux ($0.2 \mu m < \emptyset < 0.45 \mu m$). ¹Lerat-Hardy et al. (2019) ; ²Kulaksiz and Bau (2007) ; ³Nozaki et al. (2000a) ; ⁴Song et al. (2017) ; ⁵da Costa et al. (2021) ; ⁶Bau et al. (2006) ; ⁷Ma and Wang (2023) ; ⁸Akagi and Edanami (2017) ; ⁹I. Kim et al. (2020) ; ¹⁰Pedreira et al. (2018) ; ¹¹Hatje et al. (2016).

Kulaksiz and Bau (2013) ont étudié le partitionnement des REEs naturelles et du Gd_{anth} dans les eaux du Rhin (Allemagne), pour trois fractions : i) la fraction dissoute ($< 0.2 \mu\text{m}$) ; ii) la fraction colloïdale/nano-particulaire ($0.2 \mu\text{m} < \emptyset < 10 \text{kDa}$) ; et iii) la fraction « vrai dissous » ($< 10 \text{kDa}$). Ces auteurs ont alors montré que l'anomalie positive en Gd est présente dans la fraction dissoute ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.4$) et dans la fraction « vrai dissous » ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 2.4$), mais absente de la fraction colloïdale/nano-particulaire ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 0.87$). L'augmentation de l'anomalie dans la fraction « vrai dissous » est liée à la perte d'une grande partie des REEs naturelles, associées à la fraction colloïdale/nano-particulaire. **Le Gd_{anth} est alors exclusivement présent dans la fraction $< 10 \text{kDa}$, traduisant la présence de Gd-CA sous forme de Gd-CAs stables en rivière.**

Contaminations en estuaires : Les REEs naturelles sont connues pour avoir une forte réactivité à l'interface continent-océan (cf. Chapitre 1 ; partie III), lors des processus estuariens (e.g. gradients de salinité et de turbidité). Néanmoins, seules quelques études ont suivi le comportement du Gd_{anth} face à ces gradients (e.g. da Costa et al., 2021 ; Kulaksiz and Bau, 2007 ; Ma and Wang, 2023). En Allemagne sur l'estuaire du Weser, Kulaksiz and Bau (2007) ont pu montrer que l'anomalie en Gd_{anth} est présente tout au long du gradient estuarien. A la différence des REEs naturelles, les concentrations en Gd_{anth} suivent parfaitement la droite de dilution correspondant au mélange des masses d'eaux et traduisant un **comportement conservatif du Gd_{anth} le long du continuum estuarien**. Le Gd_{anth} ne semble pas réactif le long du gradient de salinité et indique que **le Gd_{anth} est toujours sous forme de Gd-CAs stables lorsqu'il est exporté vers la zone côtière**. Plus récemment, Ma and Wang (2023) ont également pu montrer le comportement conservatif du Gd_{anth} le long du continuum continent-océan de la rivière Pearl (Chine).

Ce constat pose alors la question de la persistance et de la stabilité de ces composés dans l'environnement. Birka et al. (2016) ont par exemple testé la stabilité de plusieurs Gd-CAs (i.e. Gd-DTPA, Gd-DOTA, Gd-BT-DO₃A, Gd-BOPTA) exposés aux UV. Ces auteurs n'ont observé aucune dégradation du Gd-DTPA, du Gd-DOTA et du Gd-BT-DO₃A, malgré des conditions d'irradiation largement supérieures aux conditions environnementales. Seul le Gd-BOPTA a montré une dégradation de 80% après 300min d'irradiation dans une eau de rivière. Concernant le Gd-DTPA, Schijf and Christy (2018) ont pu montrer une déstabilisation des complexes en conditions typiques des milieux côtiers riches en Ca et Mg. Si ces études semblent indiquer une potentielle dégradation des « anciens » Gd-CAs linéaires, il apparaît crucial de s'intéresser au Gd-CAs macrocycliques utilisés actuellement. Le Gd-DOTA est aujourd'hui le Gd-CA le plus utilisé en France (cf. Zoom 3.A) et Guerreiro and Brito (2023) se sont intéressés à son potentiel de dégradation en conditions environnementales de salinité, de température, de radiations UV et de pH. Ces auteurs ont pu montrer que ni la salinité ($0 < S < 36$), ni la température (40°C), ni le pH ($6 < \text{pH} < 10$) ne dégrade le Gd-DOTA

sur une période de 96h. Seule une exposition à un pH < 4 durant 5 semaines en eau douce a pu montrer une dégradation de 29% du Gd-DOTA. L'irradiation UV a montré une faible dégradation du Gd-DOTA d'environ 4% après 24h. **En conclusion, les études s'étant intéressées au devenir de ces contaminants dans les eaux continentales de surface s'accordent à montrer que le Gd_{anth} est stable sous forme de Gd-CAs solubles dans l'eau, non dégradés et caractérisés par un temps de demi-vie très long dans l'environnement.**

Contaminations en milieu marin : Quelques études rapportent alors la présence d'anomalies positives en Gd dans les milieux côtiers (e.g. [Akagi and Edanami, 2017](#) ; [Hatje et al., 2016](#) ; [T. Kim et al., 2020](#) ; [Pedreira et al., 2018](#)). Sur les quelques exemples présentés ([Figure 3B](#)), les anomalies en Gd varient de $Gd/Gd^* = 1.4$ à $Gd/Gd^* = 8.7$, pour des concentrations du ng/L à la dizaine de ng/L. Ces contaminations sont plus faibles qu'en milieu continental, du fait du pouvoir de dilution océanique, mais peuvent représenter jusqu'à 89 % du Gd total présent dans la fraction dissoute. En milieu côtier, des anomalies positives en Gd ($1.7 < Gd/Gd^* < 2.1$) ont été observées en Allemagne et ont été attribuées aux apports continentaux du Rhin, de l'Ems et probablement de la Tamise ([Kulaksiz and Bau, 2007](#)). La présence d'anomalies positives en Gd a également été mise en évidence dans une lagune méditerranéenne (Etang de Thau ; France) soumise à de fortes pressions urbaines dont des rejets de STEU ([Elbaz-Poulichet et al., 2002](#)). **Si ces contaminations sont à de plus faibles concentrations qu'en rivière, leur présence est aujourd'hui de plus en plus marquée**, notamment dans le cadre de rejets sous-marins de STEU, permettant une dilution rapide des contaminations urbaines ([Pedreira et al., 2018](#)).

II.3.2. Zoom 3.B – Transferts et comportement du Gd_{anth} sur le continuum

Garonne-Gironde

Ce Zoom se base sur une campagne océanographique réalisée en 2015 sur l'estuaire de la Gironde (Blanc, 2015) et sur les résultats d'analyses en REEs au site La Réole (limite d'influence de la marée dynamique), réalisés par Antoine Lerat-Hardy lors de ses travaux de thèse ayant menés à la publication d'une étude sur laquelle je suis co-auteur (Lerat-Hardy et al., 2019). **Ce Zoom 3.B s'intéresse alors au transfert et au comportement du Gd_{anth} dans la fraction dissoute des eaux du continuum Garonne-Gironde.**

Contexte

A partir des données de concentrations en Gd_{anth} mesurées au site de La Réole (Figure A ; 2003 – 2017 ; Lerat-Hardy, 2021), il est possible d'étudier l'évolution de ces concentrations en fonction des débits en rivière. Une forte corrélation négative et significative ($r_{\text{spearman}} = 0.83$; $p\text{-value} < 0.001$) est obtenue entre les concentrations de Gd_{anth} et les débits de la Garonne (Figure A). A l'inverse, aucune corrélation n'est observée entre les débits et les concentrations en Gd_{nat} . Ce résultat semble confirmer que Gd_{anth} en rivière est toujours sous forme stable de Gd-CAs. **Sur la Garonne, les concentrations en Gd_{anth} sont alors uniquement affectées par la fluctuation des débits.** Ce résultat implique qu'en période de hautes eaux, les contaminations en Gd_{anth} sont diluées par les contributions majoritaires des sources naturelles. A l'inverse, les concentrations en Gd_{anth} sont maximales en période de basses eaux, lorsque la contribution des rejets de STEU est significative. Il apparait alors pertinent de s'intéresser à la suite du continuum, en cherchant à définir : i) **la variabilité spatiale des concentrations en Gd_{anth} , depuis La Réole jusqu'à l'embouchure de l'estuaire de la Gironde** (e.g. influence des rejets de STEU de Bordeaux sur la Garonne ; contribution des apports de la Dordogne) ; et ii) **le comportement du Gd_{anth} face au gradient de salinité estuarien**. Ces informations permettraient alors de comprendre les transferts de Gd_{anth} depuis la Garonne jusqu'à l'estuaire de la Gironde.

Matériels & Méthodes

Les 13 et 14 Octobre 2015, un profil longitudinal a été réalisé sur le continuum Garonne-Gironde en période d'étiage ($Q = 248 \text{ m}^3/\text{s}$). La fraction dissoute des eaux de l'estuaire ($< 0.2 \mu\text{m}$) a été échantillonnée à 26 stations le long du gradient de salinité ($0 < S < 31$), depuis le point kilométrique PK-5 (Port de Bègles ; limite amont de Bordeaux) jusqu'au PK105 (embouchure de l'estuaire ; aval de Royan). Le PK0 correspond au centre de la ville de Bordeaux. En parallèle, la fraction dissoute des eaux de la Garonne a été échantillonnée au site La Réole (PK-70) le 2 Octobre et le 3 Novembre 2015, encadrant ainsi la campagne sur l'estuaire. La concentration moyenne de ces deux points sera utilisée

pour représenter le pôle fluvial. Les échantillons ont été analysés par TQ-ICP-MS avec ajout d'O₂ afin de limiter les interférences polyatomiques et spectrales (Lerat-Hardy et al., 2019).

Résultats & Discussion

Au site de La Réole, le spectre moyen normalisé au PAAS (Figure B) est : i) croissant des LREEs vers les HREEs (Pr/Lu = 0.29) ; ii) marqué par une légère anomalie négative en Ce ; et iii) marqué par des anomalies positives en Sm, Eu et Gd. Les anomalies naturelles en Ce et Eu sont des caractéristiques relativement communes en rivière (cf. Chapitre 1 ; partie III). Sur l'estuaire de la Gironde, le spectre moyen sur l'ensemble du gradient de salinité (Figure B) est proche de celui observé à La Réole, avec : i) une augmentation des LREEs vers les HREEs (Pr/Lu = 0.13) ; ii) une anomalie négative en Ce ; et iii) des anomalies positives en Sm, Eu et Gd. A l'aide de l'empreinte des concentrations normalisées maximales et minimales (Figure B ; aire grise), il est possible d'observer une faible fluctuation des HREEs, avec des valeurs similaires (i.e. Tb, Dy) voire légèrement supérieures (i.e. Ho à Lu) à celles du site La Réole. A l'inverse, les valeurs de LREEs sont systématiquement inférieures à celles du site de La Réole, traduisant un effet de la contraction des lanthanides sur la réactivité des REEs face au gradient de salinité (cf. Chapitre 1 ; partie III).

Entre 2003 et 2017, Lerat-Hardy et al. (2019) ont pu observer la présence d'une anomalie positive en Sm au site La Réole, avec une absence d'anomalie jusqu'en 2014 ($Sm/Sm^* = 1.2 \pm 0.1$), puis son apparition et son maintien de 2015 à 2017 ($Sm/Sm^* = 2.0 \pm 0.8$). Cependant, la source de cette anomalie reste encore aujourd'hui incomprise et nécessite des travaux complémentaires. Du fait de ces anomalies en Sm, les anomalies en Gd ont été calculées par interpolation du couple Nd/Tb (Lerat-Hardy et al., 2019), sur les spectres en REEs des échantillons de La Réole et de l'estuaire de la Gironde.

A La Réole, les anomalies sont de $Gd/Gd^* = 3.1$ le 2 Octobre et $Gd/Gd^* = 3.2$ le 3 Novembre, pour des concentrations en Gd_{anth} de 9.5 et 8.7 ng/L, respectivement. La concentration moyenne est alors estimée à 9.1 ng/L. Le long du continuum Garonne-Gironde, ces anomalies se distribuent entre $Gd/Gd^* = 4.8$ (PK-5 ; S = 0) et $Gd/Gd^* = 1.1$ (PK97 ; S = 29), avec une anomalie moyenne de $Gd/Gd^* = 2.8 \pm 1.2$. Sur le continuum, les concentrations en Gd_{anth} sont entre 0.3 et 9.6 ng/L, pour une valeur moyenne de 5.8 ± 2.7 ng/L (n = 26). **Une forte variabilité spatiale des concentrations en Gd_{anth} est ainsi observée sur le continuum Garonne-Gironde.**

Afin de comprendre cette variabilité spatiale, les concentrations en Gd_{anth} ont été représentées en fonction du point kilométrique (PK ; Figure C). Deux sections hypothétiques ont été sélectionnées sur le continuum comme pouvant impacter les concentrations environnementales en Gd_{anth} . Le premier seuil est la ville de Bordeaux (PK0), caractérisée par les rejets de deux STEU majeures traitant les eaux usées d'environ 880 000 habitants. Le second seuil correspond à la confluence entre la Garonne et la

Dordogne (PK30), pouvant impliquer une dilution des contaminations en Gd_{anth} du fait d'un bassin versant moins peuplé. Pourtant, ces seuils ne montrent aucune influence notable sur les concentrations mesurées sur le continuum (**Figure C**). Sur la section Amont-Aval Bordeaux, l'absence d'augmentation des concentrations pourrait être liée à un faible apport de Gd_{anth} par les STEU (i.e. un rejet de Gd_{anth} dilué par les eaux de la Garonne) comme le rapportent [Lerat-Hardy et al. \(2019\)](#) en période d'étiage. Les échantillonnages sur la section Amont-Aval Bordeaux ont été réalisés le mardi 13 Octobre, de 9h à 11h du matin, en période de faibles rejets des STEU (i.e. matin ; début de semaine ; [Telgmann et al, 2012](#) ; [Kümmerer and Helmers, 2000](#)), du fait d'un faible nombre d'exams IRM pratiqués le week-end et d'un temps important de rétention des eaux usées en STEU. Cette hypothèse, couplée à la faible contribution des rejets de STEU par rapport au débit de la Garonne, pourrait expliquer l'absence d'augmentation de Gd_{anth} . Enfin, il est possible que l'échantillonnage des stations à l'aval de Bordeaux aient été réalisés en dehors de la zone de mélange des panaches de STEU (i.e. effet de berge affectant les panaches et lié au courant de la Garonne). A la confluence de la Garonne et de la Dordogne, l'absence de variation des concentrations en Gd_{anth} signifierait que la Dordogne contribue au flux de Gd_{anth} , proportionnellement à sa contribution hydrique, mais cette hypothèse ne peut être vérifiée. Finalement, il reste important de noter que cette campagne d'échantillonnage, réalisée en 2015, n'avait pas pour objectif de quantifier les apports urbains de contaminants et **il s'avère difficile de mettre en lumière la contribution des rejets urbains de la ville de Bordeaux**. Des campagnes spécifiques, ciblant les rejets de STEU et leurs mélanges dans la Garonne, seraient alors à envisager.

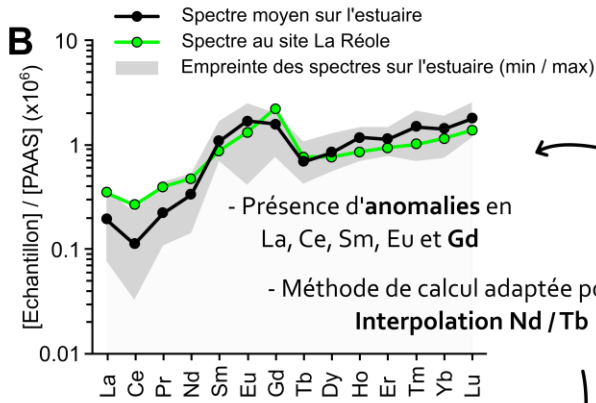
Le long du continuum Garonne-Gironde, **deux diminutions majeures des concentrations en Gd_{anth} sont observées**, aux environs des PK70 et PK90. Ces diminutions correspondent chacune à un jour d'échantillonnage différent et à des salinités entre $S = 6$ et $S = 19$ le 13 Octobre puis entre $S = 20$ et $S = 29$ le 14 Octobre 2015. Afin de comprendre ces diminutions de concentrations et de caractériser le comportement du Gd_{anth} dans l'estuaire de la Gironde, les concentrations en Gd_{anth} ont été étudiées en fonction du gradient de salinité (**Figure D**). L'estuaire de la Gironde est caractérisé par le mélange de deux masses d'eaux, avec un pôle fluvial et un pôle marin, permettant l'application de droites de mélange par la méthode de Boyle ([Boyle et al., 1974](#)). Cette méthode a été appliquée à notre étude et permet d'observer que **les concentrations en Gd_{anth} suivent la ligne de mélange des masses d'eaux, traduisant un comportement conservatif le long du gradient de salinité**. Les diminutions de concentrations observées le long du continuum (**Figure C**) correspondent alors à un effet de dilution du pôle fluvial « contaminé » par le pôle marin « non contaminé » en Gd_{anth} . Cette observation est en accord avec les précédentes études (e.g. [Kulaksız and Bau, 2007](#) ; [Ma and Wang, 2023](#)) et indique que

le Gd_{anth} présent dans l'estuaire de la Gironde est non réactif, stable et donc probablement sous forme de Gd-CAs dissous qui sont exportés jusqu'à l'océan sans être dégradés.

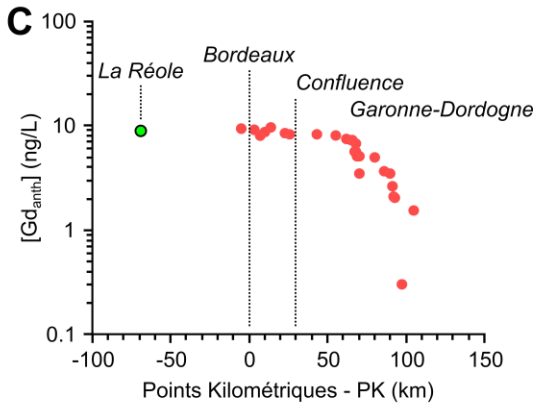
Ces travaux complémentaires ont permis de mettre en lumière plusieurs résultats majeurs : i) **les concentrations en Gd_{anth} sont dépendantes des débits** sur la Garonne ; ii) le Gd_{anth} présent sur le continuum Garonne-Gironde est sous forme de **Gd-CAs qui ne sont pas dégradés face aux variations de paramètres environnementaux** (e.g. température, pH, salinité, turbidité) ; et iii) le Gd_{anth} montre un comportement conservatif le long de l'estuaire. A partir de ces résultats il est possible de proposer que les flux bruts de Gd_{anth} calculés en rivière sont équivalents aux flux nets de Gd_{anth} exportés à l'océan. Ainsi, la suite de ces travaux se focalisera sur l'évaluation de ces flux pour comprendre l'emprise spatiale des contaminations en Gd_{anth} .

Zoom 3.B

Spectres et anomalies en REEs le long du continuum

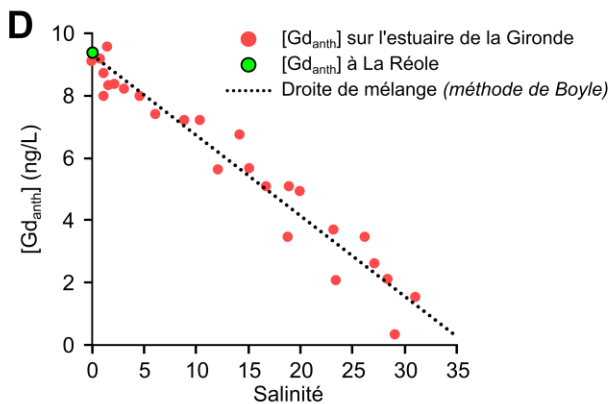


Variabilité spatiale du Gd_{anth} sur le continuum Garonne-Gironde



- Pas de variation spatiale liée aux rejets de STEU

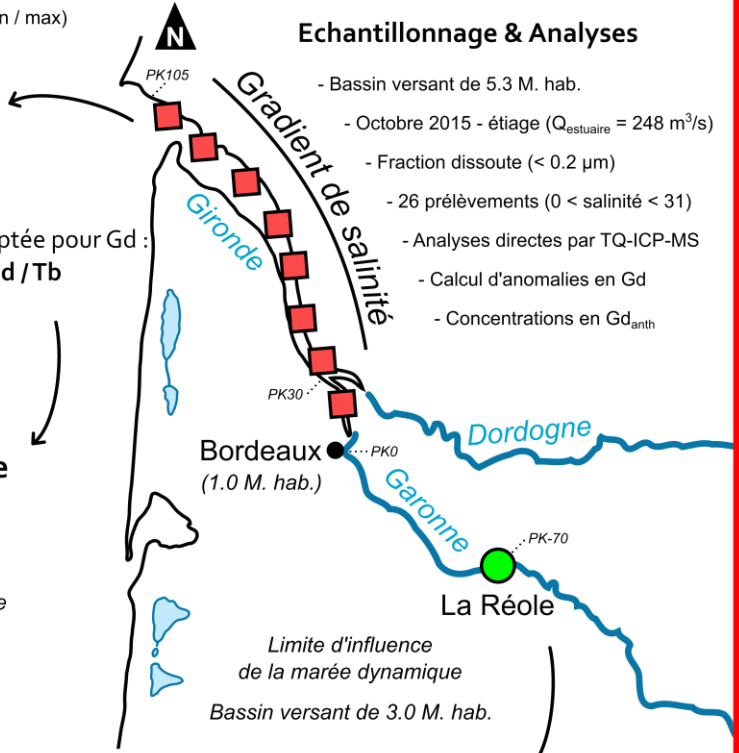
Comportement face au gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde



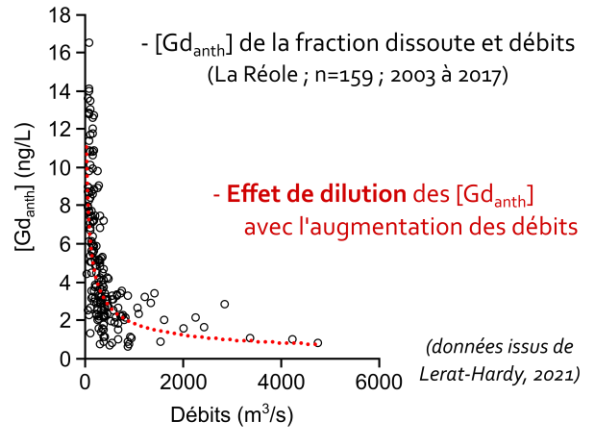
- Comportement conservatif des Gd-CAs le long du gradient de salinité

- Gd_{anth} sous forme de Gd-CAs stables jusqu'à l'océan

Transferts et comportement du Gd_{anth} sur le continuum Garonne-Gironde



A Comportement face aux débits en rivière



BILAN

- [Gd_{anth}] dépendantes des débits en rivière
- Comportement conservatif du Gd_{anth} en estuaire
- Gd_{anth} sous forme de Gd-CAs stables
- Transfert des Gd-CAs stables jusqu'à l'océan

Quels flux exportés à l'océan ?

III. Estimation des flux de Gd anthropique

Les précédentes parties de ce chapitre ont pu mettre en avant le transfert des Gd-CAs, de leur utilisation jusqu'aux milieux aquatiques, avec la présence d'anomalies positives en Gd dans les eaux fluviales et côtières. Ces composés, stables le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan, nécessitent **d'acquérir une vision de l'emprise spatio-temporelle de ces contaminations émergentes à l'échelle globale**. Pour cela, **la détermination des flux de Gd_{anth} à grande échelle est une approche pertinente pour caractériser quelles zones sont ou seront sous pression**. [Bau et al. \(2006\)](#) ont montré que trois caractéristiques conditionnent l'intensité des anomalies en Gd dans l'environnement : i) la densité de population du bassin versant ; ii) le niveau d'accès aux soins d'imagerie ; et iii) le ratio entre effluents contaminés (rejets de STEU) et non contaminés

III.1. Flux ponctuels et chroniques temporelles

Aujourd'hui, la présence de contaminations en Gd d'origine médicale, dans les milieux aquatiques, a été observée dans de très nombreux pays (e.g. France, Allemagne, Japon, USA, Corée du Sud), tous caractérisés par un haut niveau d'accès aux soins. A l'échelle locale, ces études permettent d'observer des hotspots de contaminations et de caractériser les flux de Gd_{anth} émis par les grandes métropoles ou les bassins versants les accueillant.

Par exemple, [Kulaksiz and Bau \(2013\)](#) ont pu estimer que 329 à 730 kg/an étaient transportés via le Rhin à la Mer du Nord. Sur le bassin versant du Weser, ces mêmes auteurs ont pu estimer que 82 kg/an transitaient vers la Mer du Nord, soit 80% du Gd total transporté par ce bassin ([Kulaksiz and Bau, 2007](#)). D'autres auteurs ont également estimé des flux ponctuels de Gd_{anth} à partir d'analyses du milieu naturel ([Hissler et al., 2015](#) ; [Louis et al., 2020](#) ; [Möller et al., 2003](#)). **Ces estimations de flux sont cependant basées sur des analyses ponctuelles**, parfois à partir de prélèvements à l'aval proche de rejets de STEU, ou en ne considérant pas les variations saisonnières de débits. Ces flux représentent un instant t et l'extrapolation de flux journaliers sur l'année apporte des incertitudes, ne reflétant pas les réels flux annuels.

La quantification des flux nécessite des suivis géochimiques réguliers et sur le long terme. Or, peu d'études ont proposé ces chroniques à long terme ([Hatje et al., 2016](#) ; [Lerat-Hardy et al., 2019](#)) et seule une étude à notre connaissance a évalué les augmentations de flux liées à la consommation croissante des Gd-CAs ([Lerat-Hardy et al., 2019](#)). Ces auteurs ont retracé 15 années de suivi sur la Garonne (2003 – 2017) et ont constaté l'augmentation des flux en Gd_{anth} , passant de 32 kg/an en 2003 à 75 kg/an en 2017, pour un flux de Gd_{anth} estimé à 102 kg/an exporté à l'estuaire de la Gironde. Cependant, ces rares chroniques restent à des échelles régionales (e.g. ville, bassin versant) et ne permettent pas une vision

globale des rejets anthropiques en Gd-CAs. **Il est alors nécessaire de développer de nouvelles approches afin de définir ces flux de Gd_{anth} et d'estimer l'emprise spatiale de ces contaminations.**

III.2. Etude 3.A – European fluxes of medical gadolinium to the ocean : A model based on healthcare databases



Pereto, C., Lerat-Hardy, A., Baudrimont, M., Coynel, A., 2023. European fluxes of medical gadolinium to the ocean: A model based on healthcare databases. *Environment International* 173, 107868. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107868>

III.2.1. Résumé

Cette **Etude 3.A** intitulée **European fluxes of medical gadolinium to the ocean : A model based on healthcare databases** a été publiée en Mars 2023, dans le journal *Environment International*. Ces travaux s'appuient sur la base de données de consommation des médicaments détaillée dans le Zoom 3.A. Les figures et tables supplémentaires de cette étude sont disponibles dans l'[Annexe 4](#).

La consommation croissante des Gd-CAs ces 30 dernières années a entraîné leur rejet massif dans le milieu naturel, notamment à l'aval des grandes villes ([Bau et al., 2006](#)). Du fait du développement croissant de l'accès aux soins d'imagerie de nombreux pays, il apparaît probable que ces contaminations s'intensifient dans les années à venir. L'Europe regroupe des pays ayant les plus hauts niveaux d'accès aux soins du monde ([Barber et al., 2017](#)) et semble donc largement concernée par cette problématique. L'objectif de cette étude est de localiser et d'anticiper ces contaminations en : i) caractérisant la consommation des Gd-CAs ; ii) quantifiant à grande échelle les flux de Gd_{anth} exportés à l'océan ; iii) identifiant les contributeurs majeurs à ces flux. Pour cela, cette étude propose un modèle de flux annuel de Gd_{anth} , basé sur les données de consommation des Gd-CAs en France et extrapolé à 48 pays européens. Ce modèle, défini à l'échelle des fleuves français et des façades maritimes européennes, permet d'identifier les contributeurs actuels et futurs, aux flux annuels de Gd_{anth} .

Le modèle de flux développé dans ces travaux est basé sur trois postulats admis dans la littérature et permettant de proposer des flux de Gd_{anth} exportés jusqu'à l'océan : i) les Gd-CAs sont excrétés en totalité par les patients ([Bellin and Van Der Molen, 2008](#) ; [Brünjes and Hofmann, 2020](#) ; [Kümmerer and Helmers, 2000](#)) ; ii) les Gd-CAs ne sont pas traités en STEU ([Knappe et al., 2005](#) ; [Telgmann et al., 2012](#) ; [Verplanck et al., 2010](#)) ; iii) les Gd-CAs ne sont pas dégradés dans le milieu naturel, jusqu'à l'océan ([Möller et al., 2000](#) ; [Verplanck et al., 2005](#)). Le modèle de flux est basé sur les données de consommation des Gd-CAs en France, sur la période 2014-2020. Le nombre de prescriptions par formulations de Gd-CAs est disponible pour chaque région française, selon la classe d'âge (≤ 19 ans ; 20-59 ans ; ≥ 60 ans) et le sexe des patients (cf. [Chapitre 3](#) ; [Zoom 3.A](#)). Pour chaque formulation de

Gd-CA, il est possible de connaître la concentration en Gd et le volume de Gd injecté, par kilogramme de masse corporelle (BDPM, 2022). Ces données, couplées aux masses corporelles médianes des français (par âge et par sexe) et aux données démographiques régionales, ont permis de calculer le flux de Gd_{anth} excrété par les patients de chaque région française. Enfin, un couplage de ces données avec les limites des bassins versants français, a permis de déterminer les flux annuels de Gd_{anth} exportés par la Seine, le Rhône, la Loire, la Gironde et le système Rhin-Meuse, jusqu'à l'océan. Appliqué à des bassins versants suivis dans la littérature (Chazot et al., 2020 ; Ognard et al., 2021), le modèle montre des écarts de $\pm 20\%$, traduisant le lissage des variations temporelles à courte échelle, liées à l'usage des appareils IRM (e.g. semaine versus week-end) et le lissage des hotspots de contaminations (e.g. panaches de STEU faiblement dilués). Le modèle est alors pertinent pour estimer des flux annuels de Gd_{anth} , à l'échelle de grands bassins versants et a fait ressortir les éléments majeurs présentés en suivant.

En France, le flux annuel de Gd_{anth} a augmenté chaque année, passant de 1.3 t/an (2014) à 2.0 t/an (2019), sauf en 2020 (i.e. -4.2% par rapport à 2019), dû à la crise sanitaire du COVID-19 ayant fortement limitée les accès aux soins. Au total, 12t de Gd_{anth} ont été exportées à l'océan entre 2014 et 2020. Les flux de Gd_{anth} montrent une forte dépendance à la démographie et de fortes corrélations positives avec le nombre d'examen IRM ($r=0.99$; $p\text{-value}<0.001$) et le nombre d'appareils IRM ($r=0.98$; $p\text{-value}<0.001$). Ces corrélations s'expliquent notamment par les politiques successives de lutte contre le cancer ayant permis la croissance progressive du parc IRM. Sur la période 2014-2020, 8.3t de Gd_{anth} (i.e. 69% du flux annuel) ont été transportées par les grands fleuves français, avec des contributions dans l'ordre décroissant suivant : Seine ($\approx 40\%$) > Rhône ($\approx 22\%$) > Loire ($\approx 17\%$) > Gironde ($\approx 12\%$) > Rhin-Meuse ($\approx 9\%$). Sur ces 8.3t de Gd_{anth} , 6.5t ont été exportées vers l'océan Atlantique contre 1.8t pour la mer Méditerranée.

A partir du modèle pour la France, deux sous-modèles européens ont été développés pour calculer les flux annuels émis par 48 pays d'Europe, en 2015. Le premier sous-modèle $G\phi m$ (Gadolinium by Population & Health Index model) est basé sur la relation Flux – Démographie, à l'aide du flux français par habitant ($23.4 \text{ mg}_{Gd}/\text{hab./an}$) et des données démographiques des 48 pays. Un indice d'accès aux soins complète le sous-modèle afin de prendre en compte les disparités entre la France et les autres pays d'Europe. Le second sous-modèle $G\epsilon m$ (Gadolinium by Exam model) est basé sur la relation Flux - Examens IRM, à l'aide du flux français par examen ($216 \text{ mg}_{Gd}/\text{examen/an}$) et du nombre d'examen IRM par pays. Les nombres d'examen IRM sont disponibles pour 31 des 48 pays. Ces deux sous-modèles, couplés aux données de répartition démographique des pays et aux limites des façades maritimes (i.e. Océan Atlantique, Mer Méditerranée, Mer Noire, Mer Baltique), permettent de calculer les flux de Gd_{anth} par façade maritime, selon la démographie et selon le nombre d'examen IRM. Pour

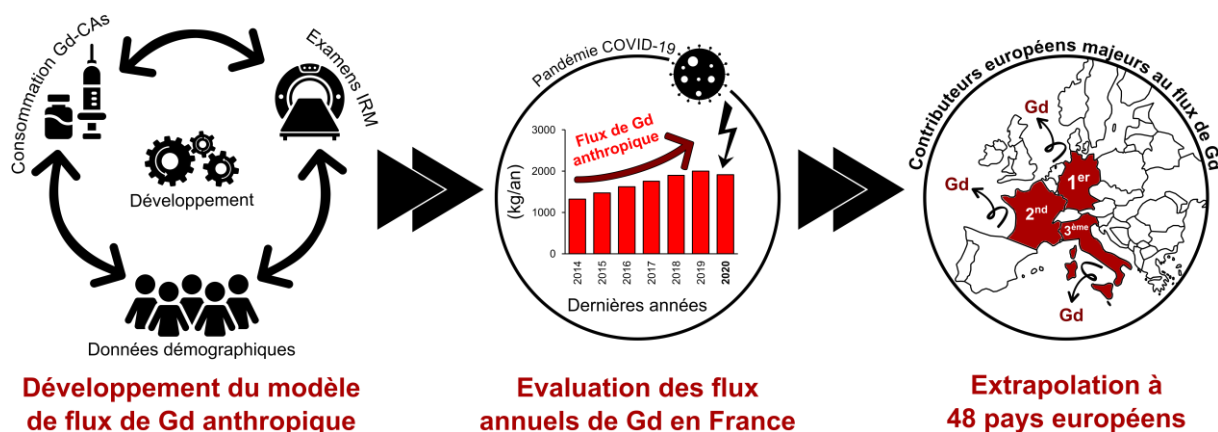
les pays disposant d'un faible niveau d'accès aux soins d'imagerie, le sous-modèle $G\phi m$ surestime les flux, par rapport au sous-modèle $G\epsilon m$. Le modèle européen final est alors un modèle mixte, donnant priorité aux sorties du sous-modèle $G\epsilon m$ et utilisant le sous-modèle $G\phi m$ uniquement pour 17 pays (i.e. ceux où les données d'exams IRM sont indisponibles). Le modèle de flux européen montre alors des résultats du même ordre de grandeur que la littérature (Kulaksız and Bau, 2013, 2007 ; Kuroda et al., 2016) et permet d'identifier les contributeurs majeurs au flux européen de Gd_{anth} .

Notre étude a permis d'estimer que le flux européen de Gd_{anth} était de 12.2 t/an en 2015, dont 81% exporté par 10 des 48 pays (i.e. dans l'ordre décroissant : Allemagne, France, Turquie, Italie, Ukraine, Royaume-Uni, Espagne, Russie, Suède et Pologne). Ces 10 pays représentent 73% de la population totale suivie, démontrant que les grands contributeurs au flux de Gd_{anth} sont marqués par une forte densité de population. Certains pays à forte densité de population, mais à faible niveau d'accès aux soins (i.e. Pologne, Roumanie et Bulgarie), montrent cependant de faibles flux annuels par habitant (i.e. 8, 2 et 1 $mg_{Gd}/hab./an$, respectivement). **Les grands contributeurs au flux de Gd_{anth} sont alors caractérisés par une forte densité de population et un haut niveau d'accès aux soins. Ainsi, l'Allemagne, la France et l'Italie sont les grands contributeurs actuels avec, à eux seuls, 40% du flux annuel européen de Gd_{anth} .**

A l'échelle des façades maritimes, les flux exportés à l'océan peuvent être classés dans l'ordre décroissant suivant (% du flux total annuel) : Océan Atlantique (43%) > Mer Noire (24%) > Mer Méditerranée (23%) > Mer Baltique (9%), avec l'Allemagne, l'Ukraine, l'Italie et la Suède comme contributeurs majeurs de leurs façades respectives. Le flux exporté vers la mer Noire est majoritairement porté par l'Ukraine, la Turquie et la Russie, dont les nombres d'exams IRM sont inconnus et dont les flux sont approximatifs. Il est alors probable que les pays de la façade méditerranéenne, marqués par une forte densité de population et un haut niveau d'accès aux soins (e.g. France, Italie, Espagne), contribuent plus au flux annuel de Gd_{anth} que les pays du bassin de la mer Noire. Cependant, ces derniers développent actuellement leurs accès aux soins d'imagerie et sont potentiellement les futurs grands contributeurs aux flux de Gd_{anth} à l'échelle européenne.

En conclusion, le modèle de flux de Gd_{anth} pourrait servir d'outil, à la communauté scientifique et aux gestionnaires, pour définir les zones sous forte pression afin de mettre en place des réseaux d'observation et les mesures d'atténuation nécessaires pour protéger les écosystèmes et les populations locales. **Cette approche combinée entre modèle de flux et réseaux d'observation, sur les bassins fortement contaminés, permettrait de calibrer le modèle de flux à plus grande échelle spatio-temporelle pour mieux comprendre les trajectoires à long terme du Gd_{anth} .**

Résumé graphique de l'étude



III.2.2. Introduction

Due to its unique paramagnetic properties, gadolinium (Gd) has been used in the medical field since 1988 in the form of contrast agents (GBCAs) in order to improve images obtained from magnetic resonance imaging (MRI) scans. GBCAs are administered to patients by intravenous injection and almost entirely excreted in the urine within 30 h of the injection (Bellin and Van Der Molen, 2008; Brünjes and Hofmann, 2020; Kümmerer and Helmers, 2000). By nature, Gd^{3+} is extremely toxic (Idée et al., 2006; Vassallo et al., 2011) and several complexes (linear, macrocyclic) have been developed to ensure the stability of GBCAs in order to prevent the release of Gd^{3+} in the body (Joffe et al., 1998; Kanal, 2016). Recent work has demonstrated the high bioavailability of GBCAs in humans when consumed orally, without knowing their long-term effects (Souza et al., 2021). These contrast agents have now been found in the drinking water in many European metropolises (Birka et al., 2016; Schmidt et al., 2019; Tepe et al., 2014). As a result of their high stability, GBCAs are not removed by wastewater treatment processes (Knappe et al., 2005; Telgmann et al., 2012; Verplanck et al., 2010) and are discharged into continental hydrosystems where they do not appear to be affected by environmental processes (e.g. degradation, sorption; Möller et al., 2000; Verplanck et al., 2005). These contrast agents demonstrate conservative behavior in estuaries (Kulaksız and Bau, 2007) and are therefore transported to the ocean without being degraded. The increase in GBCA consumption over the past three decades has therefore led to the widespread dispersion of these emerging contaminants (Gwenzi et al., 2018; Rogowska et al., 2018) in the continental and marine aquatic environments, particularly downstream from major cities (Bau and Dulski, 1996; Hatje et al., 2016; Horstmann et al., 2021; Nozaki et al., 2000a). Indeed, the release of GBCAs is likely to intensify as the use of medical technology and access to healthcare for citizens continues to grow. Europe in particular is home to countries with the highest global levels of access to healthcare (Barber et al., 2017) and

appears to be directly affected by these emerging contaminants. In order to protect our health and safeguard marine ecosystems, it is necessary to anticipate these future problems by identifying which watersheds are the current and future main contributors of anthropogenic gadolinium (Gd_{anth}) inputs to the ocean. To accomplish this, the identification of GBCA use and the estimation of Gd_{anth} fluxes into the ocean appear to be key tools for conducting a large-scale assessment of Gd_{anth} discharge.

Therefore, for the first time, our study aims to propose an annual Gd_{anth} flux model for 48 European countries. This flux model will be based on GBCA consumption data from France and thus extrapolated to the European seaboard (Atlantic Ocean, Mediterranean Sea, Baltic Sea, Black Sea). Our study aims to identify the main current contributors and the countries likely to become contributors to the European Gd_{anth} flux in the future. Finally, special attention will be paid to the year 2020, in order to determine whether a major health crisis, like the one caused by COVID-19, can affect the transport of these emerging contaminants to the ocean.

III.2.3. Material & Methods

III.2.3.1. Flux model based on GBCA consumption

Since 2014, data on medication intake for France has been available, making it possible to obtain GBCA consumption by French region ([Supplementary Table A.1](#)), as well as patient age category and gender (NC_j ; [Open Medic database, 2022](#)). The GBCA package leaflets provide information on the medication's Gd concentrations ($[Gd]_i^{medication}$) and the volume injected into patients (V_i) based on their body weight ([BDPM, 2022](#)). Six GBCA formulations (i) were distributed in France between 2014 and 2020: gadopentetic acid; gadoteric acid; gadodiamide; gadoteridol, gadobenec acid and gadobutrol. In the flux model, gadoteric acid was also considered in its formulation with low Gd concentration (intra-articular injection; [BDPM, 2022](#)). A first equation (Equation (1)) is used to calculate the concentration of Gd injected into the French population for each formulation ($[Gd]_i$ kg_{Gd} per kg body weight).

$$[Gd]_i = NC_j \times [Gd]_i^{medication} \times V_i \quad (1)$$

For each age and gender group (j ; ≤ 19 years old, 20–59 years old, ≥ 60 years old), median body weights (Pds_j) were estimated respectively at 31.5 kg, 61.4 kg and 65.0 kg for women and 33.0 kg, 75.7 kg and 78.5 kg for men ([de Saint Pol, 2006](#)). The percentage of the population that received a GBCA injection, by age and gender ($\%Pop_j$), was applied to population data by region ([Supplementary Table A.1](#); [INSEE, 2015](#), [GEOSTAT, 2018](#)). All of this data was used to calculate, for each French region (R), the flux of Gd_{anth} ($Flux_R$) emitted using the following equation (Equation (2)):

$$Flux_R = \sum_{i,j} [[Gd]_i \times (Pds_j \times \%Pop_j)] \quad (2)$$

The demography (Pop_W) of each watershed (W) was determined by a geographic information system (GIS; ArcGIS®) by overlapping the surface areas for the French watersheds (BD Carthage, 2017) with the population of the regions included in the watershed ($Pop_{\Sigma R}$). Demographic data, gridded at a resolution of 1 km, is available for 2015 (INSEE, 2015) and 2018 (GEOSTAT, 2018) for all of France. The population per watershed for the other years was determined by linear regression between the years 2015 and 2018 (Supplementary Table A.1). Based on the Gd_{anth} fluxes for the regions in the watershed ($Flux_{\Sigma R}$), it is possible to calculate Gd_{anth} fluxes for each watershed ($Flux_W$) using the following equation (Equation (3)):

$$Flux_W = Flux_{\Sigma R} \times Pop_W / Pop_{\Sigma R} \quad (3)$$

III.2.3.2. Validation and limits of the model

In order to test the robustness of the annual Gd_{anth} flux model for France, modeled fluxes were compared with measurements from other French studies (Chazot et al., 2020; Lerat-Hardy et al., 2019; Louis et al., 2020; Ognard et al., 2021). In France, Chazot et al. (2020) calculated a GBCA consumption of 2,636 kg.yr⁻¹ in 2018 without distinguishing the injected amount into patients from the amount of incinerated wastes which was evaluated between 8 % and 29 % (Ognard et al., 2021). Accordingly, between 2,425 kg.yr⁻¹ and 1,872 kg.yr⁻¹ were injected into the French population in 2018. These estimates are then in agreement with our Gd_{anth} flux model for the same year (1,903 kg.yr⁻¹; Supplementary Table A.1).

For the Garonne River watershed (LR site; Figure 1), Lerat-Hardy et al. (2019) calculated Gd_{anth} fluxes for 2003, 2005 and the 2010–2017 period. Between 2014 and 2017, the authors estimated annual fluxes of 75.8 kg (2014), 71.8 kg (2015), 72.3 kg (2016) and 77.6 kg (2017). For the same basin, the model (Supplementary Table A.1) estimated Gd_{anth} fluxes of 59.6 kg (2014), 66.8 kg (2015), 74.1 kg (2016) and 81.9 kg (2017), representing a percentage deviation ranging between -21 % and + 6 % for the period (Figure 1). Despite a larger deviation in 2014, these results seem to validate the flux model based on GBCA consumption.

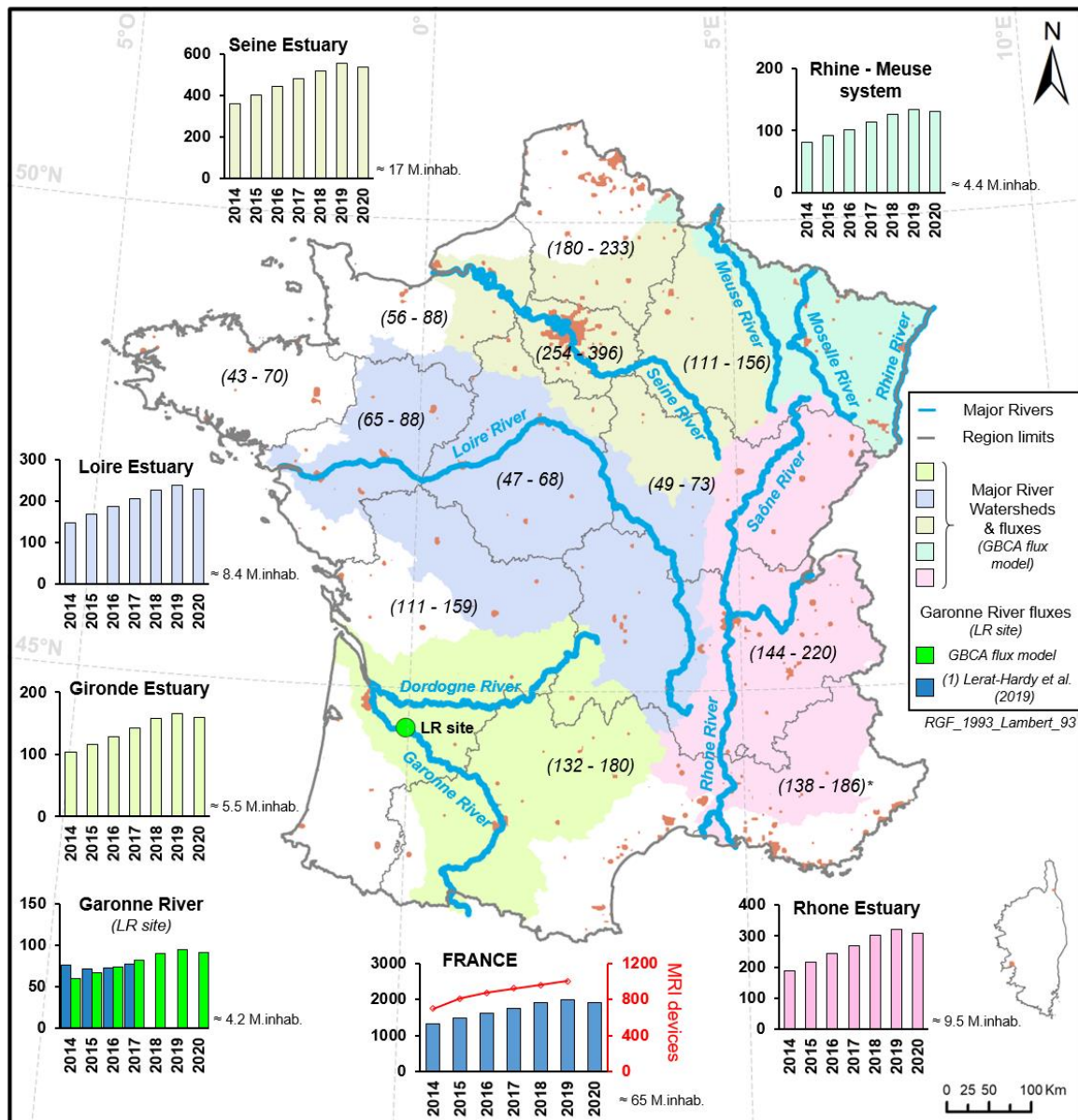


Figure 1: Distribution of annual $G_{d_{anth}}$ fluxes for major French watersheds (2014–2020). Annual $G_{d_{anth}}$ fluxes for France and its major watersheds (histograms; $kg_{Gd} \cdot yr^{-1}$) from 2014 to 2020. Annual $G_{d_{anth}}$ fluxes for French regions (*data in italics*; $kg_{Gd} \cdot yr^{-1}$) in 2014 and in 2020. Trends in the number of MRI devices in France between 2014 and 2019 (red line; HLTH_RS_EQUIP, 2022). (1) $G_{d_{anth}}$ fluxes estimated by Lerat-Hardy et al. (2019) at the LR site (Garonne River watershed; 2014–2017). Urban areas with high population density (orange areas; $>1,000$ inhab. km^{-2}). * The fluxes from Corsica island are integrated into the PACA region (SE France; **Supplementary Table A.1**). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

A last comparison was performed for the Moselle River (Rhine-Meuse system; NE France) by comparing the daily flux of $109 \text{ g} \cdot \text{day}^{-1}$ reported by [Louis et al. \(2020\)](#) at the Millery station in April 2019 with roughly estimation of the modeled daily flux. Our estimation is based on the annual $G_{d_{anth}}$ flux estimated with the model for the Rhine-Meuse system (i.e. $134.7 \text{ kg} \cdot \text{yr}^{-1}$ in 2019; **Supplementary Table A.1**) converted in an average daily flux of $369 \text{ g} \cdot \text{day}^{-1}$ for a population of approximately 4,500,000. This daily flux was applied to a population of 690,000 inhabitants by simply

converting. The model output (around $56 \text{ g}\cdot\text{day}^{-1}$) was 49 % lower than the flux measured by [Louis et al. \(2020\)](#). This large deviation does not invalidate the model but shows its application limits or its lesser relevance for comparison with a single measurement. The $G_{d_{\text{anth}}}$ flux model integrates wider spatial and temporal scales. The model smooths temporal variability with an annual resolution while the intra-annual variabilities are known (i.e. working days with high pressure on MRIs versus weekend or holidays; [Kümmerer and Helmers, 2000](#); [Lerat-Hardy et al., 2019](#)). The model also smooths hot spots of $G_{d_{\text{anth}}}$ fluxes (e.g. downstream highly populated area or downstream of wastewater treatment plant plumes; [Bau et al., 2006](#)). Consequently, the $G_{d_{\text{anth}}}$ flux model based on GBCA consumption data is robust both at the annual scale and at the scale of large watersheds.

III.2.3.3. European $G_{d_{\text{anth}}}$ flux model

For this study, the European model for estimating $G_{d_{\text{anth}}}$ fluxes was applied to 54 territories located in 48 European countries ([Supplementary Table A.2](#)) at the scale of the four European seaboard (Atlantic Ocean, Mediterranean Sea, Baltic Sea, Black Sea). These four European seaboard have been defined to represent the open ocean (Atlantic seaboard) on the one hand and the semi-closed European seas on the other (Mediterranean seaboard, Baltic seaboard, Black Sea seaboard). Thus, the Atlantic seaboard included a part of the Arctic seaboard (Northern Norway including marine territories, Northern Finland, Northwestern Russia and Northern Iceland).

The European model is based on observations made in France between $G_{d_{\text{anth}}}$ fluxes, obtained using the GBCA consumption model, demographics and the number of annual MRI scans. Two estimation methods were therefore used and are considered as submodels here. i) the $G_{\phi m}$ submodel (Gadolinium by Population & Health Index model), based on the flux-demographic dependency; and ii) the $G_{\epsilon m}$ submodel (Gadolinium by Exam model), based on the strong flux-MRI scans correlation ($r = 0.99$; $p\text{-value} < 0.001$). Due to the availability of data on demographics and the use of MRI scanners, the European model was applied in 2015 ([Supplementary Table A.2](#)).

The dependency between $G_{d_{\text{anth}}}$ flux and demographics makes it possible to determine, a flux (F_{Dem}) of $23.4 \text{ mg}_{Gd}\cdot\text{inhab}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ for France in 2015. In order to account for disparities between European countries (C) in terms of access to healthcare, a health coverage index (UHC ; [Supplementary Table A.2](#); [UHC Service Coverage Index, 2022](#)) was integrated into the $G_{\phi m}$ submodel. The population of each country ($Pop_{C.EW}$) by European seaboard (EW) was determined by GIS ([Supplementary Table A.2](#)) by overlapping the surface areas of the watershed ([Lehner and Grill, 2013](#)) with the countries populations (Center for International Earth Science Information Network - CIESIN, 2018; [Doxsey-Whitfield et al., 2015](#)). This data enabled the use of the $G_{\phi m}$ submodel and the estimation of the $G_{d_{\text{anth}}}$ flux for each seaboard ($Flux_{EW}^{\phi}$; Equation (4)):

$$Flux_{EW}^{\phi} = \sum (Pop_{C.EW} \times F_{Dem} \times UHC_C / UHC_{France}) \quad (4)$$

The Flux-MRI scans correlation was used to calculate a flux (F_{Ex}) of 216 mg_{Gd} per MRI scan in France in 2015. The number of MRI scans (N_{Ex}) per country (Hlth_co_exam, 2022) is then paired with the total population data (Pop_C) and the population data for each seaboard ($Pop_{C.EW}$; [Supplementary Table A.2](#)). This data enables the use of the Gem submodel and the estimation of Gd_{anth} flux for the four European seaboards ($Flux_{EW}^{\epsilon}$; Equation (5)).

$$Flux_{EW}^{\epsilon} = \sum (Pop_{C.EW} \times N_{Ex} \times F_{Ex} / Pop_C) \quad (5)$$

III.2.3.3.1. Comparison of the two submodels

First of all, it is important to note that this European model is based on France and is therefore intrinsically linked to the country's health policies and level of access to healthcare. For example, only 25 % of MRI scans are performed with the injection of GBCAs in France, compared to 30 % to 45 % in the literature (Brünjes and Hofmann, 2020; Ebrahimi and Barbieri, 2019; Kanal, 2016). Similarly, the anthropometric data for French people do not reflect the overall European population (Mean BMI, 2022). For countries where data was available, enabling the use of both submodels (n = 31), the comparison of the results shows overall higher fluxes with the G ϕ m submodel and two trends are observed. 25 countries show higher annual fluxes by an average factor of 1.8 with the G ϕ m submodel, and 6 countries show a factor ranging between 3.8 and 20.8 (Bulgaria, Cyprus, North Macedonia, Poland, Romania, Serbia). These trends seem to be explained by very different MRI scans rates per capita, with an average of 7.1 % for the 25 countries, compared with 1.2 % for the 6 countries, which reveals a significant gap between the two submodels. These six countries are characterized by lower access to healthcare than in France. The assessment of fluxes by population density (G ϕ m submodel) therefore appears to overestimate the Gd_{anth} exports from these countries. It therefore seems more relevant to assess the Gd_{anth} fluxes using a mixed European model (G μ m: Gadolinium Mixed model), while prioritizing the flux results from Gem submodel when data is available.

III.2.3.3.2. Validation and limits of the European model

For the 2010–2012 period, Kulaksiz and Bau (2013) estimated Gd_{anth} fluxes ranging between 329 kg and 730 kg for the Rhine River watershed at the Leverkusen site in Germany. This watershed drains Germany, France, Switzerland, Luxembourg and, to a lesser extent, Belgium and Austria. The application of the European G μ m model is based on the populations in 2010 and the number of MRI scans in 2011, due to the lack of available data. The annual flux obtained was 853 kg, considering F_{Dem} and F_{Ex} fluxes for France in 2014. This result appears consistent with the estimates of Kulaksiz and Bau (2013). On average, F_{Dem} and F_{Ex} increased by 6 % per year between 2014 and 2020

in France. For example, if we consider F_{Dem} and F_{Ex} fluxes of under 18 % for 2011, we obtain a Gd_{anth} flux for the Rhine River (Leverkusen site) of 699 kg, which appears consistent with the estimates of [Kulaksız and Bau \(2013\)](#).

On the Weser watershed (Germany), a previous study reported that 80 % of the total Gd flux (83–257 kg.yr⁻¹ in 2005; [Kulaksız and Bau, 2007](#)) had a medical origin. Thus, these authors estimated an annual Gd_{anth} flux between 66.4 kg.yr⁻¹ and 205.6 kg.yr⁻¹ for a population of approximately 9,340,000 inhabitants. The European flux model was applied on the basis of the F_{Dem} for 2015 ($F_{Dem} = 23.4$ mg_{Gd}.inhab⁻¹.yr⁻¹; see section 2.3) reduced by 6 % per year to obtain an estimate of 95.3 kg.yr⁻¹ for 2005. The model output is in the range proposed by [Kulaksız and Bau \(2007\)](#).

Kuroda et al. (2016) estimated an annual flux of 157 kg.yr⁻¹ exported by Switzerland in 2010. Data on the number of MRI scans performed in Switzerland in 2010 not being available, we applied the $G\phi m$ submodel based on population data. The European model estimates a flux of 102 kg.yr⁻¹, in agreement with that of [Kuroda et al. \(2016\)](#).

Finally, combining the Gd_{anth} concentrations (0.262 µg.L⁻¹) and the average annual discharge (11.9 m³.s⁻¹) measured at the outlet of the Ankara River in Turkey by [Alkan et al. \(2020\)](#), it is then possible to estimate a daily flux of 270 g.day⁻¹ and an annual flux of 99 kg.yr⁻¹. The sampling year is not specified by the authors and data on the number of MRI scans are not available for Turkey. We therefore applied the $G\phi m$ submodel for 2015 ($F_{Dem} = 23.4$ mg_{Gd}.inhab⁻¹.yr⁻¹; see section 2.3) on this part of the Turkish population (approximately 6,000,000 inhabitants) to obtain an annual Gd_{anth} flux of 128 kg.yr⁻¹. This result reflects both the limitations of the $G\phi m$ submodel (i.e. overestimation; see section 2.3.1) and those of the flux model based on GBCA consumption data in France (i.e. spatial and temporal limits; see section 2.2). Despite the differences observed between the field approach and the modeled results, the model reproduces the orders of magnitude. The European flux model is intended to be more qualitative than quantitative, and its main objectives is to identify the major (current and future) contributors to the European Gd_{anth} flux.

III.2.4. Results & Discussion

III.2.4.1. Consumption and fluxes of gadolinium-based contrast agents in France

For France, GBCA consumption data between 2014 and 2020 were combined with anthropometric and demographic data to calculate the masses of Gd administered to individuals who had undergone MRI scans with the injection of GBCAs. These masses determine the flux of Gd_{anth} exported to the ocean based on the following postulates: i) 100 % of Gd injected into patients

is excreted in the urine (Joffe et al., 1998; Kanal, 2016); ii) GBCAs are not removed by wastewater treatment plants (Knappe et al., 2005; Telgmann et al., 2012; Verplanck et al., 2010); and iii) GBCAs demonstrate conservative behavior in estuaries (Kulaksiz and Bau, 2007). However, several studies have reported transfers of Gd_{anth} from surface water to groundwater (Brünjes et al., 2016; Knappe et al., 2005; Rabiet et al., 2009) by highlighting the presence of Gd_{anth} in the drinking water of major European cities (Birka et al., 2016; Schmidt et al., 2019; Tepe et al., 2014). Beyond the risks to human health (Souza et al., 2021), this transfer to drinking waters implies that part of the Gd_{anth} flux remains in the water cycle at the scale of the city. All of these transfers will therefore modify the residence time of Gd_{anth} in the continental environment and therefore impact the actual Gd_{anth} fluxes exported to the ocean. Nonetheless, the results of the Gd_{anth} flux model compared to other independent studies (Chazot et al., 2020; Lerat-Hardy et al., 2019; Ognard et al., 2021) are in agreement and tend to validate our model while keeping its limits in mind (see section 2.2).

In France, the calculation of annual Gd_{anth} fluxes showed an increase from 1.3 t.yr⁻¹ to 2.0 t.yr⁻¹ between 2014 and 2019 and a decrease in the annual flux (-4.2 %) was observed in 2020 (Figure 1; Supplementary Table A.1). These Gd_{anth} fluxes are dependent on population density and highly correlated with the number of MRI devices ($r = 0.98$; p -value < 0.001) and the number of annual MRI scans ($r = 0.99$; p -value < 0.001). These results are consistent with observations from the Garonne River watershed (Lerat-Hardy et al., 2019) and can be explained by the implementation of successive public health policies to fight against cancer starting in 2003 (Lerat-Hardy et al., 2019). These measures have improved prevention efforts, enabled early detection and better patient care by creating new care facilities and increasing the number of MRI devices in France, from 197 MRI devices in 2003 to 1,034 in 2019 (Figure 1). At the end of 2017, the European Union was affected by restrictions on two linear GBCAs (gadopentetic acid, gadodiamide) due to health risks (Ebrahimi and Barbieri, 2019; Grobner, 2006). In France, these restrictions were primarily compensated by the prescription of gadoteric acid (Gd-DOTA; 60 % in 2014 compared to 73 % in 2020). This macrocyclic and ionic GBCA is now considered the most stable and the least harmful for humans when administered intravenously (Souza et al., 2021). However, its high stability leads to high bioavailability when consumed orally (Souza et al., 2021) in contaminated tap water. In France, for example, the flux model estimates that 12 tons of Gd_{anth} were exported to the ocean between 2014 and 2020, including 8 tons of Gd-DOTA, which was potentially bioavailable.

The major watersheds in France (Figure 1) cover 72 % of mainland France and account for 70 % of the French population. During the 2014–2020 period, 69 % of the French flux passed through these rivers, with an annual contribution ranked in the following order (mean \pm SD): Seine estuary (470 \pm 73 kg.yr⁻¹) > Rhone estuary (264 \pm 51 kg.yr⁻¹) > Loire estuary (201 \pm 34 kg.yr⁻¹) > Gironde estuary

($139 \pm 24 \text{ kg.yr}^{-1}$) > Rhine-Meuse system ($112 \pm 20 \text{ kg.yr}^{-1}$). The records for this period show that the major rivers carried 8.3 tons of Gd_{anth} to the ocean, with 6.5 tons exported to the Atlantic seaboard and 1.8 tons to the Mediterranean seaboard (**Supplementary Table A.1**). These results indicate that Gd_{anth} is mainly exported to the Atlantic seaboard compared to the Mediterranean seaboard. The French Mediterranean seaboard drains approximately 25 % of the population, 58 % of which is drained by the Rhone watershed. The remaining 42 % of the population correspond to large coastal cities or areas drained by several small coastal rivers that actively contribute to direct export to the ocean (**Figure 1**). An additional 1.2 tons were exported to the French Mediterranean seaboard over the period 2014–2020. Overall, 3 tons of Gd_{anth} were exported to the Mediterranean Sea over this period. The Mediterranean coasts are known for numerous lagoons, some of which are particularly subject to anthropogenic pressures (García-Pintado et al., 2007; Zucchetta et al., 2021). In France, previous studies have highlighted significant releases of Gd_{anth} in the Mediterranean lagoons via wastewater treatment plant outfalls (Elbaz-Poulichet et al., 2002; Rabiet et al., 2009). These Mediterranean lagoons and coastal areas are of major socio-economic (fisheries, aquaculture, tourism) and environmental (biodiversity hotspots, hatcheries, nurseries) importance (Pérez-Ruzafa et al., 2011) and references therein). The results obtained with the Gd_{anth} flux model highlight the importance of managing anthropogenic discharges in these sensitive areas. Environmental actions and management measures are particularly important in the context of emerging contaminants such as GBCAs, whose long-term toxicity is still poorly understood.

III.2.4.2. European fluxes of anthropogenic gadolinium

The European Gd_{anth} flux model developed in this study integrated contributions from 48 countries connected to the seaboard of the Atlantic Ocean (including a part of the Arctic Ocean), the Mediterranean Sea, the Baltic Sea and the Black Sea (**Figure 2**). To the best of our knowledge, GBCA consumption data is not available for all of these countries. However, demographic data from 2015 is available for all countries and the number of annual MRI scans is available for 31 countries (**Supplementary Table A.2**). Our European model is therefore based on results obtained for France ($23.4 \text{ mg}_{\text{Gd}}.\text{inhab}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ and 216 mg_{Gd} per MRI scan) and extrapolated to European countries in 2015. The fluxes obtained based on the number of MRI scans seem more reliable and took precedence over the fluxes obtained based on demographics.

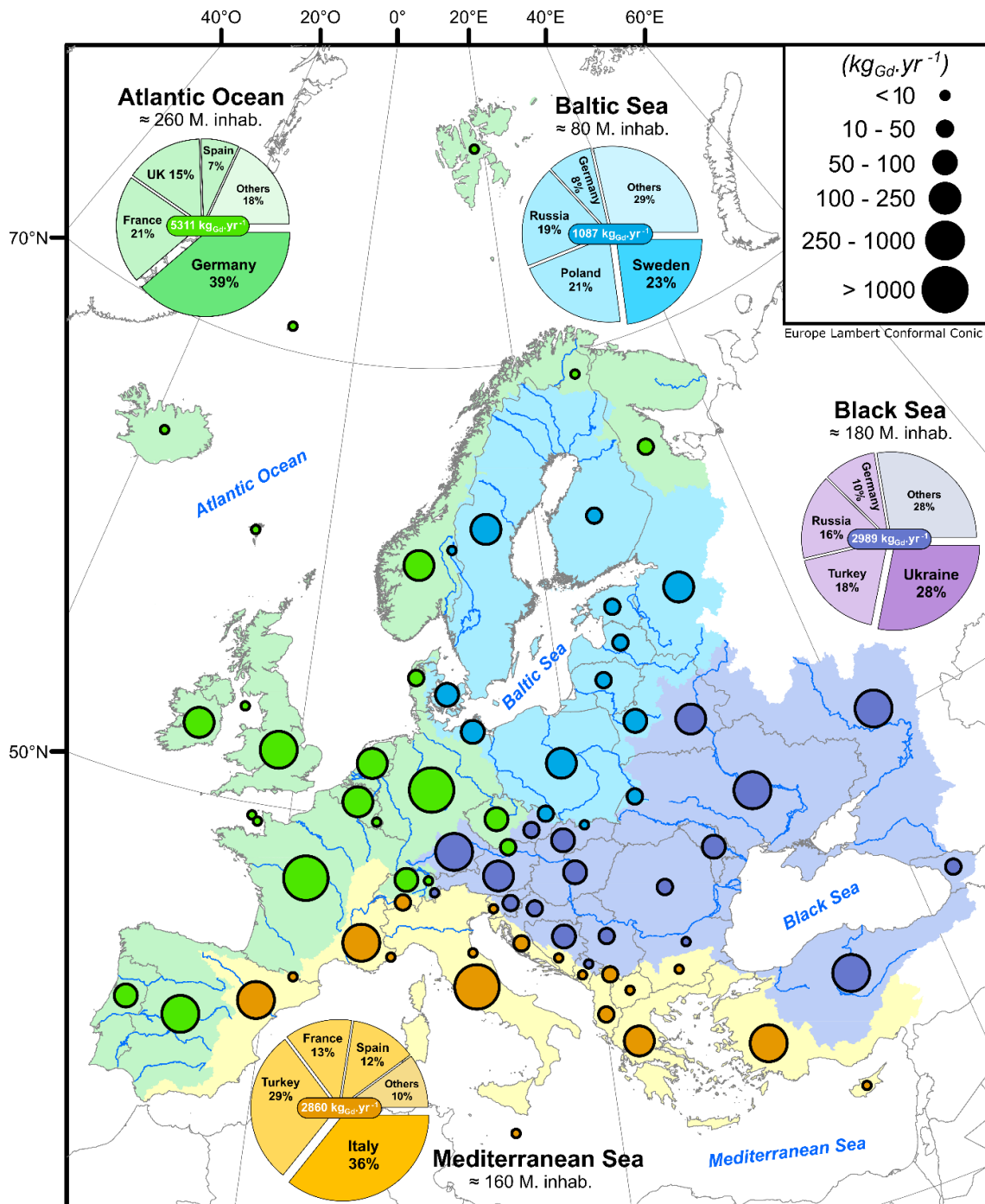


Figure 2: Contribution of European countries to Gd_{anth} fluxes by seabords in 2015. Gd_{anth} flux categories by country and seaboard (bubbles; $\text{kg}_{\text{Gd}} \cdot \text{yr}^{-1}$). Main contributing countries (sectors; %) and total Gd_{anth} flux ($\text{kg}_{\text{Gd}} \cdot \text{yr}^{-1}$) per seaboard.

Total European fluxes were estimated at $12.2 \text{ t} \cdot \text{yr}^{-1}$ of Gd_{anth} in 2015. The top ten contributors (in order: Germany, France, Turkey, Italy, Ukraine, the United Kingdom, Spain, Russia, Sweden, and Poland) account for 81 % of the annual European flux of Gd_{anth} and account for 73 % of the population considered in this study. The major contributors to Gd_{anth} fluxes logically appear to be characterized by a high population density. However, countries like Poland, Romania, and Bulgaria show low annual fluxes per capita, with respective fluxes of $8 \text{ mg}_{\text{Gd}} \cdot \text{inhab}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$, $2 \text{ mg}_{\text{Gd}} \cdot \text{inhab}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ and 1

$\text{mg}_{\text{Gd}} \cdot \text{inhab}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$, despite high population density. These countries have lower access to healthcare than Germany ($30 \text{ mg}_{\text{Gd}} \cdot \text{inhab}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$) and France ($23 \text{ mg}_{\text{Gd}} \cdot \text{inhab}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$) which both have high annual fluxes per capita. The major contributors to European Gd_{anth} flux therefore combine high population density and a high level of access to healthcare. Countries like Germany, France, Italy, Spain, Sweden and the United Kingdom are among the main contributors to their respective seaboard (Figure 2). Together, these countries account for 47 % of the survey population and 55 % of the annual European flux in Gd_{anth} and have the highest levels of access to healthcare. Germany, France and Italy combined discharge $4.9 \text{ t} \cdot \text{yr}^{-1}$ of Gd_{anth} , representing 40 % of the total annual European flux.

In terms of seaboard, 43 % of the overall European flux is exported to the Atlantic Ocean ($5.3 \text{ t} \cdot \text{yr}^{-1}$), 24 % to the Black Sea ($3.0 \text{ t} \cdot \text{yr}^{-1}$), 23 % to the Mediterranean Sea ($2.9 \text{ t} \cdot \text{yr}^{-1}$) and only 9 % to the Baltic Sea ($1.1 \text{ t} \cdot \text{yr}^{-1}$; Figure 2). The Black Sea basin appears to be the second largest contributor to the European flux of Gd_{anth} , led by Ukraine, Turkey and Russia, all countries for which MRI scan data is unavailable. It is therefore possible that the calculated fluxes have been overestimated and it appears more likely that the Mediterranean basin is now contributing more with countries like Italy, Spain and France, which are currently major contributors at the European scale (Figure 2). However, countries that are currently developing their health policies and have large populations are likely to become major contributors of Gd_{anth} fluxes in coming years. The development of the European flux model at the four seaboard scales (Figure 2) also highlights that only 3 major rivers drain the population of the Mediterranean basin in Europe: the Rhone River (France and Switzerland), the Po River (Italy), and the Ebro River (Spain). Most existing European population in the Mediterranean seaboard is located in coastal areas or drained by small coastal rivers. Like France, many lagoons are present on the Mediterranean coasts in Europe and are subject to anthropogenic pressures. Our finding with the European flux model emphasize the importance of implementing management measures to limit the Gd_{anth} fluxes in these sensitive areas.

III.2.4.3. Influence of the COVID-19 pandemic

Since 2020, the COVID-19 health crisis has had a major impact on health systems at the global scale. In response to the influx of patients infected with SARS-CoV-2, many medical centers were required to cancel or postpone medical interventions. The COVID-19 pandemic may therefore have led to a decrease in Gd_{anth} fluxes across Europe. In France, MRI scans decreased by 320,000 between 2019 and 2020, which corresponded to a 4.2 % drop in Gd_{anth} fluxes, and 80,000 fewer prescriptions of GBCAs (Supplementary Table A.1). This decrease in prescriptions was particularly noticeable in hospitals (-40,000 prescriptions) and private practices (-31,000 prescriptions), which corresponds to the healthcare services most affected by health crisis. As in France, several European countries experienced a decrease in the number of MRI scans in 2020, as was the case in North Macedonia (-

49 %), Finland (-22 %) and Italy (-16 %). The countries most affected or that altered their population's access to medical imaging during this period could also account for a decrease in Gd_{anth} fluxes. Conversely, during the pandemic, cardiac (Huang et al., 2020) and neurological (Chougar et al., 2020; Kandemirli et al., 2020) complications were diagnosed in patients with severe forms of COVID-19. These diagnoses were made using MRI paired with the injection of GBCAs, which may suggest a potential increase in Gd_{anth} fluxes during this period (Souza et al., 2021). However, for European countries, the current data does not enable the identification of any significant increases in the number of MRI scans. Finally, countries where the epidemic had less of an impact on health systems, like Norway, have shown an increasing number of MRI scans in recent years, including in 2020, and these countries are expected to show a Gd_{anth} flux trends similar to those observed in previous years.

III.2.5. Conclusion

This study proposed, for the first time, an annual Gd_{anth} flux model for the four European seaboard, based on GBCA consumption data, demographics, and medical uses. The model performance for France was found to be satisfactory by comparing with previous measurements and deployed at the European scale. This model therefore enabled the identification of the current European contributors to Gd_{anth} fluxes as well as the future contributors, who are currently developing their healthcare policies.

The European flux model was established to serve as a tool for assessing and helping develop environmental strategies to locate major pollution sources and limit the impacts on human health and ocean biodiversity. To this end, it can serve as a reference for the scientific community and managers to determine which watersheds, such as the Mediterranean lagoons, should be targeted in priority by mitigation measures. We call upon these communities to refine our model by applying it to local study areas or by integrating new health data into it, such as GBCA consumption data.

On a global scale, the major current contributors to the global flux of Gd_{anth} into the ocean are likely countries like the USA (Hatje et al., 2016), Japan (Inoue et al., 2020), and South Korea (I. Kim et al., 2020; Song et al., 2017). Moreover, many densely populated countries are currently expanding their access to healthcare, and some, such as Brazil, are already recording significant fluxes of Gd_{anth} into the ocean (R. L. B. Andrade et al., 2020; da Costa et al., 2021; de Campos and Enzweiler, 2016; Pedreira et al., 2018). The creation of observation networks for the main watersheds contributing to fluxes would therefore improve the calibration of the model and help to identify long-term pathways of Gd_{anth} inputs to the ocean. These observation networks could also consider transfers to groundwater and drinking water to understand the residence times of GBCAs in continental environments and the current Gd_{anth} fluxes to the ocean.

IV. Biodisponibilité et bioaccumulation chez les organismes aquatiques

IV.1. Contaminations chez les espèces d'eaux douces

Comme développé précédemment, les contaminations environnementales en Gd_{anth} ont été observées pour la première fois à la fin des années 1990, dans des rivières d'Allemagne (Bau and Dulski, 1996). Depuis, de très nombreux articles ont reporté ces contaminations dans les eaux de surfaces continentales (e.g. Lerat-Hardy et al., 2019 ; Louis et al., 2023 ; Kulaksiz and Bau, 2011a, 2013).

Etudes de cas sur la bioaccumulation de Gd_{anth} : Dans ce contexte, des études se sont intéressées, en laboratoire et *in situ*, au transfert potentiel de ces contaminants émergents vers les organismes dulçaquicoles (e.g. Barber et al., 2006 ; Braun et al., 2018 ; Lingott et al., 2016 ; Merschel and Bau, 2015 ; Perrat et al., 2017 ; Zocher et al., 2022).

- La première étude à ce sujet s'est intéressée à deux espèces de poissons (*Tilapia mossambica* ; *Gambusia affinis*), vivants dans une zone humide alimentée par des rejets de STEU (Barber et al., 2006). L'ensemble des REEs ont été analysées dans les eaux, dans le corps entier de *G. affinis* et dans les muscles et les foies de *T. mossambica*. Seuls les foies ont montré des concentrations supérieures aux limites de détection. Cependant, l'anomalie positive en Gd, présente dans les eaux ($Gd/Gd^* > 20$), n'est pas retrouvée dans les foies de *T. mossambica*. Les auteurs supposent alors une faible part de transfert par voie directe et donc une faible entrée de Gd_{anth} dans l'organisme.
- Une étude récente a analysé en REEs des lentilles d'eau prélevées dans plusieurs plans d'eaux contaminés en Gd_{anth} (Zocher et al., 2022). Avec l'absence d'anomalie positive, le Gd_{anth} ne semble pas s'accumuler chez ces espèces, malgré le fait que ce soit des organismes connus pour leur forte bioaccumulation des REEs naturelles ($\sum REEs > 1000 \text{ ng/g}_{PS}$; Zocher et al., 2022). Ces auteurs proposent alors que le Gd_{anth} est sous forme stable de Gd-CAs, ce qui limite la bioaccumulation chez ces plantes.
- En laboratoire, deux études se sont intéressées à la biodisponibilité des Gd-CAs chez les macrophytes (Braun et al., 2018 ; Lingott et al., 2016). Braun et al. (2018) ont observé une absorption des Gd-CAs (Gd-DTPA-BMA ; Gd-DOTA), jusqu'à atteindre un équilibre, chez deux macrophytes (*Lemna gibba* ; *Ceratophyllum demersum*). Une très faible bioaccumulation a été observée (i.e. 8j d'exposition ; $256 \mu\text{g}_{Gd-CAs}/L$), avec des facteurs de bioconcentrations (BCF ; [organisme] / [eau]) inférieurs ou égaux à 1. Lingott et al. (2016) ont observé des résultats similaires chez *Lemna minor* et *Zygnema sp.*, exposées à deux Gd-CAs (Gd-DTPA ; Gd-DTPA-

BMA). Ces auteurs ont pu établir qu'un équilibre rapide est atteint entre processus d'absorption et d'élimination.

- Des expérimentations d'exposition sur le crustacé *Daphnia magna* ont également été réalisées par [Lingott et al. \(2016\)](#) et ont montré : i) une accumulation de Gd dans la tête et les intestins, par voie directe ; et ii) une forte accumulation de Gd, uniquement dans les intestins, par voie trophique. Les auteurs supposent alors une entrée préférentielle des Gd-CAs par voie trophique, chez cette espèce.

Hormis ces quelques études sur les poissons ou les macrophytes, **les autres travaux se sont principalement intéressés aux mollusques bivalves**, connus comme étant de bonnes espèces bioindicatrices des REEs ([Bonnail et al., 2017](#) ; [Le Goff et al., 2019](#) ; [Merschel and Bau, 2015](#)).

- [Merschel and Bau \(2015\)](#) ont étudié le transfert du Gd_{anth} présent dans la fraction dissoute ($< 0.2 \mu m$ et $< 10 kDa$) des eaux du Rhin, vers la coquille d'un mollusque bivalve (*Corbicula fluminea*). L'absence d'anomalie en Gd suggère que le Gd_{anth} n'est pas incorporé dans la coquille des individus, à la différence de Gd_{nat} . Cette observation indiquerait que le Gd_{anth} est sous forme de Gd-CAs stables. Ces gros complexes organométalliques pourraient alors être présents dans le fluide extra-palléal mais pas biominéralisés. Récemment, une étude similaire a été réalisée sur 7 rivières d'Europe Centrale ([Zhang et al., 2023](#)), contaminées en Gd_{anth} . Ces auteurs ont également observé la non incorporation du Gd_{anth} dans les coquilles de trois espèces de bivalves (*Corbicula sp.* ; *Dreissena bugensis* ; *Dreissena polymorpha*). Ces résultats suggèrent que la discrimination du Gd_{anth} , par rapport au Gd_{nat} , peut avoir lieu durant l'assimilation des REEs par l'organisme (i.e. sélectivité des REEs selon leur spéciation), ou durant la biominéralisation. Cependant, aucune de ces deux études n'a analysé les corps mous de ces bivalves.
- [Perrat et al. \(2017\)](#) ont étudié deux espèces de mollusques bivalves (*Corbicula fluminea* ; *Dreissena rostriformis bugensis*), encagées 7j et 21j, en amont et en aval de rejets de STEU (Moselle ; France). Que ce soit dans l'organisme entier ou dans les organes (i.e. branchies, glande digestive), aucune augmentation significative des concentrations en Gd_{anth} n'a été observée le long du gradient de contamination. Cependant, des augmentations significatives de concentrations en Gd total ont été observées après 21j d'encagement, par rapport au 7^{ème} jour, chez les deux espèces. L'absence de mesure d'anomalie en Gd (i.e. seul Gd a été mesuré dans l'étude) ne permet pas de déterminer s'il s'agit d'une augmentation de Gd_{nat} ou de Gd_{anth} . Ces auteurs ont également montré la biodisponibilité et la bioaccumulation du Gd-DOTA, chez ces deux espèces, lors d'expositions en laboratoire ($[Gd-DOTA] = 1$ et $10 \mu g/L$).

- Egalement en laboratoire, Hanana et al. (2017) ont pu comparer la biodisponibilité et la bioaccumulation d'un Gd-CA (Gd-DTPA-BMA) à celle du $GdCl_3$ (i.e. Gd^{3+} supposé), chez le bivalve *Dreissena polymorpha*. Après 28j d'exposition à une large gamme de concentrations ($10 < [Gd] < 1250 \mu g/L$), ces auteurs ont observé une bioaccumulation en Gd beaucoup plus faible chez les individus exposés au Gd-CA ($300 \pm 8 \text{ ng/g}_{PF}$; $1250 \mu g/L$) en comparaison aux individus exposés au $GdCl_3$ ($45\ 000 \pm 24\ 000 \text{ ng/g}_{PF}$; $1250 \mu g/L$). Néanmoins, une augmentation significative des concentrations en Gd est observée dans le corps mou des individus, dès le traitement à $50 \mu g/L$ de Gd-CA ($130 \pm 8 \text{ ng/g}_{PF}$).

Il reste important de noter que ces concentrations d'exposition sont très élevées en comparaison à des concentrations environnementales en Gd_{anth} (cf. Chapitre 3 ; partie II). Ce dernier point peut expliquer l'absence d'études *in situ* révélant une bioaccumulation de Gd_{anth} . Ces deux dernières études (Hanana et al., 2017 ; Perrat et al., 2017) mettent également en lumière que les expositions des mollusques bivalves, à différents types et différentes concentrations de Gd-CAs, aboutissent à des BCF supérieurs à 1, supposant que les mollusques bivalves d'eau douce sont de potentielles espèces bioindicatrices de ces contaminants.

Dans ce contexte général, aucune étude *in situ* n'a pu mettre en lumière la présence d'anomalie positive en Gd chez des organismes d'eau douce. Ces travaux *in situ* s'accordent à dire que le Gd_{anth} présent dans le milieu naturel est toujours sous forme de Gd-CAs stables, impliquant une absence de bioaccumulation chez les organismes. Seuls les mollusques bivalves ont montré une bioaccumulation marquée de ces contaminants en laboratoire. A l'aide d'encagements *in situ*, en amont et en aval d'un rejet de STEU, l'étude présentée en suivant (Etude 3.B) a ainsi eu pour objectif de vérifier si le corps mou de *Corbicula fluminea* peut enregistrer les contaminations environnementales en Gd_{anth} et donc si *C. fluminea* peut représenter une bonne espèce bioindicatrice de ces contaminants émergents.

IV.2. Etude 3.B – *Corbicula fluminea*: A sentinel species for urban Rare Earth Element origin



Pereto, C., Coynel, A., Lerat-Hardy, A., Gourves, P.-Y., Schäfer, J., Baudrimont, M., 2020. *Corbicula fluminea*: A sentinel species for urban Rare Earth Element origin. *Science of The Total Environment* 732, 138552. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138552>

IV.2.1. Résumé

Cette **Etude 3.B** intitulée ***Corbicula fluminea* : A sentinel species for urban Rare Earth Element origin** a été publiée en Mai 2020, dans le journal *Science of the Total Environment*. Cette étude, effectuée lors de mon stage de Master 2, s'intégrait au sein du projet REGARD (2015 – 2019). Le résumé qui suit a pour objectif de présenter de façon synthétique le contenu de cette étude. Les figures et tables supplémentaires de cette étude sont disponibles dans l'[Annexe 5](#).

Contexte

L'engagement d'espèces bioindicatrices, à des stations stratégiques, est une méthode pertinente et éprouvée pour le suivi des contaminants (e.g. [Andrès et al., 1999](#) ; [Arini et al., 2014a](#) ; [Marie et al., 2006](#)). Parmi ces espèces, le bivalve filtreur *Corbicula fluminea* est particulièrement utilisé du fait des connaissances disponibles sur sa physiologie et ses réponses aux perturbations (e.g. [Achard-Joris et al., 2006](#) ; [Arini et al., 2014b](#) ; [Bertucci et al., 2018](#)). L'objectif général de cette étude était de définir si *C. fluminea* est une bonne espèce bioindicatrice des REEs dans un contexte urbain (i.e. rejets de STEU). Pour cela, cette étude visait à : quantifier les REEs et caractériser leurs fractionnements, dans la fraction abiotique de la colonne d'eau ; et définir la biodisponibilité et la bioaccumulation des REEs, naturels et anthropique, chez *C. fluminea* engagée *in situ*.

Matériels & Méthodes

D'un bassin de 330 km², la Jalle est une rivière urbaine de 32km de long, drainant une partie de la population (110 000 hab.) de Bordeaux Métropole. Deux stations ont été sélectionnées sur sa partie aval : le site Thil servant de référence non contaminée ; et le site WWTP Downstream, situé à l'aval des rejets d'une STEU majeure (85 000 eq. hab.). Les individus de *C. fluminea*, issus d'une population naturelle prélevée sur l'Isle (affluent de la Dordogne), ont été acclimatés deux semaines en laboratoire et engagés aux deux stations de la Jalle (15 individus / station) pendant trois mois (Mars – Juin 2016). Suite aux engagements, les corps mous de 5 individus par site ont été prélevés, lyophilisés et digérés à l'acide (i.e. HNO₃ / HCl). Trois campagnes d'échantillonnage des eaux de la Jalle ont été réalisées sur

cette période (i.e. Mars, Avril et Juin), lors de conditions hydriques contrastées (i.e. fin de crue, débits normaux et étiage, respectivement). Les fractions dissoutes ($< 0.2 \mu\text{m}$) et totales (non-filtrée), ont été analysées en REEs. La différence des deux fractions permet une estimation de la fraction particulaire. Le rejet de la STEU a été échantillonné pour la fraction dissoute lors de campagnes complémentaires. Les concentrations en REEs ont été déterminées pour tous les échantillons par analyse directe, à l'aide d'un TQ-ICP-MS limitant les interférences sur les REEs (Lerat-Hardy et al., 2019). Les spectres en REEs ont été obtenus par normalisation à l'European Shale (EUS ; Bau et al., 2018). Les anomalies en REEs ont été calculées à l'aide de régression polynomiale.

Résultats & Discussion

Dans les eaux de la Jalle, les concentrations en REEs diminuent au cours du temps, avec des concentrations plus fortes en période de crue qu'en période d'étiage. Ainsi, de fortes corrélations positives et significatives sont observées entre les concentrations en REEs et les débits de la Jalle. Ces variations temporelles de concentrations peuvent s'expliquer par les caractéristiques pédologiques du bassin versant de la Jalle. En effet, la partie amont du bassin draine des podzols, dont le lessivage et l'érosion mécanique, en période de crue, sont connus pour transporter des concentrations élevées de REEs (Armand et al., 2015). A l'inverse, en période de faibles débits, les sols carbonatés (i.e. faiblement concentrés en REEs) situés en zone aval contribuent aux apports en rivière, via les échanges avec la nappe alluviale. Il est alors important de considérer cette variabilité temporelle pour comparer les résultats entre les fractions abiotiques et *C. fluminea*. Durant les 3 mois d'encagement des bivalves, 11% des jours étaient associés aux forts débits journaliers ($Q_d > 2.5 \text{ m}^3/\text{s}$) ; 49% aux débits intermédiaires ($1.5 < Q_d < 2.5 \text{ m}^3/\text{s}$) ; et 40% aux faibles débits ($Q_d < 1.5 \text{ m}^3/\text{s}$). Ces pourcentages ont été associés aux concentrations en REEs des campagnes (i.e. Mars = 11%, Avril = 49%, Juin = 40%) afin d'obtenir des concentrations moyennes pondérées aux débits pour chaque fraction.

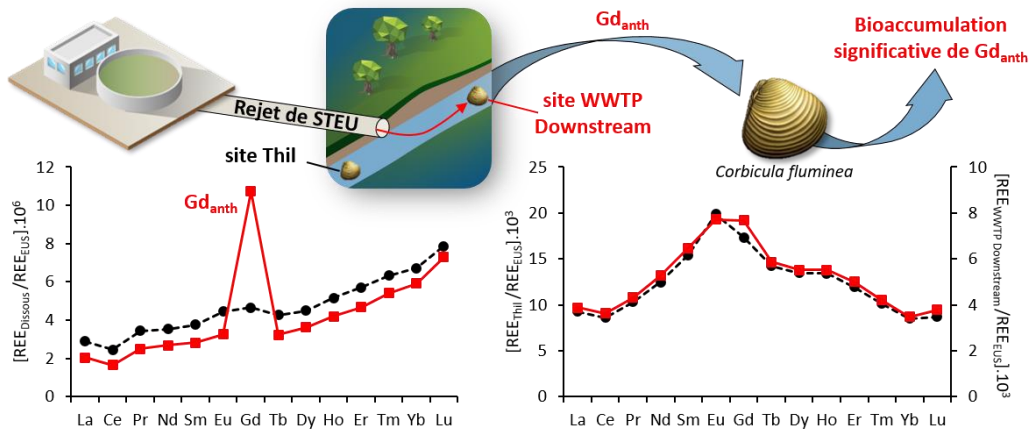
Les spectres normalisés à l'EUS, obtenus dans la fraction dissoute, sont typiques des eaux de rivière avec des spectres croissants des LREEs vers les HREEs, marqués de légères anomalies négatives en Ce et positives en Eu (e.g. Elderfield et al., 1990 ; Lawrence et al., 2006). Les spectres obtenus pour la fraction particulaire sont également classiques, très légèrement enrichis en MREEs et sans anomalie (Sholkovitz, 1995). Concernant les bivalves, les spectres sont largement enrichis en MREEs et similaires à la littérature sur les mollusques bivalves benthiques (e.g. Akagi and Edanami, 2017 ; Santos et al., 2023). Les facteurs de bioconcentration (i.e. $[C. fluminea] / [\text{Totale}]$) et les coefficients de distributions (D_{REE}) avec la fraction dissoute (i.e. $[C. fluminea] / [\text{Dissoute}]$) et particulaire (i.e. $[C. fluminea] / [\text{Particulaire}]$), permettent alors d'étudier la biodisponibilité des REEs naturelles. Les BCF ainsi obtenus permettent de proposer l'ordre de biodisponibilité suivant : MREEs > LREEs > HREEs. Cet ordre de biodisponibilité des REEs peut être étudié au travers des contributions séparées des

fractions dissoute et particulaire (D_{REE}). Ainsi, il est possible de constater que les MREEs et les LREEs sont principalement biodisponibles depuis la fraction dissoute alors que les HREEs semblent majoritairement provenir de la fraction particulaire. De plus, la fraction particulaire semble être une source majeure de REEs chez cette espèce vivant à l'interface eau – sédiment.

Enfin, la fraction dissoute des eaux de rejet de la STEU montre une forte anomalie positive en Gd et une concentration en Gd_{anth} de 324 ± 126 ng/L ($n=5$). Cette anomalie positive se retrouve à la station WWTP Downstream, dans les fractions dissoutes et totales, lors des périodes de débits faibles (12.7 et 16.3 ng/L, respectivement) et intermédiaires (86.6 et 86.9 ng/L, respectivement). L'étude du partitionnement permet d'observer que le Gd_{anth} est quasi-exclusivement présent dans la fraction dissoute, confirmant la source médicale du Gd, sous forme de Gd-CAs stables et dissous. Chez *C. fluminea*, l'anomalie positive en Gd est absente des individus de Thil et très faiblement marquée chez les individus encagés au site WWTP Downstream. Cependant, à l'aide d'une normalisation des individus du site WWTP Downstream par ceux du site Thil, il est possible de mettre en évidence un décrochage net du Gd, traduisant la présence de Gd_{anth} chez les individus. Ainsi, la part de Gd_{anth} présente chez *C. fluminea* à l'aval de la STEU (8.7% de Gd_{anth}) est significativement supérieure à la part présente chez les individus au site Thil (1.4% de Gd_{anth} ; Kruskal test ; p -value < 0.05). Les BCF obtenus pour le Gd_{anth} (BCF = 83), en comparaison au Gd_{nat} (BCF = 1120), permettent de démontrer que les Gd-CAs sont bien biodisponibles et bioaccumulés par *C. fluminea* mais que la biodisponibilité de ces composés est largement inférieure à celle du Gd naturellement présent en rivière (Weltje et al., 2002). Dans les coquilles de la même espèce, Merschel and Bau (2015) avaient pu montrer l'absence d'anomalie positive en Gd, laissant supposer soit, que les Gd-CAs ne sont pas biodisponibles chez *C. fluminea* ; soit que ces composés ne sont pas biominéralisés vers la coquille. Avec les résultats de notre étude, il semblerait que la seconde hypothèse soit plus vraisemblable.

En conclusion, cette étude est la première à mettre en évidence la biodisponibilité et la bioaccumulation *in situ* des Gd-CAs chez des organismes d'eau douce. **En apportant les premières informations sur la biodisponibilité des REEs naturelles et anthropiques chez cette espèce, ces travaux originaux ont permis de montrer que *Corbicula fluminea* était une bonne espèce bioindicatrice des concentrations environnementales en REEs et des contaminations en Gd_{anth} .**

Résumé graphique de l'étude



IV.2.2. Introduction

Continental waters are subject to considerable anthropogenic pressure, particularly with the release of many contaminants of anthropogenic origin (e.g. agricultural, industrial, urban), such as trace metals (e.g. cadmium, zinc, lead), seriously modifying the natural geochemical cycles of metals (e.g. Meybeck et al., 2007; Nriagu, 1988; Reza and Singh, 2010; Viers et al., 2009) and impacting the ecosystems (e.g. Bocchetti et al., 2008; Lanceleur et al., 2011; Rainbow, 2007; Rashed, 2001). The increase in the global population, and in the ongoing growth of urban centers, is leading to an intensification in urban wastewaters release (e.g. effluents of domestic, industrial and hospital wastewater, rainwater runoff) into hydrosystems (e.g. Deycard et al., 2014; Eriksson et al., 2007; Feng et al., 2004; Gundacker, 2000). At the same time, over the last 20 years, the development of new technologies, associated with a desire to reduce the consumption of fossil resources, has led to the demand, use and release of new metallic elements, considered as emerging contaminants, including the Rare Earth Elements (REEs) which are used in many modern technologies (e.g. green energy, automobiles, healthcare, agriculture). This group of elements includes the whole lanthanide series (15 elements), as well as scandium and yttrium. Lanthanide series are commonly divided into three groups following their atomic weight (e.g. Bru et al., 2015; Kogel et al., 2006): i) the light REEs (LREEs – La, Ce, Pr and Nd); ii) the medium REEs (MREEs – Sm, Eu and Gd); and iii) the heavy REEs (HREEs – Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu). Several studies reported the geochemical characterization of waters and sediments in REEs (e.g. Delgado et al., 2012; Elbaz-Poulichet et al., 2002; Gwenzi et al., 2018; Ma et al., 2019). Some of the REEs are relatively well documented (e.g. lanthanum, cerium, samarium, gadolinium) due to their increased presence in aquatic systems subject to anthropogenic pressure (e.g. Klaver et al., 2014; Kulaksız and Bau, 2013; Lerat-Hardy et al., 2019; Qing and Feng, 2016). However, for the most part, the sources of these emerging elements are still poorly

defined. Similarly, current knowledge of the ecotoxicological effects of REEs remains fragmentary (e.g. Freitas et al., 2019; Hanana et al., 2017; Lortholarie et al., 2020; Parant et al., 2019). Recent work described the impacts of REEs on aquatic ecosystems, focusing particularly on their bioavailability and effects at different trophic organization levels, both in laboratory experiments (e.g. Blinova et al., 2018; Fuma et al., 2001; González et al., 2015; Weltje et al., 2002) and directly in natural habitat (e.g. Li et al., 2016; Mayfield and Fairbrother, 2015; Romero-Freire et al., 2018). For example, Weltje et al. (2002) studied the distribution of REEs in several compartments (e.g. aquatic plants, mollusks, sediments, waters) and were able to show, for the plant *Potamogeton pectinatus*, that the interstitial water in sediments is a major source of REEs accumulation. These authors also observed that REEs partition between the soft tissue and the shells of mollusks (*Potamopyrgus antipodarum*, *Lymnaea stagnalis*, *Radix ovata*, *Physella acuta*, *Planorbis planorbis*, *Planorbis corneus*, *Corbicula fluminea* and *Dreissena polymorpha*). Despite the increase in REEs concentrations observed in aquatic systems subject to urban pressure, very few studies have used the technique of transplanting species in order to monitor such contaminations (Perrat et al., 2017). The species transplantation monitoring that has been carried out has mainly been used to monitor both short- and long-term changes in contamination by classic, “regulated” metals in aquatic systems (e.g. Besse et al., 2013; Cazenave et al., 2014; Gold et al., 2002; Reynders et al., 2008). Among the bioindicator sentinel species exposed in cages *in situ*, filter-feeding bivalves, and in particular the Asian clam *Corbicula fluminea*, are regularly used (e.g. Andrès et al., 1999; Arini et al., 2014b; Gunther et al., 1999; Marie et al., 2006; Peltier et al., 2009; Roméo et al., 2003). This sentinel species is widely used because both its physiology and its responses to disruption are well known (e.g. Achard-Joris et al., 2006; Arini et al., 2014a; Baudrimont et al., 2003, 1997; Ren et al., 2013; Sousa et al., 2008). Furthermore, its transcriptome has been entirely sequenced, thus favoring environmental studies using this biological model (Bertucci et al., 2018).

Compared to heavy metals, current knowledge is weak concerning the environmental impact of anthropogenic REEs. Therefore, it is urgent to extensively investigate their risk to environment by studying the levels and patterns of REEs in geochemical and biological compartments. In this context, the objectives of this study are to: i) characterize REE concentrations and anomalies in the water of an urban river submitted to intense anthropogenic pressure, ii) determine how natural and anthropogenic REEs are partitioned in the water, iii) monitor the bioaccumulation of natural REEs in *Corbicula fluminea* and iv) evaluate the bioavailability of anthropogenic REEs in *Corbicula fluminea*. The final objective is to better understand the mechanisms of REEs uptake by this species as a function of the REEs partitioning between the dissolved and the particulate phases and to verify whether it is possible to use this biological model as a sentinel species for REEs contamination of

urban origin. Therefore, this study aims to proposed *in situ* biological and geochemical data for future risk assessment of anthropogenic REEs in urban areas.

IV.2.1. Materials & Methods

IV.2.1.1. Presentation of the study site and experimental setup

The study focuses on one type of urban waste, the effluents from wastewater treatment plants (WWTP), which contributes significantly to the contamination of aquatic systems by combining different sources (e.g. domestic, industrial and hospital wastewater). The study site is the Jalle River, an urban freshwater stream that drains Bordeaux Metropole, France's seventh biggest urban agglomeration, which is currently undergoing rapid expansion. The Jalle River is a tributary of the Garonne River which, further downstream, becomes the Gironde Estuary after its confluence with the Dordogne River. The Jalle River is 32 km long and drains a watershed of 330 km² with an annual average discharge of 1.80 m³.s⁻¹. Water discharges data and physicochemical analyses were provided by Lyre laboratory of Suez. The watershed of the Jalle River covers seven municipalities with 110,000 inhabitants. The principal land-uses in the watershed are market gardening, cattle-rearing and forestry in an area that is mainly covered by forest upstream and very urbanized elsewhere. Downstream, the river receives the effluents from a major wastewater treatment plant with a treatment capacity of 85,000 population equivalents and an average discharge of 0.19 m³.s⁻¹ during the study period. The ecological state of the water body was classified as "medium" in 2016 based on the European Water Framework Directive criteria.

For this study, two sites were monitored on the Jalle River (**Figure 1**). The Thil site, upstream of the WWTP effluents, acted as a control site for the water quality and for *in situ* bioaccumulation in bivalves. The WWTP Downstream site, located downstream of the WWTP effluents, made it possible to determine the impacts of the WWTP on the geochemical quality of the water and on REEs accumulation in *Corbicula fluminea*. The Jalle River separates into two distinct arms between the Thil and WWTP Downstream sites. The latter, as well as the WWTP effluents, are located on the southern arm of the Jalle River (**Figure 1**). The water coming directly from the WWTP effluents was also monitored during this study. The population of *Corbicula fluminea* used during this study came from the Isle River and were taken from the experimental station of INRAE at Saint-Seurin-sur-l'Isle, before a period of two weeks acclimation in the laboratory (**Bertucci et al., 2018**). During acclimation, bivalves were maintained in open circuit tanks and feed with microalgae (*Scenedesmus* sp.). Bivalves (*Corbicula fluminea*) were installed in cages (for more details see **Bertucci et al., 2018**), on the riverbed, for three months upstream and downstream of the WWTP effluent, in parallel with monitoring of geochemical water quality. During the 85 days of caging, no mortality was observed at the Thil site and 6% of mortality was observed at the WWTP Downstream site.

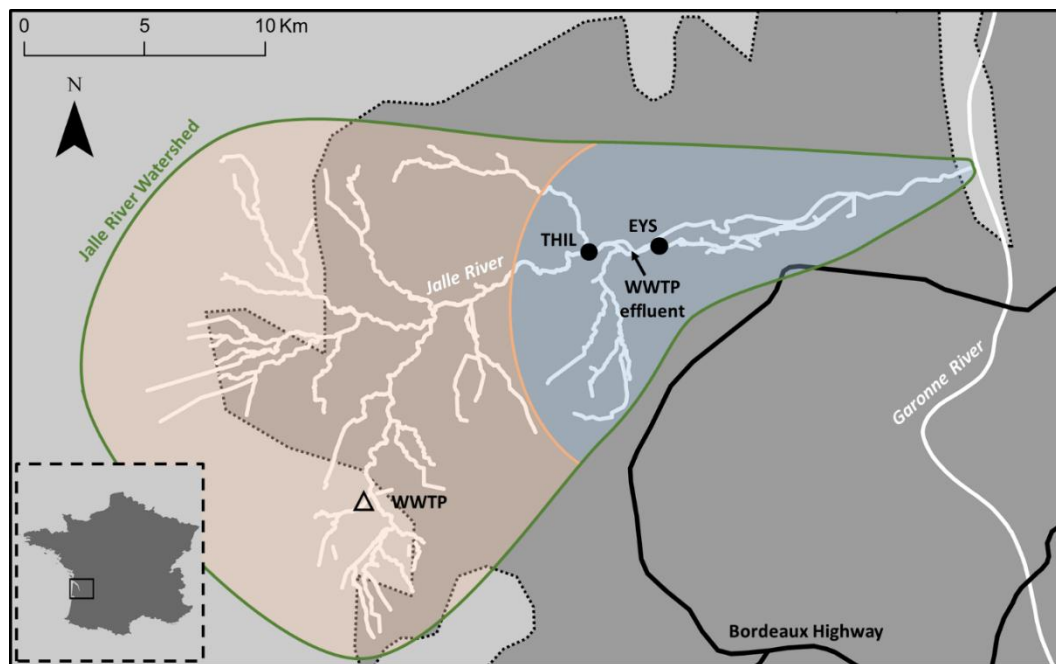


Figure 1: Location of sampling sites (black circles) in the Jalle River watershed (green outline). The colored background corresponds to distinct pedologies (orange – podzols; blue – calcareous soils). Characterized WWTP effluent (black arrow) and uncharacterized WWTP effluent (empty triangle). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article)

IV.2.1.2. Sampling, treatment and analysis

Monitoring took place over a three-month period between March and June 2016. Water samples were taken on three contrasting hydrologic conditions: i) at the end of a period of high water in March, ii) during intermediate water discharges in April and iii) at the beginning of a period of low water in June. Water from the WWTP effluents was sampled during complementary campaigns between July 2016 and January 2018 ($n = 5$). At each sampling time and at each site, samples were divided in two fractions (500 mL per fraction). A filtered dissolved phase (Sartorius-Minisart®, porosity $<0.2 \mu\text{m}$), acidified using ultra-pure HNO_3 (J.T. Baker®, 15 M) and an unfiltered total phase treated with ultra-pure HNO_3 (J.T. Baker®, 15 M), ultra-pure HCl (J.T. Baker®, 11 M) and H_2O_2 (J.T. Baker®, 30–32%). Samples of water from the WWTP effluents were filtered and prepared only for the dissolved phase, using the same protocol as for the water samples from the Jalle River. All the samples were stored in polypropylene bottles previously decontaminated using HNO_3 (Lerat-Hardy et al., 2019) and kept in the dark at 4°C pending analysis.

Before the in-situ transplantation of *Corbicula fluminea* into the monitored sites, a batch of five organisms from the population at Saint-Seurin-sur-l'Isle was separated and conserved in order to obtain the initial condition index (CI) of the population (Eq. 1). This index, expressed as a percentage, is the ratio between the dry weight of the whole organism (DW_{wo}) and the dry weight of the shell (DW_{shell}). Previous study of Arini et al. (2014a) used CI to provide information about the state of health

of the individuals. The bivalves were then placed in cages *in situ* at each site (Thil and WWTP Downstream) in batches of 15 individuals for the 85 days of the study (March to June). After the monitoring period, all the individuals were then recovered and stored in the laboratory at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ before being treated and analyzed. The soft tissues of five individuals from each site were freeze-dried, weighed and then digested with Aqua Regia (1.4 mL ultra-pure HNO_3 ; J.T. Baker®, 15 M; and 2 mL ultra-pure HCl; J.T. Baker®, 11 M) for 3 h at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ on a hot plate (Mikolaczyk et al., 2016).

$$\text{CI (\%)} = \frac{\text{DW}_{\text{wo}}}{\text{DW}_{\text{Shell}}} \times 100 \quad (1)$$

Table 1: Quality control using the certified reference material SLRS-6 (n = 72; mean \pm SD; Yeghicheyan et al., 2019).

SLRS-6 (ng.L ⁻¹)	Certified values	Measured values
La	248 \pm 12.1	235 \pm 19.0
Ce	292 \pm 15.1	281 \pm 22.5
Pr	59.1 \pm 1.9	58.6 \pm 4.96
Nd	227 \pm 9.4	221 \pm 12.7
Sm	39.5 \pm 1.7	38.4 \pm 2.31
Eu	7.26 \pm 0.35	6.23 \pm 0.71
Gd	31.6 \pm 2.5	28.1 \pm 1.72
Tb	4.07 \pm 0.27	3.46 \pm 0.25
Dy	21.9 \pm 1.1	19.5 \pm 1.39
Ho	4.3 \pm 0.3	3.93 \pm 0.39
Er	12.4 \pm 0.7	11.0 \pm 0.76
Tm	1.79 \pm 0.18	1.56 \pm 0.17
Yb	11.2 \pm 0.7	10.2 \pm 1.04
Lu	1.91 \pm 0.23	1.59 \pm 0.28

REE concentrations were determined for all the biological and inorganic samples using a direct method (5 mL per sample) with a Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Thermo Scientific® iCAP TQ – ICP-MS). The TQ-O₂ analytical method was used in order to eliminate some of the interference and single-element solutions were analyzed with the samples in order to calculate and correct interferences that had not been eliminated (Lerat-Hardy et al., 2019). The method used to calculate interferences is identical to that described by Lerat-Hardy et al. (2019) and the detection limits for the analyzed samples ranged between 0.05 ng.L⁻¹ for Tb and 1.23 ng.L⁻¹ for Ce (Supplementary data). In the WWTP effluent samples, the correction percentages obtained for Eu were too high for reliable correction and, thus no Eu concentrations are shown for these samples. In order to assess the accuracy and precision of the measurements, a certified reference water was analyzed (SLRS-6; Table 1; Yeghicheyan et al., 2019). Yeghicheyan et al. (2019) characterized REE concentrations in SLRS-6 by an interlaboratory comparison (n = 9) and

authors considered their values as robust concentrations (120 to 135 analyses per element) for a routinely use in laboratories. Results showed mean recoveries of 91% with mean precision <9% (RSD) for all REEs ([Supplementary data](#)). In the Jalle River waters and the WWTP effluent samples, the Sm concentrations are estimated and obtained with a polynomial regression method.

IV.2.1.3. Data treatment

Correlation coefficients (r) were calculated to estimate the relation between: i) water discharges and REE concentrations of the dissolved, total and particulate phases; and ii) both groups of *Corbicula fluminea* exposed at the Thil and the WWTP Downstream sites. Correlation coefficients were calculated with Excel®. According to Taylor (1990), "high" correlations were considered for $r > 0.68$ and "very high" correlations for $r > 0.90$. The significance of the correlations was statistically tested within R® ($\alpha = 0.05$).

Two major mathematical methods exist for the calculation of REE anomalies from the REE patterns. The first is a linear method with the interpolation of the anomaly from the shale-normalized neighboring REEs (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 2002; Hatje et al., 2016; Klaver et al., 2014). The second method is a logarithmic modeling when Ce shows high negative anomaly in normalized patterns (e.g. Kulaksız and Bau, 2013, 2011a; Merschel et al., 2015). In this study, preference was given to a polynomial regression method (Eqs. (2), (3)) in order to have a unique method of anomaly calculations for biological and geochemical samples. Models were performed using Excel® and coefficients of determination (R^2) were calculated to determine the reliability of models for each sample. We considered that R^2 values higher than 0.90 obtained between calculated and measured concentrations have high reliability.

$$[REEi] = REEi_{norm} \times EUS_{REEi} \quad (2)$$

$$REEi_{norm} = C_n \times P^{n_{REEi}} + C_{n-1} \times P^{n-1_{REEi}} + \dots + C_1 \times P_{REEi} + C_0 \quad (3)$$

In Eq. (2): $REEi$ is the chosen REE; $[REEi]$ is the calculated concentration of $REEi$; EUS_{REEi} is the corresponding concentration of $REEi$ in the EUS reference material (Bau et al., 2018); $REEi_{norm}$ is the EUS-normalized concentration of $REEi$. In Eq. (3): n is the degree of each polynomial; C_n is the constant of each polynomial; C_0 is the y-intercept; P_{REEi} is the position of $REEi$ in the lanthanide series (ex. $P_{Gd} = 7$). These calculations provided the natural concentrations of REEs and, by difference with the measured concentrations, the anthropogenic concentrations.

Statistical comparisons were performed on: i) condition index between the reference and the Jalle River organisms; and ii) bioaccumulated REE concentrations in *Corbicula fluminea* between both

caging stations in the Jalle River. Non-parametric tests (Kruskal-Wallis) were used with an alpha risk of 5% within R®.

IV.2.2. Results

IV.2.2.1. Change in water discharges and physical chemistry of the water

In 2016, the water discharges of the Jalle River varied between 0.45 and 51 m³.s⁻¹ at the Thil site and between 0.37 and 44 m³.s⁻¹ at WWTP Downstream site. During the caging campaign from March to June, the measured water discharges varied by a factor of 9, from 0.71 to 6.46 m³.s⁻¹ at the Thil site and from 0.66 to 5.78 m³.s⁻¹ at the WWTP Downstream site (**Figure 1**). The beginning of this period was marked by somewhat high discharge at the end of a flood episode, whereas the end of the monitoring period was representative of low discharge conditions. From the daily water discharges (Q_d) covering the 85 days of caging, we established that 11% of the study period could be associated with flood and/or high flow conditions ($Q_d > 2.5 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), 49% with average flow rates ($2.5 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1} > Q_d > 1.5 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) and 40% with low discharge ($Q_d < 1.5 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). The physicochemical parameters from the two sites were monitored between July 2013 and September 2018 during complementary campaigns ($n = 12$). Significant increases were observed in several parameters between Thil and WWTP Downstream including: BOD₅ (2.3–7.6 mg_{O₂}.L⁻¹), Chemical Oxygen Demand (COD; 16.8–33.3 mg_{O₂}.L⁻¹), Dissolved Organic Carbon (DOC; 4.9–7.3 mg.L⁻¹), NO₃ (4.5–18.1 mg.L⁻¹), NH₄⁺ (0.3–1.4 mg.L⁻¹) and NO₂ (0.1–1.8 mg.L⁻¹).

IV.2.2.1. REE concentrations in surface waters

The REE concentrations obtained for the dissolved and total fractions are summarized in **Table 2**. The difference between the total and dissolved fractions provides an indirect estimate of the particulate fraction, also shown in **Table 2**. The REE concentrations include several noteworthy results: First, the concentrations obtained at Thil are mainly higher than those obtained at WWTP Downstream on the same date, whatever the fraction. Second, the contribution of the dissolved fraction to the total fraction shows a generally increasing trend as one moves towards the heavier REEs (HREEs) from 30% for La to 60% for Lu at Thil in June 2016 and from 31% for La to nearly 99% for Lu at WWTP Downstream in April 2016 (**Table 2**). Only Ce and Yb show a slightly different pattern with the contribution of the dissolved fraction lower than the general trend for Thil during all three campaigns and for WWTP Downstream in March and April, whereas the contribution of dissolved Gd is higher at WWTP Downstream for the April and June campaigns. Third, a decrease over time occurred for both sites and for all fractions, with higher concentrations during high water discharge (March) and lower values at low discharge (June), except for Gd showing the highest dissolved and total concentrations in April at WWTP Downstream (**Table 2**).

Table 2: REE concentrations (ng.L⁻¹) and water discharges (Q; m³.s⁻¹) of the sampling sites. Estimated natural (Gd_{nat}) and anthropogenic (Gd_{anth}) concentrations of Gd (ng.L⁻¹) obtained by modeling. REE concentrations of the three sampling times and the three sampling phases (dissolved, total, particulate). Discharge-weighted concentrations (values) for each sites and phases. REE concentrations of the WWTP effluents for the dissolved phase (n = 5; mean ± SD). REE concentrations (ng.g_{DW}⁻¹) and Condition Index (CI; %) for the soft bodies of *Corbicula fluminea* transplanted in the Jalle River (n = 5; mean ± SE). Sm⁽¹⁾ = samarium concentrations (values) are obtained with polynomial regression models for Jalle River waters and WWTP effluents.

Jalle River	Date	Q	La	Ce	Pr	Nd	Sm ⁽¹⁾	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gd _{nat}	Gd _{anth}		
Dissolved	THIL	March	6.46	219.2	386.4	65.1	245.6	46.3	11.9	46.0	6.6	42.9	10.0	32.0	4.9	33.7	5.8	40.5	5.5	
		April	1.54	126.5	196.3	35.8	134.9	26.4	6.4	28.1	3.9	26.0	6.1	19.8	3.1	21.6	3.9	26.1	2.0	
		June	0.71	104.6	197.8	29.6	116.6	23.8	5.5	26.7	3.5	22.3	4.9	15.9	2.7	19.2	3.2	22.1	4.6	
		Weighted	-	127.6	217.1	36.4	139.3	27.5	6.6	29.5	4.0	26.3	6.0	19.6	3.1	21.9	3.8	26.0	3.4	
	WWTP Downstream	March	5.78	238.4	395.8	70.1	264.3	52.2	13.1	49.1	7.0	46.3	10.6	33.7	5.5	38.4	6.1	44.2	4.9	
		April	1.41	78.6	116.3	23.8	89.5	17.3	4.2	104.8	2.8	19.4	4.6	15.2	2.5	17.2	3.6	18.2	86.6	
		June	0.66	66.1	119.0	18.5	84.6	16.4	3.4	27.4	2.3	16.9	3.8	12.5	2.1	16.8	2.8	14.6	12.7	
		Weighted	-	90.5	147.0	26.6	106.1	20.6	4.8	67.9	3.0	21.2	4.9	16.1	2.7	19.3	3.5	19.6	48.4	
	Total	THIL	March	6.46	666.1	1453.5	187.6	727.2	136.3	32.1	130.2	18.0	111.8	22.7	69.0	9.8	64.8	9.9	120.6	9.7
			April	1.54	411.6	860.6	112.3	445.7	87.3	20.1	81.0	11.2	69.2	14.1	45.2	6.5	49.8	7.3	78.2	2.8
June			0.71	283.1	599.8	77.0	294.9	56.4	12.2	58.0	7.7	45.7	9.3	30.3	4.0	30.8	4.9	50.0	8.0	
Weighted			-	387.2	819.1	106.2	415.2	80.2	18.2	77.1	10.5	64.3	13.1	41.8	5.9	43.8	6.6	71.4	5.6	
WWTP Downstream		March	5.78	470.4	977.4	134.4	532.2	96.8	24.5	92.3	13.2	83.2	16.9	53.8	7.5	55.7	7.4	86.5	5.9	
		April	1.41	251.6	513.6	72.6	287.9	54.8	13.2	132.5	7.3	47.8	10.0	31.4	4.9	35.2	5.7	45.7	86.9	
		June	0.66	187.6	362.3	50.1	195.7	37.3	9.2	46.1	5.1	33.2	7.2	21.3	3.5	23.1	3.9	29.8	16.3	
		Weighted	-	249.2	502.2	70.1	276.9	52.2	12.8	93.7	7.1	45.7	9.6	29.7	4.6	32.6	5.1	43.7	50.0	
Particulate		THIL	March	6.46	446.9	1067.1	122.5	481.6	89.9	20.2	84.3	11.5	68.9	12.7	37.0	4.9	31.1	4.1	80.1	4.2
			April	1.54	285.2	664.3	76.4	310.8	60.9	13.8	52.9	7.3	43.2	8.0	25.4	3.5	28.2	3.5	52.1	0.8
	June		0.71	178.5	402.0	47.5	178.3	32.6	6.8	31.3	4.2	23.4	4.3	14.4	1.3	11.6	1.7	27.9	3.4	
	Weighted		-	259.6	602.1	69.7	275.9	52.7	11.6	47.6	6.5	38.0	7.0	22.2	2.7	21.9	2.8	45.4	2.2	
	WWTP Downstream	March	5.78	232.0	581.5	64.4	267.9	44.6	11.4	43.3	6.1	36.9	6.3	20.2	2.0	17.2	1.3	42.3	1.0	
		April	1.41	173.0	397.3	48.8	198.4	37.5	9.0	27.7	4.5	28.4	5.4	16.2	2.4	18.1	2.1	27.4	0.3	
		June	0.66	121.5	243.3	31.6	111.2	20.9	5.9	18.7	2.9	16.3	3.4	8.8	1.4	6.3	1.1	15.2	3.5	
		Weighted	-	158.7	355.2	43.5	170.9	31.6	8.0	25.8	4.0	24.5	4.7	13.7	2.0	13.3	1.6	24.1	1.7	
	WWTP effluent			-	7.5± 2.4	16.0± 5.1	1.9± 0.9	9.5± 4.4	8.1± 1.6	-	326± 125	0.4± 0.3	3.2± 2.3	0.9± 0.7	4.1± 3.3	0.7± 0.5	6.9± 5.3	1.2± 1.0	2.0± 1.3	324± 126
	<i>Corbicula fluminea</i>	THIL	IC (%)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Gd _{nat}	Gd _{anth}	
6.3 ± 0.4			410 ± 87	760 ± 175	109 ± 24	493 ± 96	113 ± 21	29 ± 5	110 ± 19	13± 3	79 ± 15	16 ± 3	41 ± 8	5.0 ± 1	28 ± 6	4.2 ± 0.9	109 ± 19	1.5 ± 1		
WWTP Downstream		7.0 ± 0.4	172 ± 15	320 ± 28	456 ± 4	209 ± 18	47 ± 4	11 ± 1	49 ± 4	5.5 ± 0.5	32 ± 3	6.5 ± 0.6	17 ± 1	2.1 ± 0.2	11 ± 0.8	1.8 ± 0.1	45 ± 4	4.1 ± 0.7		

In fact, the concentrations of dissolved REEs (except Gd) increase by 50% for all the elements at the Thil site and by between 55% (Yb, Lu) and 70% (La, Pr, Eu) at the WWTP Downstream site during the flood. The concentrations of dissolved REEs show significant positive correlations with water discharges for the majority of REEs ($r > 0.95$; p -value < 0.01), except Gd ($r = 0.08$). The total and particulate concentrations of REEs are also higher during flood situation (by 20% to 70%) showing significant positive correlation between the total fraction and water discharges ($r > 0.85$; p -value < 0.03 except for Gd with $r = 0.56$). For the particulate fraction, correlations with discharge ranged from $r = 0.40$ for Lu to $r = 0.79$ for Ce, Nd and Dy. Finally, the dissolved REEs fraction of the water from the WWTP effluent shows, on average, lower concentrations than those obtained in the Jalle River decreasing from 95% (La, Pr, Nd) to 65% (Yb and Lu), yet unlike Gd showing very high concentrations ($326 \pm 125 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), noticeably higher than those found in the Jalle River (**Table 2**).

The natural abundance of REEs differs depending on whether the element has an odd or even atomic number. In order to mask these variations, it is standard practice to normalize sample concentrations with those from reference geological materials. European Shale (EUS; [Bau et al., 2018](#)) was used as a normalizer in order to smooth out the natural variations in concentrations of REEs in the environment. This material was chosen as being representative of the study area. The EUS-normalized dissolved, total and particulate REEs concentrations in the Jalle River are shown in **Figure 2**. The patterns obtained for the dissolved fraction (**Figure 2A**) show an increase in the [REE]/[EUS] ratio from light REEs (LREEs) to HREEs. These patterns show a small negative anomaly in Ce for all the profiles, a light positive anomaly in Eu in periods of high water (March) and a positive anomaly in Gd at the WWTP Downstream site in April and June. The overall pattern in the total fraction (**Figure 2B**) shows a trend similar to that of the dissolved fraction with an increase from LREEs to HREEs. However, in the total fraction an increase in the [REE]/[EUS] ratio of LREEs to MREEs occurs towards a maximum for Eu, followed by a decrease between Eu and Tb, except for WWTP Downstream site on April and June and for Thil site on June. The overall REE patterns in the particulate fraction tend to show a slight increase from LREEs to medium REEs (MREEs) with a maximum for Eu, then a slight decrease from MREEs to HREEs (**Figure 2C**). A large positive Gd anomaly in the total fraction occurs at the WWTP Downstream site (April) and to a lesser extent in June. Finally, the general pattern of the dissolved concentrations in the water from the WWTP effluents (**Figure 2A**) shows a large positive Gd anomaly at any time, and was attributed to anthropogenic Gd (Gd_{anth}).

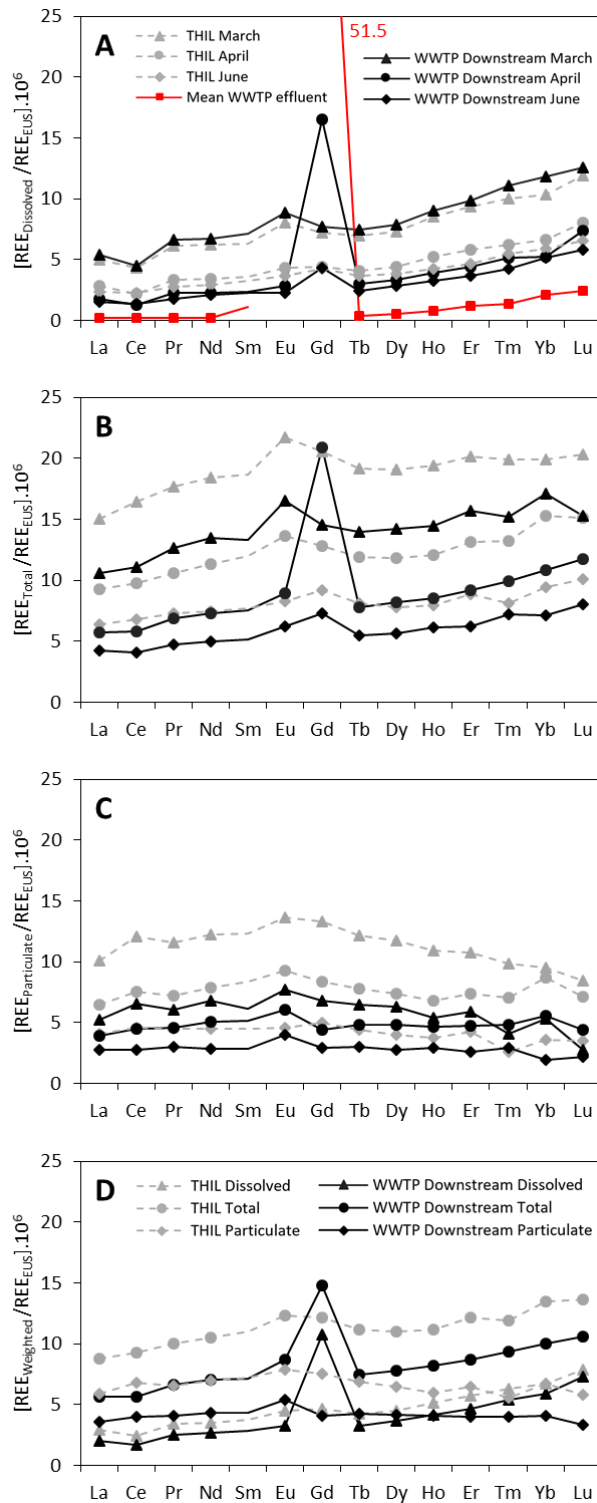


Figure 2: EUS-normalized concentration patterns at each sampling time and each sampling site for dissolved (A), total (B) and particulate phases (C). EUS-normalized patterns of discharge-weighted REE concentrations for each phases (D).

The concentrations of Gd_{anth} were calculated from the difference between the measured concentration of Gd and the calculated natural value for Gd (Gd_{nat}) obtained by modeling. The coefficients of determination obtained for the polynomial regression models of each sample (mean;

min/max) were: 0.98; 0.97/0.99 for the dissolved fraction and 0.97; 0.93/0.99 for the total fraction. The Gd_{anth} concentrations obtained for the particulate fraction were calculated from the difference between the total and dissolved fractions. The calculated Gd_{anth} concentrations show a maximum of 86.6 $ng.L^{-1}$ and 86.9 $ng.L^{-1}$ respectively for the dissolved and total fractions at WWTP Downstream (June). The mean concentrations of Gd_{anth} and Gd_{nat} as determined for the WWTP effluents are $324 \pm 126 ng.L^{-1}$ and $2.0 \pm 1.3 ng.L^{-1}$ respectively (Table 2).

A unique profile was established for each fraction and station by assuming that the REEs patterns observed in March, April and June are respectively representative of flood/high water discharges, average water discharges and low water discharge. During the caging period, we have established that 11%, 49% and 40% of the 85 days of study period are respectively associated with flood/high, average and low water discharges. These patterns (Figure 2D) could then be compared with the bioaccumulation results.

IV.2.2.2. Bioaccumulation of REEs in *Corbicula fluminea*

The individuals caged in the Jalle River show a significant increase in mean condition index ($CI \pm SE$) compared to the reference population taken from the Isle River before caging ($CI = 3.0 \pm 0.2$). The values obtained for Thil (6.3 ± 0.4) and WWTP Downstream (7.0 ± 0.4) are not significantly different (Kruskal-Wallis test), suggesting that REE concentrations (mean \pm SE) bioaccumulated by bivalves ($n = 5$) at each site are comparable between the batches of individuals caged in the Jalle River (Table 2).

The average concentrations of bioaccumulated REEs in organisms ($n = 5$) are EUS-normalized and presented as REE patterns (Figure 3A). The data show inverse V-shaped profiles with an overall increase from LREEs to MREEs and then a decrease from MREEs to HREEs. Maximum values occur for Eu, Gd and minimum values for La, Ce, Yb and Lu. The REE patterns obtained for Thil and WWTP Downstream are, proportionally, very similar, with a correlation coefficient of $r = 0.98$ between the two sites, except for Gd which does not follow the same trend, thus seeming to indicate the influence of Gd_{anth} (Figure 3A).

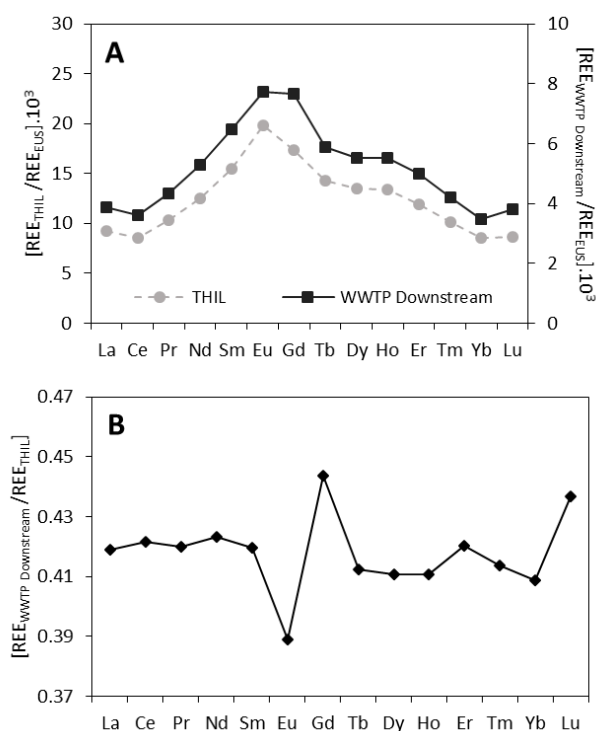


Figure 3: EUS-normalized concentration patterns for soft bodies of *Corbicula fluminea* (mean; $n = 5$) at Thil and WWTP Downstream stations (A). Mean REE patterns of WWTP Downstream organisms normalized by Thil organisms (B)

The concentrations of Gd_{anth} and Gd_{nat} (Table 2) were calculated using the same method as that described earlier. One polynomial regression model was produced per organism and the results show R^2 (mean; min/max) of: 0.88; 0.87/0.91 at Thil and 0.91; 0.87/0.94 at WWTP Downstream. The concentrations of Gd_{anth} are $1.5 \pm 1 \text{ ng.g}_{DW}^{-1}$ for Thil and $4.1 \pm 0.7 \text{ ng.g}_{DW}^{-1}$ for WWTP Downstream compared with 109 ± 19 and $45 \pm 4 \text{ ng.g}_{DW}^{-1}$ for Gd_{nat} , respectively. The REE concentrations in the individuals caged in the Jalle River are lower by ~58% between Thil and WWTP Downstream with a maximum difference of 61% for Eu and a minimum of 56% for Gd and Lu. The mean concentrations of the individuals from the WWTP Downstream site were normalized with respect to those from the Thil site (Figure 3B). This profile shows a mean ratio of 0.42, expressing the 58% reduction observed between the two batches of organisms. Moreover, three anomalies may be observed, a negative anomaly for Eu (0.39) and two positive anomalies, one for Gd (0.44) and the other for Lu (0.44; Figure 3B).

The bioconcentration factors (BCF) were calculated from the ratio between the mean concentration of bioaccumulated REEs and the mean concentration of the water discharge-weighted total fraction, for the two sites (Figure 4A). None REE show anthropogenic anomaly, except Gd, on the REEs patterns. Therefore, all REEs concentrations are considered natural, with the exception of Gd.

Because of the presence of anthropogenic Gd, the Gd natural BCFs were calculated from the previously determined concentrations of Gd_{nat} (Table 2) and the Gd overall BCFs were calculated with Gd concentrations ($Gd_{nat} + Gd_{anth}$). The profiles obtained for the natural and overall (natural + anthropogenic) BCFs are bell-shaped with an increase from LREEs to MREEs and a reduction from MREEs to HREEs. The maximum values are obtained for Eu at the Thil site (BCF = 1600) and for Gd at the WWTP Downstream site (BCF = 1020), whereas minimum values are obtained for Yb at the Thil site (BCF = 630) and at the WWTP Downstream site (BCF = 350). A reduction in the BCF of Eu is observed between Thil and WWTP Downstream sites. For the overall profiles (Figure 4A), a decrease of BCF appears for Gd at the WWTP Downstream site (BCF = 520). The distribution coefficients (D_{REE}) were also calculated between the mean bioaccumulation in *Corbicula fluminea* and the different fractions of water studied (dissolved; particulate). The following equation (Eq. (4)) was used, as previously applied by Merschel and Bau (2015) for REEs bioaccumulation in *Corbicula fluminea* shells.

$$D_{REE} = \frac{[REE]_{C.fluminea}}{[REE]_{water}} \quad (4)$$

The D_{REE} was calculated for Thil and WWTP Downstream using the mean bioaccumulation values and the average of water-discharge weighted concentrations for the dissolved and particulate fractions (Table 2). As for the BCF, all REEs concentrations are considered natural, except for Gd. Therefore, the concentrations of Gd_{nat} were used to calculate the natural dissolved Gd D_{REE} and the overall dissolved Gd D_{REE} was calculated as the sum of Gd_{nat} and Gd_{anth} (Figure 4B). These dissolved D_{REE} profiles show a slight increase from LREEs to MREEs and a strong decrease from MREEs to HREEs. A maximum is observed for Eu at the Thil ($D_{REE} = 4460$) and WWTP Downstream ($D_{REE} = 2360$) sites and a minimum for Lu with $D_{REE} = 1100$ and $D_{REE} = 520$ for Thil and WWTP Downstream, respectively. A small positive anomaly in Ce may be observed on these profiles with $D_{REE} = 3500$ for Thil and $D_{REE} = 2180$ for WWTP Downstream. For the overall (natural + anthropogenic) D_{REEs} , a small negative anomaly may be observed in Gd at the Thil site ($D_{REE} = 3730$) and a strong negative anomaly in Gd for the WWTP Downstream site ($D_{REE} = 720$). For the particulate D_{REE} , the natural and overall profiles are similar and do not show any anomaly. The particulate D_{REE} obtained have a bell-shaped profile with a maximum for MREEs (Eu, Gd) and minimum D_{REE} for LREEs and HREEs. A reduction in the D_{REE} of Eu may be observed between the Thil and WWTP Downstream sites. The maximum D_{REE} are obtained for Eu ($D_{REE} = 2530$) at the Thil site and for Gd ($D_{REE} = 1890$) at the WWTP Downstream site whereas the minima are found for Ce and Yb at both sites with $D_{REE} = 1260$, $D_{REE} = 1270$ respectively for the Thil site and $D_{REE} = 900$, $D_{REE} = 850$ for the WWTP Downstream site.

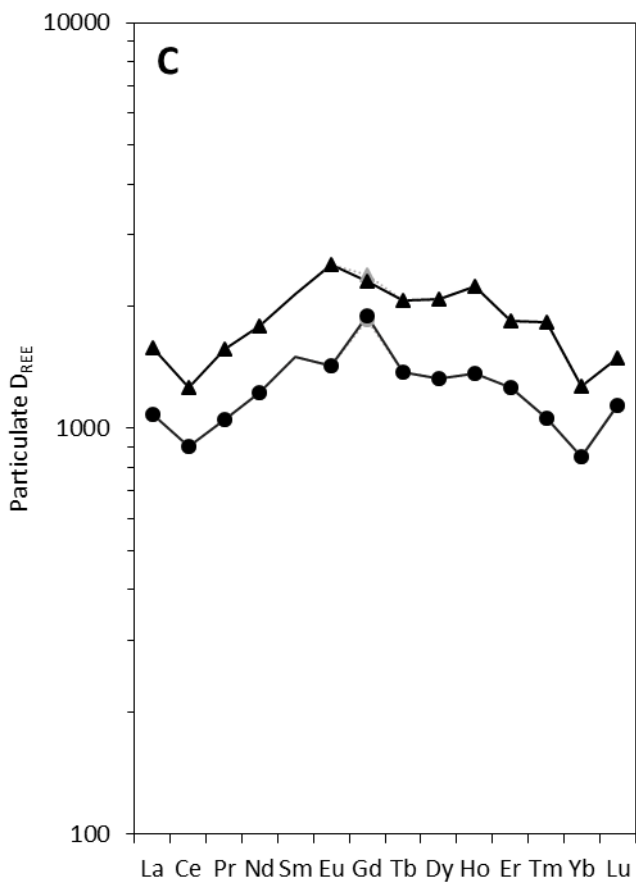
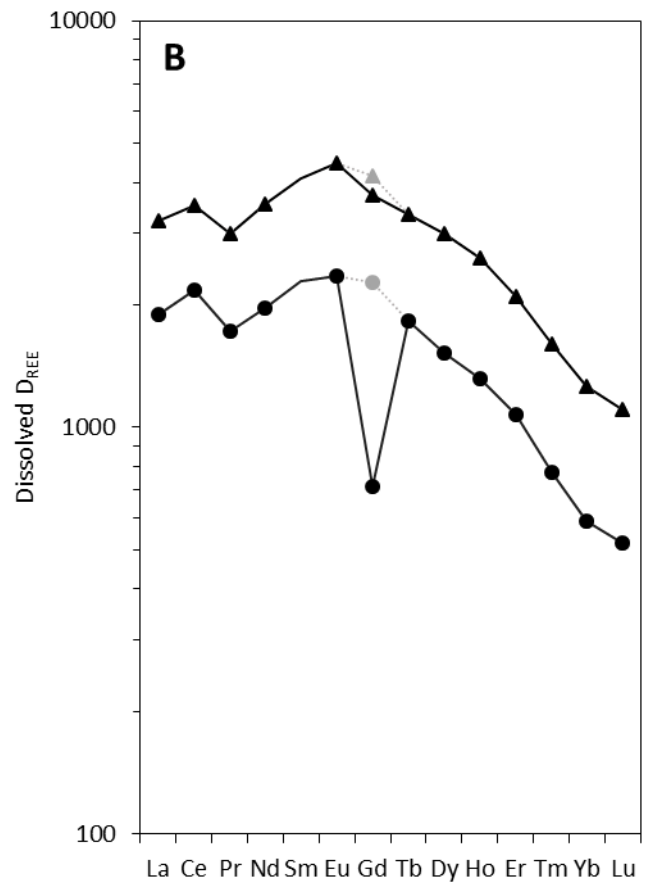
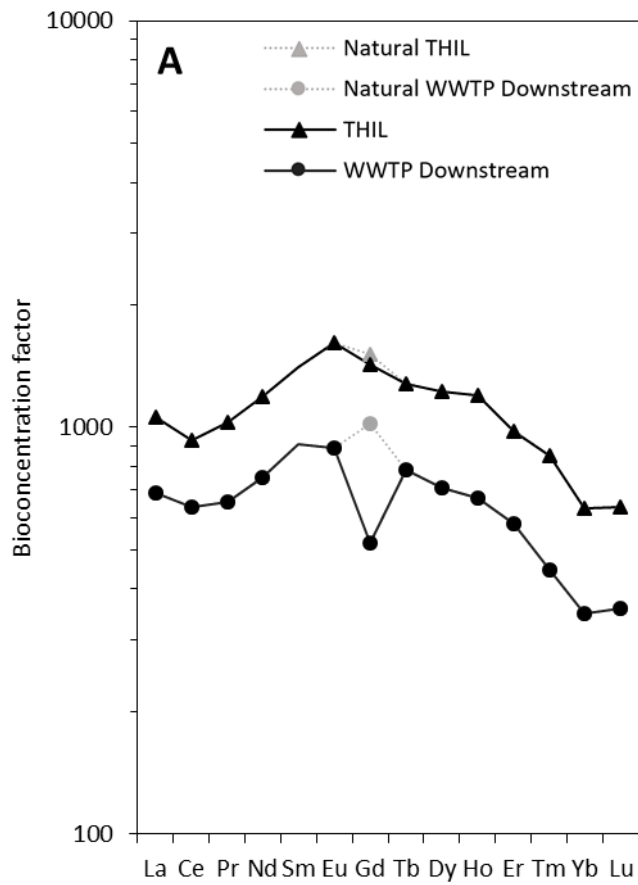


Figure 4: (A) Bioconcentration factors of natural REEs (gray curves) and overall REEs (black curves). (B) Natural dissolved D_{REE} (gray curves) and overall dissolved D_{REE} (black curves). (C) Natural particulate D_{REE} (gray curves) and overall particulate D_{REE} (black curves)

IV.2.3. Discussion

IV.2.3.1. Assessment of geochemical water quality

This study has focused on the impact of domestic wastewaters through WWTPs, considered to be one of the main pathways by which urban contaminants enter the natural environment. The patterns obtained for the three fractions (**Figure 2**) are consistent with other studies (e.g. [Akagi and Edanami, 2017](#); [Bau et al., 2018](#); [Lerat-Hardy et al., 2019](#); [Schmidt et al., 2019](#)). All the REEs, with the exception of Gd, showed their highest concentrations at high water discharges and at the Thil site, although the WWTP drains the areas hosting the main anthropogenic sources. Accordingly, high REEs values in the upstream Jalle River during periods of rainfall would be mostly of natural origin, as a result of leaching and mechanical erosion of podzols located upstream ([Migaszewski and Gałuszka, 2015](#)). At low discharge, the Jalle River receives a greater proportion of its water from the water table and/or tributaries draining the downstream part of the watershed where pedology (soils developed on clays deposited by the Garonne River during the Flandrian period) is different from that in the upstream watershed (podzol; [Gis Sol, 2011](#)). Dissolved and total REEs concentrations show significant positive correlations with water discharges and only Gd showed weak correlation. However, dissolved Gd_{nat} is strongly dependent on water discharges ($r = 0.95$) unlike Gd_{anth} ($r = -0.28$). This shift can be explained by the high Gd concentrations at the WWTP Downstream site due to high dissolved Gd concentrations entering into the hydrosystem by the WWTP effluents. This anthropogenic Gd impact its natural partitioning and cycle. Several studies have shown anomalies in Gd in rivers (e.g. [Bau and Dulski, 1996](#); [Elbaz-Poulichet et al., 2002](#); [Hatje et al., 2016](#)) because of its use as a paramagnetic contrast agent for medical magnetic resonance imaging (MRI), particularly in hospital wastewater (e.g. [Kümmerer and Helmers, 2000](#); [Künne Meyer et al., 2009](#); [Lerat-Hardy et al., 2019](#)). Gd_{anth} is thus a very good marker for this type of wastewater ([Möller et al., 2000](#)). Due to their particular chemical speciation, Gd-based contrast agents are extremely stable in their dissolved form and are thus not removed by WWTPs ([Möller et al., 2002](#)). In the Jalle River, very low Gd_{anth} concentrations at the Thil site may derive from urban wastewater treated in a small WWTP 14 km upstream (25,000 pop-eq.). However, Gd anomalies are mainly present downstream of the studied WWTP effluents and the dissolved/total ratios show that 79% of the Gd is in dissolved form at the WWTP Downstream site compared to a mean of 39% at the Thil site. Moreover, the quantification of Gd_{anth} in the sampled water fractions suggests that, on average, 97% of this Gd_{anth} is in a dissolved form at the WWTP Downstream site. All of these observations confirm the idea that dissolved Gd_{anth} is being introduced into the natural environment via the WWTP, with a relatively high contribution to dissolved Gd load during low to moderate water discharge, when dilution by other surface waters is low.

IV.2.3.2. Bioavailability of natural Rare Earth Elements

The bioavailability of natural REEs was studied by the measure of their bioaccumulation in the soft tissues of *Corbicula fluminea* in order to provide an initial approach on this model species widely used in aquatic ecotoxicology. The normalization of the bioaccumulation of individuals from the WWTP Downstream site with those from Thil (**Figure 3B**) showed a mean ratio of 0.42 indicating lower bioaccumulation by 58% for the majority of the REEs in the WWTP Downstream site, which reflected the concentrations in the water.

Given the preferential assimilation of the particulate fraction of REEs in benthic bivalves (e.g. Akagi and Edanami, 2017; Z. Wang et al., 2019) it is possible that the lower particulate REEs levels at the WWTP Downstream site explain the lower bioaccumulation observed in *Corbicula fluminea* at this site. Moreover, the minimum ratio WWTP Downstream/Thil for Eu (**Figure 3B**) could be due to different factors including: i) the presence of a lock between the two monitoring sites, thus implying potential modifications to the hydrodynamics and particles (and associated REEs) trapping; and ii) variations in physicochemical parameters due to the mixing of water from the Jalle River with that from the WWTP effluents. These factors might imply local modifications in the physicochemical parameters (e.g. dissolved organic matter, pH and temperature) and thus, modifications in the REEs speciation at the WWTP downstream site. Indeed, previous studies have shown that the speciation of Eu is particularly sensitive to such physicochemical variations in the environment (e.g. Kulaksız and Bau, 2013; Leleyter et al., 1999; Sverjensky, 1984). Therefore, the speciation of Eu may have changed between the Thil and the WWTP Downstream sites with the local modifications of physicochemical parameters rendering Eu less bioavailable for *Corbicula fluminea* at the WWTP Downstream site. However, more information is needed on the Eu concentrations in the WWTP effluents and sediment and Eu reactivity to verify or reject this hypothesis. A potential competition between Eu and another element could be considered as previously highlighted by Qing and Feng (2016) between Ce and Cd in the pacific oyster *Crassostrea gigas*.

The bioavailability of natural REEs in *Corbicula fluminea* was studied by using the calculated natural concentrations for Gd (Gd_{nat}) for BCF patterns (**Figure 4B**). These patterns also show an inverse V-shaped distribution (bell-shaped profiles) reflecting greater bioavailability of natural MREEs in *Corbicula fluminea* with a maximum for Eu and Gd, suggesting the following order of bioavailability for the total fraction of the natural REEs: MREEs > LREEs > HREEs. The order of bioavailability of natural REEs in different fractions was estimated from the distribution coefficients of the REEs (D_{REE}), i.e. the ratio between the mean bioaccumulation in *Corbicula fluminea* and the dissolved and particulate fractions (Eq. (4)). As for the BCF, the concentrations of Gd_{nat} were used to calculate the natural dissolved (**Figure 4B**) and particulate D_{REEs} (**Figure 4C**). The obtained D_{REE} profiles for the dissolved fraction (<0.2 μm) show a slight increase from LREEs to MREEs and then a strong decrease

from MREEs to HREEs with a maximum for Sm, Eu and Gd_{nat}. These patterns would appear to indicate preferential assimilation of MREEs from the dissolved fraction and enable the following order of bioavailability to be determined: MREEs > LREEs > HREEs. In contrast, dissolved D_{REE} (<0.2 μm) reported by Merschel and Bau (2015) on *Corbicula fluminea* shells from the Rhine River showed an overall decrease in dissolved D_{REE} from LREEs to HREEs with a small positive anomaly in Ce. The difference observed in terms of MREEs between the soft tissue (this study) and that of Merschel and Bau (2015) on *Corbicula fluminea* shells, may suggest that there is fractioning of the REEs between their assimilation by direct and trophic pathways and their transfer into the shell via the extra-palleal fluid. However, one cannot exclude that this observed difference results from a difference in the geochemical background as well as in the composition and/or the speciation of REEs between the two rivers. The D_{REE} calculated for the dissolved fraction also shows a small positive anomaly in Ce (similar to that reported by Merschel and Bau, 2015) reflecting preferential assimilation of dissolved Ce compared to the other LREEs (La, Pr, Nd).

Akagi and Edanami (2017) showed that the REE patterns for the soft tissue of benthic bivalves and those for suspended particulate matter and sediments had inverse V-shaped profiles, with a maximum for MREEs (Eu, Gd). The REE patterns for the soft tissue of *Corbicula fluminea* also show inverse V-shaped profiles with a maximum for Eu and Gd (Figure 3A) and the particulate fraction show slight bell-shaped REE patterns (Figure 2C). Moreover, Bonnail et al. (2017) obtained similar REE bioaccumulation patterns for the soft tissues of *Corbicula fluminea*, after exposure to contaminated sediments from Acid Mine Drainage. The particulate fraction seems to be an important fraction of REEs bioaccumulation in *Corbicula fluminea*. The profiles of natural particulate D_{REES} (Figure 4C) show a bell-shaped profile supporting maximum bioavailability for MREEs (Sm to Ho) with the following order of bioavailability: MREEs > LREEs = HREEs. The positive anomaly observed for Gd will be discussed in the following paragraph. The comparison of dissolved and particulate D_{REE} seems to indicate that LREEs and MREEs (La to Dy) are preferentially assimilated from the dissolved fraction and that HREEs (Ho to Lu) are preferentially assimilated from the particulate fraction. The results obtained for particulate D_{REE} show that the latter fraction is non-negligible in the evaluation of the bioavailability of REEs, particularly for species at the water-sediment interface (e.g. Akagi and Edanami, 2017; Mayfield and Fairbrother, 2015; Z. Wang et al., 2019) such as *Corbicula fluminea*.

IV.2.3.3. Bioavailability of anthropogenic Gd

Gadolinium shows major anomalies in the Jalle River with a possible effect on the organisms. Recent studies have investigated the toxicological impact of Gd-based contrast agents and have shown a certain number of harmful effects in humans, particularly bioaccumulation of the element in the human brain (e.g. Grobner, 2006; Kanda et al., 2015; Sanyal et al., 2011). These observations may

indicate potential bioaccumulation of Gd_{anth} in freshwater species present downstream of the WWTP outfall.

For the caged organisms in the Jalle River, an anomaly in bioaccumulation of Gd was also determined in *Corbicula fluminea* (Figure 3A and B). Calculation of the $[Gd_{anth}]/[Gd]$ ratio shows significantly higher (Kruskal-Wallis test) percentages of Gd_{anth} in organisms at the WWTP Downstream site (8.7%) than at the Thil site (1.4%), suggesting that the Gd_{anth} contained in the WWTP effluents is bioavailable to *Corbicula fluminea*. The BCFs patterns for the overall concentrations (natural + anthropogenic; Figure 4A) show a negative Gd anomaly at the WWTP Downstream site, which could indicate inhibited uptake or excretion of Gd at this site. The comparison, for this site, of the BCFs of natural (BCF = 1120) and anthropogenic (BCF = 83) Gd thus seems to indicate that Gd_{anth} is less bioavailable than Gd_{nat} . Previous laboratory studies on the bioavailability of medical-origin Gd indicated that Gd_{anth} is bioavailable to organisms under exposure concentrations much greater than environmentally relevant levels (e.g. Braun et al., 2018; Hanana et al., 2017; Lingott et al., 2016; Perrat et al., 2017). The Gd_{anth} measured at the WWTP Downstream site is mainly in dissolved form (97%), whereas particulate natural REEs seem to be a major source of assimilation of REEs in benthic bivalves such as *Corbicula fluminea*. Moreover, Lingott et al. (2016) have shown that the bioaccumulation of medical-origin Gd is due to a concentration-dependent diffusion process. These results could therefore explain the weak assimilation of Gd_{anth} in benthic species that are less dependent on the dissolved fraction of REEs. Furthermore, Perrat et al. (2017) have shown that defense mechanisms could also explain the small bioaccumulation of Gd-contrast agents observed in *Corbicula fluminea* after *in situ* exposure. The D_{REE} calculated for the dissolved Gd fraction (Figure 4B) show a strong negative Gd anomaly at the WWTP Downstream site ($D_{REE} = 720$), matching the results obtained for the BCFs, and support the idea that medical-origin Gd_{anth} , mainly present in the dissolved fraction, is less bioavailable than natural Gd. The patterns obtained for particulate D_{REE} (Figure 4C) show a positive anomaly in Gd at the WWTP Downstream site indicating preferential assimilation of this element in the particulate fraction. This anomaly is not visible in the particulate fraction of water from the Jalle River and the individuals at the Thil site do not show a positive anomaly in Gd for particulate D_{REE} .

IV.2.4. Summary and perspectives

This study has provided information about the bioavailability of natural REEs in *Corbicula fluminea* thanks to the determination of natural BCFs but also of the D_{REE} specific to the dissolved and particulate fractions. The orders of bioavailability in *Corbicula fluminea* have been determined with, for the dissolved fraction: MREEs > LREEs > HREEs and for the particulate fraction: MREEs > LREEs = HREEs. Moreover, this study highlights the importance of the particulate fraction in the

bioavailability of natural REEs in benthic bivalves such as *Corbicula fluminea*, particularly with respect to HREEs. It would therefore be interesting in future studies, to determine the associated entry pathways and whether there is fractioning of these natural REEs between the organs in order to have an overview of the distribution and management of REEs by organisms.

This study has also brought to light anomalies in Gd in the water of an urban river, both for the dissolved and total fractions. This positive anomaly in Gd was observed downstream of the WWTP effluents and the source of this anthropogenic Gd has been attributed to its use as a contrast agent for MRI. Despite the bioavailability of Gd_{anth} being lower than that of Gd_{nat} it was also observed in the soft tissue of caged *Corbicula fluminea* downstream of the WWTP effluent. The present work providing first profiles of REEs in the soft tissue of *Corbicula fluminea*, as part of biomonitoring for medical-origin Gd contaminations. *Corbicula fluminea* thus appears to be an appropriate model species for *in situ* monitoring of REE contaminations such as medical-origin Gd. The method used in this work would thus appear to be operational and it would be appropriate to check whether *Corbicula fluminea* could be used in the context of other anthropogenic REE contaminations (e.g. Ce, La). The Gd anomalies observed in caged organisms on the Jalle River highlight the overall nature of contamination by Gd_{anth}, including in small, urban rivers. Indeed, today, a very large number of hydrosystems throughout the world are concerned by anomalies in anthropogenic REEs and particularly medical-origin Gd. Moreover, current public health policies are encouraging a constant increase in the number of MRI scanners: for example, in France, they increased by a mean of 10% per year between 2003 and 2017 (Lerat-Hardy et al., 2019). In this context, the quantities of medical Gd in aquatic systems are going to increase in future years, leading to risks in ecosystems subject to urban pressure. Given that Gd_{anth} is bioavailable for bivalves and particularly those living in the water column (Akagi and Edanami, 2017), it is possible that Gd_{anth} will enter the human trophic chain via cultivated species from shellfish farms, thus presenting potential health risks and significant economic problems. It would thus appear to be necessary to consider the establishment of environmental standards for this type of contamination over the next few years.

IV.3. Contaminations chez les espèces marines

A la différence des travaux sur les organismes d'eau douce (cf. [Chapitre 3 ; partie IV](#)), certaines études ont pu mettre en évidence la présence de Gd_{anth} , d'origine médicale, chez les organismes marins (e.g. [Akagi and Edanami, 2017](#) ; [Barrat et al., 2022](#) ; [Le Goff et al., 2019](#) ; [Valdés-Vilchis et al., 2021](#) ; [Figure 4](#)). Cependant, ces études concernent exclusivement des espèces de mollusques et en grande majorité des mollusques bivalves.

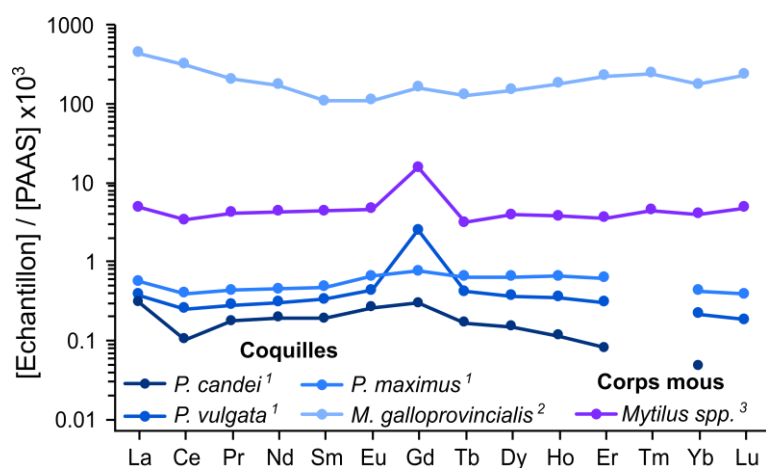


Figure 4: Spectres en REEs normalisés au PAAS (données issues de [Pourmand et al., 2012](#)) dans les coquilles (¹ [Le Goff et al., 2019](#) ; ² [Akagi and Edanami, 2017](#)) et les corps mous (³ [Castro et al., 2023](#)) de bivalves marins.

En baie de Brest, [Le Goff et al. \(2019\)](#) ont étudié les concentrations en REEs sur une collection de coquilles de *Pecten maximus*, permettant de retracer 30 années d'évolution temporelle des concentrations. Des anomalies positives en Gd ont été observées ($1.0 < Gd/Gd^* < 1.5$) et correspondent à des concentrations en Gd_{anth} entre 0 et 2.3 ng/g_{PS} ([Figure 4](#)). Les auteurs ont observé trois périodes de variations des concentrations en Gd_{anth} . La première période (1960-2005) est marquée par une constante augmentation du Gd_{anth} , attribuée à l'utilisation du Gd-DTPA (Gd-CA linéaire) qui est connu pour son instabilité en milieu marin ([Schijf and Christy, 2018](#)). La seconde période (2005-2010) est marquée par une forte diminution des concentrations en Gd_{anth} , attribuée à la forte diminution de l'usage du Gd-DTPA du fait de son risque sanitaire ([Idée et al., 2008](#) ; [Rogosnitzky and Branch, 2016](#)) et à son remplacement par des Gd-CAs plus stables. Enfin, entre 2010 et 2019, une nouvelle augmentation des concentrations est observée, plus faible que sur la première période, et probablement en lien avec l'utilisation massive des Gd-CAs macrocycliques, plus stables et potentiellement moins biodisponibles (i.e. consommation 3 fois plus importante de Gd-CAs en 2019 par rapport à 2005). Cette étude a non seulement permis de mettre en lumière la **biodisponibilité et la bioaccumulation des Gd-CAs** chez *P. maximus*, mais également les **différences de biodisponibilité des Gd-CAs** suivant leurs formulations.

Dans la baie de Tokyo, Akagi and Edanami (2017) ont notamment pu montrer la présence d'une anomalie positive en Gd dans les coquilles de *Mytilus galloprovincialis*. Des concentrations plus faibles et des spectres en REEs totalement différents des autres espèces étudiées (*Ruditapes philippinarum*, *Mercenaria stimpsoni*, *Macra veneriformis*, *Phacosoma japonicum*) ont également pu être observés chez *M. galloprovincialis* (Figure 4). Ces différences interspécifiques seraient attribuées au fait que ces individus vivaient fixés à des filets de cultures dans la colonne d'eau et donc étaient fortement influencés par les concentrations en REEs des eaux, y-compris en Gd_{anth}. A l'inverse, les autres espèces vivaient fixées près du fond et fortement influencées par les fortes concentrations en REEs du sédiment. Enfin, cette étude a pu mettre en lumière que **la composition en REEs des mollusques est influencée par la position des organismes dans le milieu et correspond à un mélange entre la phase dissoute, la phase particulaire (i.e. MES) et l'alimentation.**

Mise à part ces études, d'autres travaux au Mexique (Valdés-Vilchis et al., 2021) et en Mer du Nord (Ponnurangam et al., 2016) ont pu mettre en évidence la présence de Gd_{anth} dans les coquilles de bivalves marins (*Anadara brasiliensis* et *Mytilus edulis*, respectivement) et Le Goff et al. (2019) ont également pu montrer des anomalies positives en Gd dans la coquille de gastéropodes marins (*Patella candei* aux Iles Canaries ; *Patella vulgata* en Baie de Brest ; Figure 4). Si les Gd-CAs semblent être biodisponibles et biominéralisés chez les mollusques marins, ces précédentes études n'ont pas analysé les corps mous d'individus contaminés en Gd_{anth} mais d'autres travaux s'y sont intéressés (Barrat et al., 2022 ; Castro et al., 2023 ; Figueiredo et al., 2022).

En Bretagne, Barrat et al. (2022) ont étudié la distribution des REEs chez le mollusque bivalve *Glycymeris glycymeris*. Chez cette espèce de grande longévité (jusqu'à 200 ans), les auteurs ont pu observer la présence d'anomalies positives en Gd d'origine médicale, correspondant à des concentrations entre 1 et 3 ng/g_{PS}. **Ces anomalies ont été observées dans la glande digestive, le pied et le muscle adducteur des individus mais sont absentes des branchies, du manteau et de la coquille (Figure 5).** L'absence d'anomalie dans les coquilles est en contradiction avec les observations détaillées plus haut (Le Goff et al., 2019). Les branchies sont les organes de transfert des contaminants, notamment pour ceux présents dans la colonne d'eau comme les Gd-CAs. Ces résultats pourraient alors indiquer une bioaccumulation espèce-dépendante des Gd-CAs, au sein des mollusques marins. Ces auteurs ont également pu montrer une **corrélation négative et significative entre les anomalies en Gd et les concentrations en REEs naturelles.** En effet, les anomalies positives en Gd sont plus fortes chez les individus dont les organes sont moins concentrés en REEs que leurs congénères. Ces observations supposeraient que les sources en REEs (i.e. eaux, particules, alimentation) contribuent différemment à la composition des organismes, suivant les individus.

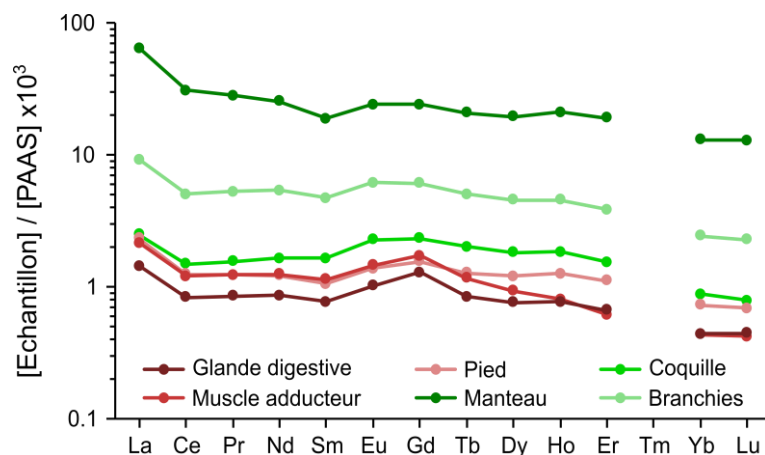


Figure 5: Spectres en REEs normalisés au PAAS (données issues de Pourmand et al., 2012) dans les différents organes de *Glycymeris glycymeris* (Barrat et al., 2022).

En Norvège, Castro et al. (2023) ont étudié les concentrations en REEs dans les tissus mous de moules (*Mytilus spp.*) et de vers polychètes situés dans le panache du rejet d'une usine de fabrication de Gd-CAs. Aucune anomalie significative en Gd n'a été observée chez les vers polychètes ($0.9 < Gd/Gd^* < 1.2$). Cependant, une forte anomalie positive a été montrée dans le corps mou de *Mytilus spp.* ($Gd/Gd^* = 4.4$), correspondant à des concentrations en Gd_{anth} de 7.2 ng/g_{PS} (Figure 4). Ces observations sont intéressantes du point de vue du choix de l'espèce bioindicatrice et les vers polychètes sont potentiellement plus influencés par les concentrations du sédiment dans lequel ils vivent. Le long des côtes du Portugal, Figueiredo et al. (2022) ont également pu observer la présence d'anomalies positives en Gd dans le corps mou de *Mytilus galloprovincialis*, validant à nouveau la pertinence d'utiliser les bivalves marins pour la biosurveillance des contaminations en Gd-CAs.

Dans ce contexte, ces études rapportent que le Gd_{anth} est biodisponible, bioaccumulé et biominéralisé par plusieurs espèces de bivalves marins, à des concentrations de l'ordre du ng/g. Comme vu précédemment, Barrat et al. (2022) ont apporté les premières connaissances sur la distribution du Gd_{anth} entre les différents organes d'un bivalve marin. Bien que ces individus aient été exposés *in situ* aux anciens Gd-CAs linéaires et biodisponibles (Le Goff et al., 2019), aucune corrélation entre l'âge des individus et les niveaux de bioaccumulation en Gd_{anth} n'a été observée. Ces auteurs émettent l'hypothèse que le Gd_{anth} a peut-être été éliminé par les organismes au cours du temps. Il apparaît alors pertinent d'étudier l'organotropisme ainsi que les cinétiques d'accumulation et de dépuration des Gd-CAs pour déterminer si les mollusques bivalves sont capables d'accumuler et d'éliminer ces contaminants émergents (i.e. transfert, détoxification, stockage, excrétion)

V. Etude 3.C – Kinetics of organ-specific accumulation and depuration of a gadolinium-based contrast agent in the Oyster *Magallana gigas*

Pereto, C., Coynel, A., Baudrimont, M., *en finalisation*. Kinetics of organ-specific accumulation and depuration of a gadolinium-based contrast agent in the Oyster *Magallana gigas*

V.1. Résumé

L'**Etude 3.C** intitulée **Kinetics of organ-specific accumulation and depuration of a gadolinium-based contrast agent in the Oyster *Magallana gigas*** vise à évaluer l'accumulation et l'élimination d'un agent de contraste à base de gadolinium (Gd-DOTA) chez l'huître *Magallana gigas*. Ces travaux, basés sur des expérimentations réalisées durant cette thèse, sont en cours de finalisation et devraient être soumis prochainement. Les figures et tables supplémentaires de cette étude sont disponibles dans l'[Annexe 6](#).

Ces travaux reposent sur un constat ([Chapitre 3 ; Etude 3.A](#)) : En 2020, 20 millions de doses d'agents de contraste à base de gadolinium (Gd-CAs) ont été consommés en France pour des examens IRM, entraînant la dispersion de ces composés dans les hydrosystèmes. Les zones de transition à l'interface continent-océan (e.g. baies, estuaires, lagunes) montrent une augmentation de ces contaminations, affectant notamment les huîtres creuses (*M. gigas*), une espèce d'importance conchylicole majeure. L'acide gadotérique (Gd-DOTA) représente 73% des Gd-CAs consommés en France, soulignant la nécessité d'évaluer son potentiel impact chez cette espèce. **Ainsi, cette étude vise à combler les lacunes de connaissance en définissant : i) l'organotropisme ; et ii) les cinétiques d'accumulation et de dépuraton du Gd-DOTA chez *M. gigas*.**

L'étude a été menée sur 51 individus de *M. gigas* en 3 périodes d'expérimentation en bassins : i) 14 jours d'acclimatation ; ii) 21 jours (i.e. de T₀ à T₂₁) de contamination au Gd-DOTA ; et iii) de 14 jours de dépuraton (i.e. T₂₁ à T₃₅). Au cours de ces périodes, les conditions physico-chimiques ont été maintenues stables (i.e. pH = 8.2 ± 0.02, salinité = 33.5 ± 0.3, température = 16.5 ± 0.2 °C, O₂ dissous = 102.9 ± 0.3 %). Deux groupes ont été formés (en triplicats) : un groupe contrôle (Co ; non contaminé) ; et un groupe contaminé au Gd-DOTA (C₁ ; 1 µg/L). La concentration d'exposition testée est faible, comparée aux tests en laboratoire ([Perrat et al., 2017](#)), mais reste supérieure aux niveaux de

contaminations environnementales des milieux estuariens ou côtiers. A sept temps différents (To, T3, T7, T14, T21, T24, T35), un individu de chaque réplica et condition a été disséqué pour prélever les branchies, la glande digestive, le manteau, le muscle adducteur et le reste du corps. Les échantillons biologiques ont été digérés à l'acide (HNO_3/HCl ; 2/1 v/v) et analysés en REEs par TQ – ICP-MS et l'efficacité des méthodes de digestion et d'analyse a été vérifiée à l'aide de matériaux de référence.

La pression de contamination a été maintenue constante tout au long des expositions ($[\text{Gd}]_{\text{moy.}} = 978 \pm 26 \text{ ng/L}$ entre To et T21). L'eau de mer naturelle du Bassin d'Arcachon, utilisée pour les expositions, a montré une absence de contamination en Gd_{anth} .

Afin de quantifier les anomalies en Gd dans les différents tissus de *M. gigas* au cours du temps, les spectres des concentrations normalisées ont été étudiés. Le PAAS (Post-Archean Australian Shale ; Pourmand et al., 2012) a d'abord été sélectionné pour étudier les spectres en REEs des individus contrôles, montrant une faible variabilité intra-spécifique. Le spectre moyen pour l'organisme entier a montré une signature proche de celle classiquement observée pour la fraction dissoute de l'océan Atlantique (Kulaksiz and Bau, 2007), traduisant chez *M. gigas* un transfert des REEs dissoutes par voie directe. Pour les individus contaminés, les moyennes en REEs des individus contrôles ont servi de normalisateur biologique, permettant de visualiser directement les anomalies en Gd.

Les individus contaminés ont montré de nettes anomalies positives en Gd avec en moyenne ($\pm \text{SE}$) et dans l'ordre décroissant : Muscle ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.55 \pm 0.17$) > Branchies ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.46 \pm 0.11$) > Glande digestive ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.32 \pm 0.05$) > Reste du corps ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.16 \pm 0.01$) > Manteau ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.12 \pm 0.03$). Ces anomalies traduisent la biodisponibilité du Gd-DOTA et une distribution différenciée selon l'organe. Les concentrations moyennes en Gd_{anth} ($\pm \text{SE}$; ng/g_{PS}) étaient : Glande digestive (18.3 ± 3.9) > Reste du corps (7.8 ± 2.4) \approx Branchies (7.3 ± 0.6) > Manteau (5.4 ± 1.9) > Muscle (2.0 ± 0.2). Ces concentrations en Gd_{anth} sont conformes à la littérature chez les bivalves marins *in situ* (Barrat et al., 2022 ; Castro et al., 2023 ; Le Goff et al., 2019), traduisant que les conditions d'exposition étaient comparables à celles du milieu naturel. Les concentrations en Gd_{anth} sont largement inférieures à celles du Gd_{nat} , montrant une faible biodisponibilité du Gd-DOTA chez *M. gigas*. La distribution différente du Gd_{nat} et du Gd_{anth} entre les différents organes suggère un organotropisme différent entre les deux, traduisant probablement des formes chimiques différentes et la présence potentielle du Gd_{anth} sous forme stable de Gd-DOTA dans les tissus.

Des cinétiques d'accumulation rapides sont observées dans les branchies et le muscle les premières 24h. L'observation conjointe d'une augmentation des concentrations dans les branchies et les autres organes suppose que le Gd_{anth} traverse les membranes branchiales pour se retrouver dans l'hémolymphe et être redistribué dans l'organisme (Marigómez et al., 2002). Le muscle adducteur

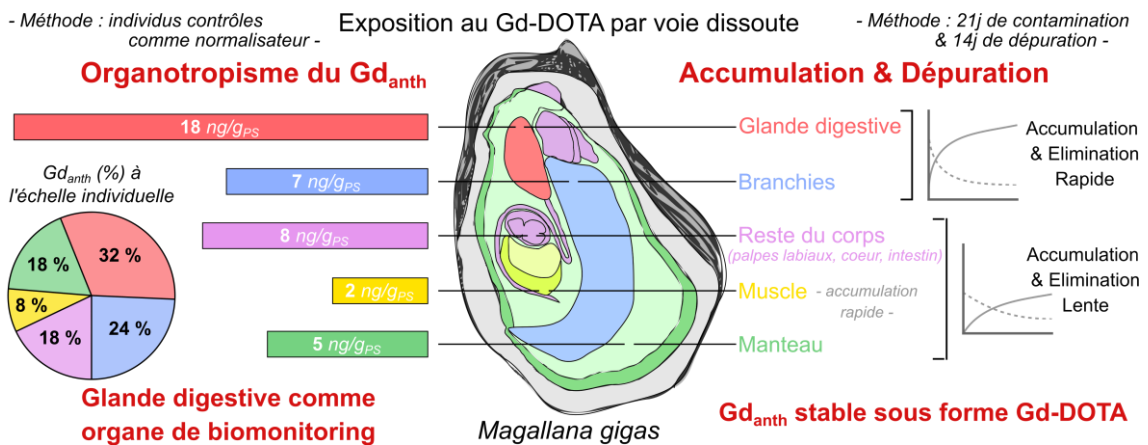
baignant dans l'hémolymphe, il est possible que le Gd_{anth} soit transféré via ce fluide. Après 24h, ces deux organes montrent un plateau, traduisant un équilibre entre les processus d'accumulation et de dépuratation. Des mécanismes d'exclusion efficaces dans les branchies d'autres bivalves exposés au Gd-DOTA (Perrat et al., 2017) peuvent expliquer ces cinétiques.

La forte capacité d'accumulation des métaux chez les mollusques bivalves est liée à la présence de mécanismes de détoxification efficaces, particulièrement dans la glande digestive (e.g. Bustamante and Miramand, 2005; Marigómez et al., 2002; Phillips and Rainbow, 1994). Chez *M. gigas*, cet organe montre des cinétiques d'accumulation rapides et les plus fortes concentrations finales en Gd_{anth} , suggérant la mise en place de mécanismes de défense efficaces (Hanana et al., 2017; Perrat et al., 2017). Durant la période de dépuratation, des éliminations rapides du Gd_{anth} sont observées dans les branchies et la glande digestive, soutenant l'hypothèse de mécanismes de défense efficaces.

Le muscle est impliqué dans le stockage et la mobilisation de nutriments nécessaires à la croissance des individus (Li et al., 2019; Mathieu and Lubet, 1993) et montre la plus lente dépuratation. Une hypothèse serait alors que le muscle est un organe de stockage du Gd_{anth} .

Cette étude est la première à évaluer l'organotropisme et les cinétiques d'accumulation et de dépuratation du Gd-DOTA chez une des espèces de bivalves marins les plus cultivés au monde. La bioaccumulation de ces Gd-CAs soulève la question du transfert de ces contaminants vers les consommateurs de ces espèces aquatiques, dont l'Homme. Les connaissances acquises sur *M. gigas* suggèrent également que la glande digestive (i.e. l'organe aux plus fortes concentrations bioaccumulées) pourrait être utilisée comme organe pour la biosurveillance de ces contaminants émergents.

Résumé graphique de l'étude



V.2. Introduction

Gadolinium-based contrast agents (Gd-CAs) are now widely used in Magnetic Resonance Imaging. These Gd-CAs are stable in dissolved form to facilitate their complete excretion via the urinary pathway (e.g. Lancelot, 2016; McDonald et al., 2018). Due to their stability, Gd-CAs are almost not removed in wastewater treatment plants (WWTPs) and end up in the environment (e.g. Telgmann et al., 2012; Verplanck et al., 2010). Since the late 1990s, anthropogenic Gd (Gd_{anth}) contamination has become increasingly frequent in both freshwater and coastal waters (e.g. Bau and Dulski, 1996; Hatje et al., 2016). The presence of these emerging contaminants is particularly pronounced in regions with high population density and advanced healthcare access, such as France (Bau et al., 2006; Pereto et al., 2023).

In 2020, 20 million doses of Gd-CAs were prescribed in France, leading to the flux of $1.9 \text{ t} \cdot \text{yr}^{-1}$ of Gd_{anth} into coastal environments, with 73% ($1.4 \text{ t} \cdot \text{yr}^{-1}$) corresponding to gadoteric acid (Gd-DOTA), the most stable and widely used Gd-CA (Pereto et al., 2023). The high stability of these Gd-CAs results in their persistence along the river-estuary-ocean continuum (e.g. Kulaksiz and Bau, 2007; Ma and Wang, 2023). These localized contaminations, introduced via WWTP discharges, raise concerns about the potential impact of these contaminants on aquatic organisms.

In addition to being key tools for monitoring aquatic ecosystems (e.g. Goldberg et al., 1978; Phillips and Rainbow, 1994; Zuykov et al., 2013), bivalves such as the Pacific oyster, *Magallana gigas*, are socio-economically important resources (e.g. Botta et al., 2020; Bustamante et al., 2012). For example, along the French Atlantic coast, *M. gigas* populations are monitored for coastal contamination surveillance through programs like the ROCCH (*Réseau d'Observation de la Contamination Chimique du littoral*; e.g. Briant et al., 2021; Claisse, 1989). Additionally, these oysters are produced on a large scale for human consumption with 86,000 t produced in 2019 (e.g. Girard and Mariojous, 2003; litembu et al., 2023). Shellfish farming areas are extensively present in nutrient-rich intertidal zones, including bays, estuaries, lagoons (e.g. Barillé et al., 2020; Buestel et al., 2009; Román et al., 2023). However, these transition zones at the continent-ocean interface ('Critical Zone') are sensitive areas under significant anthropogenic pressures, particularly from WWTP discharges. Several studies reported the presence of Gd_{anth} contamination along the French Atlantic and Mediterranean coasts (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 2002; Pereto et al., 2023; Rabiet et al., 2009; Rétif et al., 2024a).

In these coastal ecosystems, several studies also reported the presence of Gd_{anth} in the soft tissues (e.g. Barrat et al., 2022; Castro et al., 2023; Figueiredo et al., 2022b) or shells (e.g. Akagi and Edanami, 2017; Le Goff et al., 2019; Ponnurangam et al., 2016; Valdés-Vilchis et al., 2021) of marine bivalve

mollusks. Among these studies, only one has investigated the distribution of Gd_{anth} across different organs of bivalves (Barrat et al., 2022). This study found no Gd_{anth} in the shells, mantle, or gills of *Glycymeris glycymeris*, but contaminants were detected in the muscles and digestive gland. These observations seem to contradict the hypothesis of continuous exposure to Gd-CAs via direct pathways (i.e. contamination through the gills) and the previous findings by Le Goff et al. (2019) regarding biomineralization of Gd_{anth} and its detection in the shell. Therefore, it is essential to understand the dynamics of these contaminants within marine organisms, particularly through laboratory exposure studies (Barrat et al., 2022).

Several laboratory studies have demonstrated the bioavailability, bioaccumulation, and ecotoxicity of Gd³⁺ in aquatic organisms, particularly in bivalves (e.g. Andrade et al., 2023; Figueiredo et al., 2022a; Henriques et al., 2019; Lachaux et al., 2023). However, current knowledge indicates that Gd-CAs remain stable in dissolved form in the environment (e.g. Birka et al., 2016; Guerreiro and Brito, 2023; Kulaksız and Bau, 2007), meaning that aquatic organisms are exposed to Gd-CAs but not to Gd³⁺. There is a significant lack of information on the consequences of chronic exposures to these Gd-CAs, particularly to Gd-DOTA (Hanana et al., 2017; Perrat et al., 2017). Additionally, no studies have investigated the organotropism or the accumulation and depuration kinetics of Gd-CAs in these economically important shellfish species.

Understanding these dynamics is crucial for better comprehending the distribution of these emerging contaminants within aquatic ecosystems. Through chronic exposure via dissolved pathways, this study aims to define the organotropism and the accumulation and depuration kinetics of Gd-DOTA in the Pacific oyster, *M. gigas*.

V.3. Materials & methods

V.3.1. Experimental design

Oysters of homogeneous size ($n = 51$; shell length = 7.8 ± 0.3 cm) were sourced from an oyster farm located at the Banc d'Arguin, at the outlet of the Arcachon Basin (SW France). The individuals were brought to the laboratory and acclimated for 14 days in a tank with a continuous flow of seawater.

After the acclimation period, the oysters were transferred to six experimental units of 15L, with 8 individuals per tank and 1.25L of seawater per individual (Figure 1). The seawater used during the experiment was sampled from the Arcachon Basin and filtered ($\emptyset < 1\mu\text{m}$). The experiment was conducted in temperature-regulated tanks at 16°C, with continuous aeration and a natural photoperiod (12:12 light:dark). Physical and chemical parameters (temperature, pH, salinity, dissolved oxygen concentration) were monitored throughout the experiment. Mortality was

monitored daily, with an individual considered dead when its open valves did not close after a physical stimulus.

Two conditions with three tanks per condition were implemented (Figure 1): i) a non-contaminated control condition (C_0); and ii) a condition contaminated with Gd-DOTA at 1000 ng.L^{-1} (C_1 ; stock solution of gadoteric acid, CLARISCAN[®], 78.6 g.Gd.L^{-1}). In the literature, Gd_{anth} concentrations measured in estuarine and coastal environments range between 0.1 and 30 ng.L^{-1} (da Costa et al., 2021; Elbaz-Poulichet et al., 2002; Hatje et al., 2016; Kulaksız and Bau, 2007; Nozaki et al., 2000a; Pedreira et al., 2018). The chosen exposure concentration is therefore 30 to 10,000 times higher and cannot be considered representative of current environmental contaminations. However, 1000 ng.L^{-1} corresponds to the Gd-CA exposure concentration closest to environmentally relevant levels ever tested in a laboratory (Perrat et al., 2017).

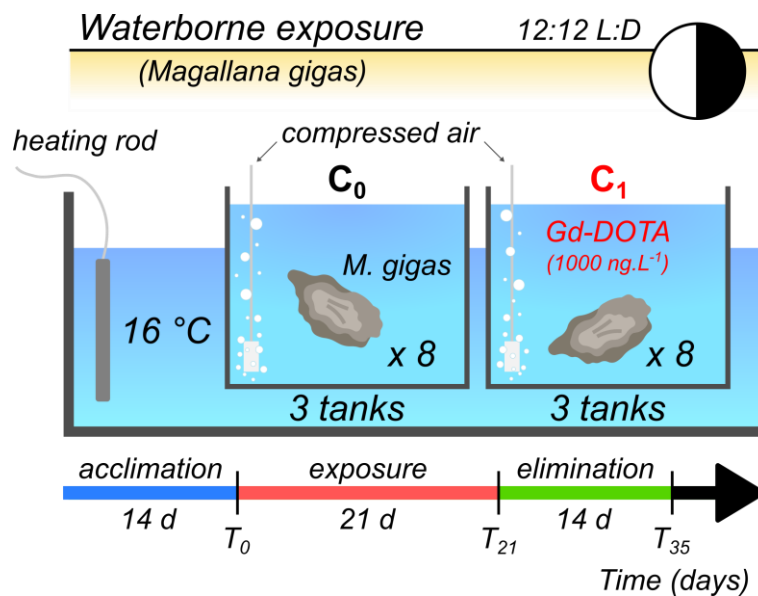


Figure 1: Experimental design and exposure periods of *Magallana gigas* exposed to Gd-DOTA via direct pathway.

The experiment was conducted in two three periods over 49 days (Figure 1), comprising 14 days of acclimation, 21 days of exposure to Gd-DOTA (from T_0 to T_{21}) followed by a 14-day of depuration period (from T_{21} to T_{35}). On day T_{21} , the contaminated individuals were relocated to new experimental units to eliminate any residual Gd-DOTA present in the water or adsorbed in the tank walls. Prior to placement in uncontaminated experimental units for the depuration period (from T_{21} to T_{35}), the individuals underwent rinsing procedures with uncontaminated seawater.

The oysters were fed twice a week for 2 hours with a culture of *Tisochrysis lutea* at a cell density of approximately 2.10^5 cells per individual. At each sampling time, the tanks were emptied, refilled, and contaminated with Gd-DOTA to the nominal concentration. Throughout the experiment, adjustments were made to the volume of seawater in the tanks, the volume of added Gd-DOTA, and

the amount of food to accommodate the remaining number of individuals, ensuring a consistent contamination pressure was maintained.

V.3.2. Sampling and sample treatment

During the acclimation period, a seawater sample was collected to assess the potential presence of Gd_{anth} in the environment. At the beginning of the experiment and at each sampling time (i.e. T_0 and T_3 to T_{35}), water from the experimental units was taken before and after water renewal to monitor contamination pressure. The seawater samples were filtered ($\phi < 0.2\mu m$; Sartorius-Minisart®), acidified (2%; HNO_3 Ultra pure J.T. Baker®), and stored at 4°C in the dark until analysis.

After acclimation, three individuals were isolated to determine the initial contamination level of Gd_{anth} (Background Condition; BC). At each sampling time (T_3 to T_{35}), one individual per condition and per replicate was sampled, measured, opened, drained of its internal water, rinsed with uncontaminated seawater ($\phi < 1\mu m$), and dissected to collect the gills, digestive gland, mantle, and adductor muscle. The remaining tissues (e.g. intestine, heart, labial palps) were retained for analysis to reconstruct the total bioaccumulation for each individual. The organs were isolated individually, weighed (fresh weight; FW), frozen at -80°C, lyophilized, and weighed again (dry weight; DW). The shells were dried in an oven (40°C; 12h) and weighed to calculate the condition index (CI; Equation 1) of each individual. The organs were stored in acid-washed polypropylene tubes (HNO_3/HCl ; 10%/10% v/v) prior to digestion.

$$\text{Condition Index (CI; \%)} = \frac{\text{Whole soft body}_{DW}}{\text{Shell}_{DW}} \times 100 \quad \text{Equation 1}$$

The organs were digested using reverse Aqua Regia (HNO_3/HCl ; 2/1 v/v; HNO_3 Ultra pure J.T. Baker®, 14M; HCl Supra Pur Merck®, 10M). Digestions were performed using three different acid volumes depending on the dry weight of the samples: i) $DW \leq 100$ mg (2 ml HNO_3 + 1 ml HCl); ii) $100 < DW \leq 150$ mg (4 ml HNO_3 + 2 ml HCl); and iii) $150 < DW \leq 250$ mg (6 ml HNO_3 + 3 ml HCl). The digestion process involved heating on a hotplate with three temperature stages: i) 1 hour at room temperature ($\approx 20^\circ C$), ii) 1 hour at 60°C, and iii) 3 hours at 100°C. The digests were centrifuged (15 min; 4000 rpm), and the supernatants were stored in acid-washed polypropylene tubes (HNO_3/HCl ; 10%/10% v/v) at room temperature and in the dark until analysis.

V.3.3. Sample analysis

The oyster organ digests ($n = 195$) were diluted and analyzed for all 14 stable Rare Earth Elements (REEs; lanthanum to lutetium) using TQ-ICP-MS (Thermo Scientific® iCAP TQ-ICP-MS). External calibration was performed in a matrix similar to the samples (i.e. HNO_3 ; 2%). Seawater samples were analyzed only for Gd for the acclimation basin ($n = 1$, analyzed three times) and for samples from Co

($n = 36$) and C1 ($n = 36$) conditions. The samples were diluted 5-fold to minimize matrix interference from the salt. External calibration was performed in filtered seawater adjusted to the same salinity as the samples. To eliminate polyatomic interferences during analysis, O_2 was used as a reaction gas to shift the original m/z ratio to an interference-free level (Amaral et al., 2015; Lerat-Hardy et al., 2019). Remaining potential interferences were checked using the method of Lerat-Hardy et al. (2019), and no interference was observed.

The efficiency of the digestion method was monitored using a certified reference material (BCR-668; Kramer et al., 2002; revised in 2013) following the same protocol as for *M. gigas* (Supplementary Table 1). The results showed good recoveries, ranging from $84 \pm 4\%$ (Ce) to $102 \pm 6\%$ (Sm). A certified reference material (SLRS-6; Yeghicheyan et al., 2019) was also measured to determine the accuracy of the REE analyses (Supplementary Table 1). The obtained concentrations showed good recoveries, ranging from $89 \pm 3\%$ (Tb) to $99 \pm 3\%$ (Sm). The average detection limits (\pm SD) for the REE analyses ranged from $0.05 \pm 0.03 \text{ ng.L}^{-1}$ (Tm) to $0.3 \pm 0.1 \text{ ng.L}^{-1}$ (Ce; Supplementary Table 1).

V.3.4. Data treatment

To obtain the individual-scale REE concentrations ($[REE]_{WO}$), the REE concentrations ($[REE]_i$) of each organ (i) per individual were multiplied by the dry weight (DW_i) of each organ (i.e. gills: G; digestive gland; mantle; muscle; and remaining tissues: RT; Equation 2) to obtain their respective contents. These organ contents were then summed and divided by the total DW of the whole soft body (DW_{WO}).

$$[REE]_{WO} = \frac{[REE]_G \times DW_G + \dots + [REE]_{RT} \times DW_{RT}}{DW_{WO}} \quad \text{Equation 2}$$

All calculated means in this study are associated with a standard error (SE) based on the three experimental replicates. Gd anomalies were calculated on normalized REE concentrations using a polynomial regression method of order 6 to obtain the best fit with the normalized patterns (Pereto et al., 2020). Polynomial equations were defined for all REEs except Gd and occasionally Eu when it showed natural anomalies.

Linear or power regressions were conducted for both experimental phases (i.e. contamination, depuration), for whole soft body and each organ. Linear or power equations along with the corresponding determination coefficients (R^2 and r^2 , respectively; Supplementary Table 2) were obtained. From these equations, three kinetic parameters were calculated following the methodology defined in the study by Bustamante et al. (2012): i) k_u the absorption rate constant (in $\text{ng.g}^{-1}.\text{d}^{-1}$); ii) k_e the elimination rate constant (in $\text{ng.g}^{-1}.\text{d}^{-1}$); and iii) $t_{1/2}$ the half-life time (in days) of Gd in the organism during the depuration phase (i.e. the time required to lose 50% of the initial Gd concentration after

exposure). The calculated constants correspond to the slopes of the regression equations performed on the accumulation (k_u) and depuration (k_e) kinetics. Regarding power-type equations, these constants were calculated for two phases to consider kinetic variations over time (Bustamante et al., 2012): i) a so-called short-term constant (i.e. k_{us} or k_{es}), over the first 24 hours of exposure or depuration; and ii) a so-called long-term constant (i.e. k_{ul} or k_{el}), over the remaining days and corresponding to an average constant (\pm SD).

Statistical analyses comparing means were conducted on CI and physico-chemical parameters results, between measurement days and conditions. These parametric tests were conducted using one-way ANOVA and Tukey HSD post-hoc tests. Normality (i.e. Shapiro test) and variance homogeneity (i.e. Levene test) were checked for these comparisons. Statistical analyses were performed using R (RStudio Team, 2021).

V.4. Results & discussion

V.4.1. Physical and chemical parameters and condition index

The physical and chemical parameters remained stable throughout the experiment. No significant difference was observed between control (Co) and contaminated (C1) conditions over time (Kruskal test, p-value > 0.05). The average physical and chemical parameters (\pm SE) across all conditions and replicates were calculated as follows: Temperature (T) = 16.5 ± 0.2 °C; dissolved O₂ = 102.9 ± 0.3 %; pH = 8.2 ± 0.02 ; salinity = 33.5 ± 0.3 . Condition indices (CI; %) were calculated for each individual and averaged (\pm SE) to be 1.6 ± 0.2 %, 2.0 ± 0.3 %, and 1.9 ± 0.3 % for BC, Co, and C1 conditions, respectively. Statistical comparison of CI between conditions and for each sampling time showed no significant difference (Kruskal test, p-value > 0.05).

V.4.2. Dissolved Gd concentrations

The mean dissolved Gd concentrations (\pm SD; n = 1; 3 analytical replicates) in the acclimation basin were 2.4 ± 0.6 ng.L⁻¹. Throughout the experiment, the mean concentrations (\pm SE) for the Co condition remained stable at 2.4 ± 0.4 ng.L⁻¹. These dissolved Gd concentrations are consistent with the literature (i.e. 1.8 ± 1.3 ng.L⁻¹ in seawater; Pereto et al., 2024b) and fall within the range found in coastal seawaters (2.8 to 6.4 ng.L⁻¹; Lawrence and Kamber, 2006; Neira et al., 2022) and open ocean (0.5 to 1.3 ng.L⁻¹; Bayon et al., 2020; Elderfield and Greaves, 1982; Kulaksız and Bau, 2007). These results indicate Gd concentrations consistent with natural values, suggesting the absence of direct WWTP discharge into the Arcachon Bay, the source of water for the experimental units. Therefore, individuals in the Co condition can be considered unexposed to Gd_{anth}.

During the exposure period (C₁; from T₀ to T₂₁), the mean dissolved Gd concentration (\pm SE) was $978 \pm 26 \text{ ng.L}^{-1}$, consistent with the desired nominal concentration (i.e. 1000 ng.L^{-1} ; Gd-DOTA). Throughout the depuration period (T₂₁ to T₃₅), dissolved Gd concentrations did not return to uncontaminated environmental concentrations (i.e. 2.4 ng/L). Between T₂₁ and T₂₄, the mean concentration was $10.2 \pm 0.7 \text{ ng.L}^{-1}$ and between T₂₄ and T₃₅, the mean average concentration was $3.9 \pm 0.5 \text{ ng.L}^{-1}$. This excess of dissolved Gd could be attributed to release from individuals, through elimination from the soft tissue (i.e. diffusion, respiration, feces), and/or by desorption of Gd-DOTA from the outer shell.

V.4.3. REE normalization and Gd anomalies

No speciation analysis was conducted to differentiate between natural Gd (Gd_{nat}) and Gd_{anth} in the form of Gd-DOTA. To achieve this differentiation, a normalization step is necessary, where the REE concentrations in the *M. gigas* samples are divided by those of a normalizing material. Normalizing materials such as PAAS (Post-Archean Australian Shale; Nance and Taylor, 1976; Pourmand et al., 2012), NASC (North American Shale Composite; McLennan, 1989), or chondrite (Anders and Grevesse, 1989; Barrat et al., 2012) are generally used for this purpose. This normalization method allows for the acquisition of REE patterns, eliminating natural abundance discrepancies among the REEs (i.e. the Oddo-Harkins effect; Rétif et al., 2023). Such pattern representations can highlight the presence of positive Gd anomalies, attributable to an excess of Gd relative to the normalizing material. Using this method, it would then be necessary to compare the patterns between control and contaminated conditions to confirm or refute the presence of Gd_{anth} in individuals exposed to Gd-DOTA.

A very low intra-specific variability is observed in the average PAAS-normalized pattern of the control individuals (i.e. C₀; whole soft body; Figure 2). A strong decrease from HREEs to LREEs is visible (Pr/Lu = 0.1 ± 0.02), along with a slight negative Ce anomaly (Ce/Ce* = 0.9 ± 0.02) and positive La (La/La* = 1.9 ± 0.08) and Eu (Eu/Eu* = 1.2 ± 0.05) anomalies. These characteristics appear very similar to the signatures typically observed in the dissolved fraction of the marine environment. For example, the PAAS-normalized pattern of Atlantic Ocean waters (Kulaksiz and Bau, 2007; Figure 2) showed a decrease from HREEs to LREEs (Pr/Lu = 0.3), a positive La anomaly (La/La* = 1.4), and a negative Ce anomaly (Ce/Ce* = 0.4). These signatures observed in the control individuals thus appear natural, linked to the exposure of oysters to filtered seawater and indicating the direct transfer of REEs from the dissolved fraction to organisms.

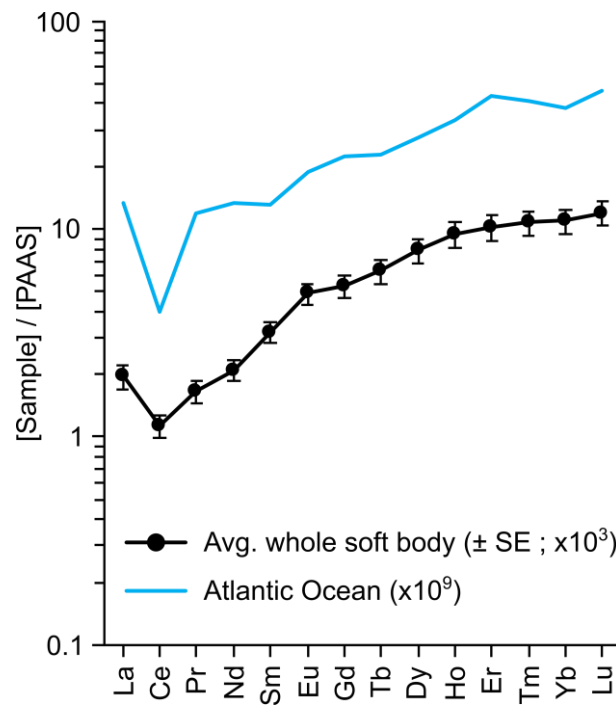


Figure 2: REE PAAS-normalized patterns (PAAS data from Pourmand et al., 2012) for the average whole soft body ($\times 10^3$; \pm SE) of control individuals (C_0 ; $n = 18$) and for the dissolved fraction of Atlantic Ocean waters ($\times 10^9$; data from Kulaksız and Bau, 2007).

The dissolved fraction of oceanic waters can exhibit a positive and natural Gd anomaly, typically around $Gd/Gd^* = 1.5$ (e.g. De Baar et al., 1985; Kim et al., 1991; Kulaksız and Bau, 2007). Consequently, in marine geochemistry, it is common to establish a Gd/Gd^* anomaly threshold of 1.5, above which an anomaly can be considered anthropogenic (e.g. Kulaksız and Bau, 2007). However, no studies have confirmed the presence of positive and natural Gd anomalies in marine organisms. Therefore, it is not relevant to consider such an anomaly threshold in the context of this work on *M. gigas*. Since the experiments were conducted with natural seawater (i.e. potentially exhibiting a natural Gd anomaly), it is necessary to investigate the potential presence of a natural Gd anomaly in the control individuals. For the whole soft bodies of control individuals, the Gd anomalies ranged from 1.13 to 1.01, with an average anomaly (\pm SE) of $Gd/Gd^* = 1.07 \pm 0.02$. These results suggest the presence of a very slight natural Gd anomaly in *M. gigas* individuals.

Rather than considering the $Gd/Gd^* = 1.07$ value as a threshold, the decision was made to use the mean REE concentrations of the whole soft bodies of these individuals (Supplementary Table 3) as normalizing material for the contaminated individuals. This biological normalizing material eliminates the natural Gd anomaly as well as the natural fractionations observed in the individuals (i.e. $Pr/Lu \ll 1$; $Ce/Ce^* < 1$; $La/La^* > 1$; $Eu/Eu^* > 1$). The pattern thus obtained for the contaminated organs at the final exposure time (i.e. C_1 ; T_{21}) all show distinct positive Gd anomalies (Figure 3). At the whole soft body scale, the average anomaly is $Gd/Gd^* = 1.23 \pm 0.04$, indicating the presence of Gd_{anth} . This

average anomaly is consistent of those observed *in situ* in contaminated marine bivalves ($1.02 < \text{Gd}/\text{Gd}^* < 1.94$; Barrat et al., 2022; Castro et al., 2023; Le Goff et al., 2019). Depending on the organ, the Gd anomalies vary, in descending order: Muscle ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.55 \pm 0.17$) > Gills ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.46 \pm 0.11$) > Digestive gland ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.32 \pm 0.05$) > Remaining tissues ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.16 \pm 0.01$) > Mantle ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.12 \pm 0.03$). The presence of these Gd anomalies in *M. gigas* tissues indicates the bioavailability of Gd-DOTA in this species and the distribution of the contaminant throughout the organism.

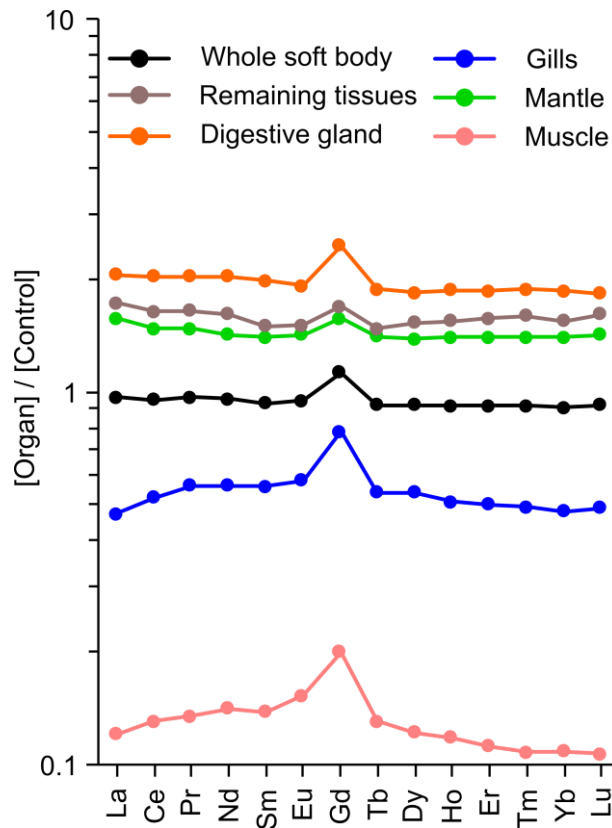


Figure 3: REE patterns normalized using the REE concentrations measured in the whole soft body of control individuals (see data in Table 1). Average pattern of the whole soft body and organs of contaminated individuals (C₁; T₂₁).

Positive Gd anomalies are more pronounced in organs with lower REE concentrations, such as the muscle ($\Sigma\text{REEs} = 60.4 \pm 13.7 \text{ ng.g}^{-1}\text{DW}$; $\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.55 \pm 0.17$) and gills ($\Sigma\text{REEs} = 247 \pm 61 \text{ ng.g}^{-1}\text{DW}$; $\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.46 \pm 0.11$). Conversely, organs with higher REE concentrations, like the mantle ($\Sigma\text{REEs} = 690 \pm 137 \text{ ng.g}^{-1}\text{DW}$), exhibit weaker anomalies ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.12 \pm 0.03$). A similar observation was made *in situ* in another species of marine bivalve (*G. glycymeris*; Barrat et al., 2022). However, the digestive gland of *M. gigas* shows a strong positive Gd anomaly ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = 1.32 \pm 0.05$) and the highest REE concentrations ($\Sigma\text{REEs} = 938 \pm 192 \text{ ng.g}^{-1}\text{DW}$), which seems contradictory to the observations of Barrat et al. (2022). These observations suggest different distributions between natural REEs and Gd_{anth} at

the individual scale. Therefore, it is pertinent to investigate the distribution of Gd_{anth} and Gd_{nat} among organs.

V.4.4. Organotropism and bioconcentration factor of Gd

The mean Gd_{nat} concentrations in the whole soft bodies of contaminated individuals are $29.9 \pm 6.4 \text{ ng.g}^{-1}_{DW}$ (i.e. C₁; T₂₁; **Table 1**). In the soft tissues of *M. gigas*, Briant et al. (2021) quantified a mean Gd concentration of $64 \text{ ng.g}^{-1}_{DW}$ along the French Atlantic coast. The Gd_{nat} concentrations from our experiments are lower and are consistent with exclusive exposure of individuals through dissolved pathways, which themselves contain low REE concentrations. This hypothesis is confirmed by the typical seawater characteristics (i.e. Pr/Lu \ll 1; Ce/Ce* $<$ 1; La/La* $>$ 1) observed in the PAAS-normalized patterns of control (**Figure 2**) and contaminated individuals (**Supplementary Figure 1**). The mean Gd_{nat} concentrations in organs are distributed in the following descending order (\pm SE; ng.g^{-1}_{DW}): Digestive gland (61.0 ± 14.2) $>$ Remaining tissues (46.9 ± 13.7) \approx Mantle (45.2 ± 10.0) $>$ Gills (18.0 ± 4.9) $>$ Muscle (4.4 ± 1.2). To our knowledge, the only study that analyzed REEs in the organs of uncontaminated marine bivalves did not include Gd (Bustamante and Miramand, 2005).

Table 1: Mean anomalies (Gd/Gd^* ; \pm SE) and mean concentrations (ng.g^{-1}_{DW} ; \pm SE) of Gd_{anth} and Gd_{nat} in individuals exposed to Gd-DOTA (i.e. condition C₁), for whole soft body and organs.

Time	Whole soft body			Gills			Digestive gland		
	Gd/Gd*	[Gd] _{anth}	[Gd] _{nat}	Gd/Gd*	[Gd] _{anth}	[Gd] _{nat}	Gd/Gd*	[Gd] _{anth}	[Gd] _{nat}
T0	0.98 \pm 0.01	0.00 \pm 0.00	39.62 \pm 3.02	1.01 \pm 0.01	0.20 \pm 0.10	17.37 \pm 1.25	0.95 \pm 0.01	0.00 \pm 0.00	83.62 \pm 12.18
T3	1.07 \pm 0.01	2.56 \pm 0.77	35.21 \pm 7.05	1.26 \pm 0.06	4.80 \pm 0.55	20.12 \pm 3.92	1.07 \pm 0.05	3.61 \pm 1.82	68.42 \pm 18.77
T7	1.11 \pm 0.01	3.39 \pm 0.20	30.94 \pm 3.08	1.28 \pm 0.06	4.49 \pm 0.63	17.08 \pm 3.24	1.17 \pm 0.02	9.17 \pm 1.02	56.54 \pm 10.40
T14	1.12 \pm 0.03	4.43 \pm 0.91	36.35 \pm 1.68	1.29 \pm 0.01	4.96 \pm 0.17	17.15 \pm 0.94	1.17 \pm 0.03	11.82 \pm 3.35	66.36 \pm 6.61
T21	1.23 \pm 0.04	6.40 \pm 0.86	29.86 \pm 6.40	1.46 \pm 0.11	7.26 \pm 0.56	17.96 \pm 4.91	1.32 \pm 0.05	18.34 \pm 3.85	61.00 \pm 14.24
T24	1.19 \pm 0.01	5.52 \pm 0.41	28.80 \pm 2.89	1.33 \pm 0.07	4.76 \pm 0.54	14.96 \pm 1.42	1.22 \pm 0.04	11.93 \pm 2.53	53.93 \pm 5.34
T35	1.10 \pm 0.03	2.78 \pm 0.63	29.47 \pm 2.94	1.19 \pm 0.02	2.53 \pm 0.44	13.74 \pm 2.51	1.07 \pm 0.02	3.94 \pm 1.34	54.58 \pm 4.11

Time	Mantle			Muscle			Remaining tissues		
	Gd/Gd*	[Gd] _{anth}	[Gd] _{nat}	Gd/Gd*	[Gd] _{anth}	[Gd] _{nat}	Gd/Gd*	[Gd] _{anth}	[Gd] _{nat}
T0	0.99 \pm 0.03	0.63 \pm 0.63	49.11 \pm 5.67	1.04 \pm 0.02	0.31 \pm 0.14	8.61 \pm 1.36	0.99 \pm 0.04	1.23 \pm 1.23	59.31 \pm 5.17
T3	1.03 \pm 0.01	1.45 \pm 0.33	45.51 \pm 10.89	1.22 \pm 0.06	1.21 \pm 0.24	6.20 \pm 1.54	1.04 \pm 0.03	2.32 \pm 1.81	49.38 \pm 15.22
T7	1.05 \pm 0.02	1.70 \pm 0.73	40.75 \pm 4.59	1.24 \pm 0.04	1.23 \pm 0.26	5.03 \pm 0.32	1.06 \pm 0.01	2.68 \pm 0.96	43.21 \pm 8.02
T14	1.06 \pm 0.04	3.39 \pm 1.78	53.93 \pm 4.35	1.23 \pm 0.02	1.59 \pm 0.29	7.14 \pm 1.67	1.10 \pm 0.02	5.18 \pm 1.37	55.90 \pm 9.15
T21	1.12 \pm 0.03	5.37 \pm 1.85	45.24 \pm 10.03	1.55 \pm 0.17	2.03 \pm 0.15	4.41 \pm 1.21	1.16 \pm 0.00	7.80 \pm 2.39	46.88 \pm 13.74
T24	1.12 \pm 0.01	4.78 \pm 0.57	38.89 \pm 4.30	1.34 \pm 0.10	1.65 \pm 0.35	5.12 \pm 1.17	1.13 \pm 0.02	5.49 \pm 0.31	43.02 \pm 7.17
T35	1.08 \pm 0.06	2.79 \pm 1.61	36.60 \pm 5.46	1.16 \pm 0.04	1.02 \pm 0.24	6.70 \pm 2.01	1.09 \pm 0.02	4.30 \pm 1.40	50.76 \pm 14.59

Average anomaly ($Gd/Gd^* \pm SE$; $n = 3$) and average concentration ($[Gd]_{anth} \pm SE$; $[Gd]_{nat} \pm SE$; $n = 3$)
 $[Gd]_{anth}$ and $[Gd]_{nat}$ expressed in ng.g^{-1}_{DW} ; Time expressed in days

Regarding Gd_{anth} , the whole soft bodies of contaminated individuals exhibit mean concentrations of $6.40 \pm 0.86 \text{ ng.g}^{-1}_{DW}$ (i.e. C₁; T₂₁; **Table 1**). Castro et al. (2023) reported concentrations between 6.5 and 73 ng.g^{-1}_{DW} in the soft tissues of *Mytilus* spp. sampled from a contaminated Norwegian fjord. Similarly, in Brittany (NW France), Le Goff et al. (2019) measured concentrations between 1.0 and 2.3 ng.g^{-1}_{DW} in the shells of *Pecten maximus* and between 6.9 and 13 ng.g^{-1}_{DW} in the shells of *Patella vulgata*. The findings for *M. gigas* are thus consistent with the *in situ* concentrations observed by other authors. Among the organs of *M. gigas*, the mean concentrations (\pm SE; ng.g^{-1}_{DW}) are distributed in

the following descending order: Digestive gland (18.3 ± 3.9) > Remaining tissues (7.8 ± 2.4) \approx Gills (7.3 ± 0.6) > Mantle (5.4 ± 1.9) > Muscle (2.0 ± 0.2). In coastal environments, only [Barrat et al. \(2022\)](#) have investigated the organotropism of Gd_{anth} and observed concentrations of a similar order of magnitude, between 1 and 3 $ng \cdot g^{-1}_{DW}$ in the organs of *G. glycymeris*. All these observations indicate that our laboratory exposure conditions (i.e. concentration and exposure time) result in Gd_{anth} concentration levels representative of those observed in the environment in other species of mollusks exposed to environmental contaminations.

Compared to Gd_{nat} , *M. gigas* shows much lower concentrations of Gd_{anth} . In the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*, [Hanana et al. \(2017\)](#) also demonstrated in laboratory conditions a significantly lower accumulation of Gd in the form of gadodiamide (i.e. the Gd-CA Omniscan[®]) compared to Gd in the form of $GdCl_3$ (i.e. as Gd^{3+}). These very low concentrations raise questions about the bioaccumulation potential of Gd_{anth} in *M. gigas*. The bioconcentration factors ($BCF = [Gd]_{organism} / [Gd]_{water}$), calculated for whole soft bodies, show values of 13,000 $L \cdot kg^{-1}$ and 6 $L \cdot kg^{-1}$ for Gd_{nat} and Gd_{anth} , respectively (i.e. for C_1 at T_{21}). The BCFs obtained for Gd_{nat} are of the same order of magnitude as those calculated *in situ* by [Weltje et al. \(2002\)](#) in bivalves ($BCF \approx 10^4 L \cdot kg^{-1}$). Similarly, the BCFs calculated for Gd_{anth} are consistent with the literature on Gd-CAs in bivalves ($BCF = 3$ to $78 L \cdot kg^{-1}$; e.g. [Hanana et al., 2017](#); [Perrat et al., 2017](#)). These observations demonstrate the very low bioavailability of Gd_{anth} compared to Gd_{nat} . Nevertheless, the BCFs greater than 1 confirm the bioaccumulation of Gd_{anth} in *M. gigas*.

Beyond concentrations, it is important to consider the distributions of Gd_{nat} and Gd_{anth} at the individual level to define the proportions represented by each organ. At the individual level (mean \pm SE; [Figure 4](#)), Gd_{nat} is predominantly found in the mantle ($36 \pm 1\%$), followed by the digestive gland and the remaining tissues ($24 \pm 1\%$), then the gills ($12 \pm 0.5\%$), and finally the muscle ($4 \pm 1\%$). Regarding Gd_{anth} ([Figure 4](#)), these proportions differ and are distributed in the following decreasing order: digestive gland ($32 \pm 1\%$) > gills ($24 \pm 3\%$) > mantle ($18 \pm 2\%$) \approx remaining tissues ($18 \pm 4\%$) > muscle ($8 \pm 2\%$). These results highlight a large proportion of Gd_{anth} in the digestive gland and gills. It is also important to note that the proportion of Gd_{anth} in the muscle is twice that of Gd_{nat} , whereas the mantle shows an inverse distribution with twice the proportion of Gd_{nat} compared to Gd_{anth} . These observations indicate a different organotropism between Gd_{nat} and Gd_{anth} and a non-homogeneous distribution of Gd_{anth} among the organs of an individual.

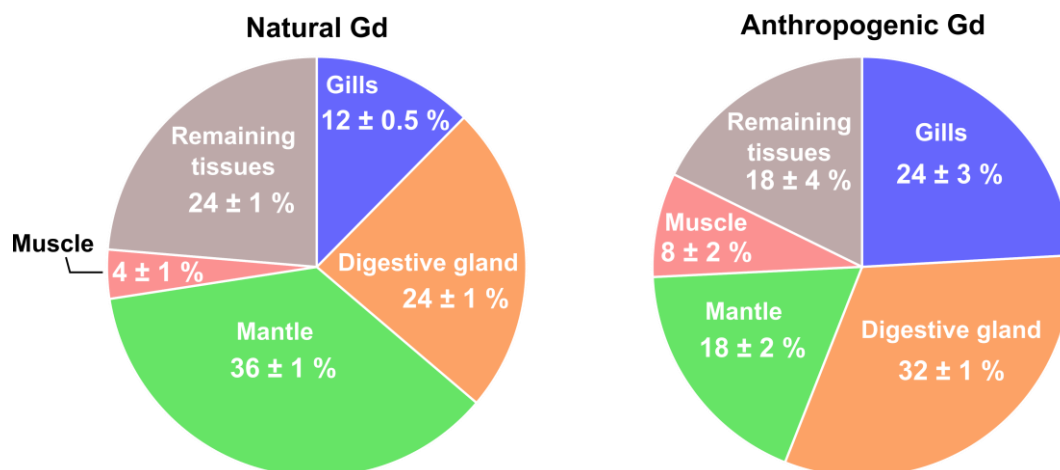


Figure 4: Mean distributions (\pm SE; %) of Gd_{nat} and Gd_{anth} in organs of contaminated individuals (C1; T21) for the whole soft body of individuals (i.e. whole soft body = 100%).

The differences in concentrations, BCFs, and organ-specific distribution indicate that Gd_{anth} present in the tissues differs in form from Gd_{nat} , suggesting that Gd_{anth} is potentially still in the form of stable Gd-DOTA. As proposed by other authors (e.g. [Barrat et al., 2022](#); [Hanana et al., 2017](#)), if Gd-DOTA had degraded, releasing Gd^{3+} , it is likely that the concentrations and distribution would have changed, resembling those observed for Gd_{nat} . Moreover, Gd-DOTA is a macromolecule with very high stability in dissolved form ([Brünjes and Hofmann, 2020](#); [Ebrahimi and Barbieri, 2019](#)) and no transmetallation reactions are known ([Huynh et al., 2023](#); [Laurent et al., 2006](#)). Therefore, it is likely that the Gd_{anth} detected in *M. gigas* is in the stable form of Gd-DOTA. However, without chemical speciation analysis, this hypothesis cannot be verified.

V.4.5. Accumulation and depuration kinetics

V.4.5.1. Kinetics in the whole soft body

Although no studies have specifically investigated the accumulation and depuration kinetics of Gd-CAs in bivalves, some research works examined these processes in aquatic plants exposed to Gd-CAs (e.g. [Braun et al., 2018](#); [Lindner et al., 2013](#); [Lingott et al., 2016](#)). These authors observed an equilibrium within the first 24 hours of exposure and a half-life in the organisms of 2 to 3 days ([Braun et al., 2018](#)). These kinetics, coupled with $BCFs \leq 1$, imply that the Gd-CAs tested by these authors are not bioaccumulated in these plants.

In contrast, *M. gigas* shows a progressive increase in Gd_{anth} concentrations throughout the exposure phase without reaching a plateau ([Figure 5](#)). This increase is characterized by a two-phase kinetic: i) a rapid phase during the first 24 hours ($k_{us} = 1.30 \text{ ng.g}^{-1}_{DW} \cdot \text{d}^{-1}$); and ii) a slower, long-term accumulation phase ($k_{ul} = 0.24 \pm 0.1 \text{ ng.g}^{-1}_{DW} \cdot \text{d}^{-1}$; [Supplementary Table 2](#)).

Unlike the studies on aquatic plants, the accumulation kinetics in *M. gigas* indicate that the organisms did not reach an equilibrium between accumulation and elimination during this 21-day exposure period, leading to bioaccumulation of Gd_{anth} (BCF > 1). During the 14-day depuration period, Gd_{anth} concentrations decrease linearly ($k_e = 0.26 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$) but do not return to pre-exposure levels. The half-life ($t_{1/2}$) of Gd_{anth} in the whole soft body is 12 days, meaning it takes 12 days to eliminate 50% of Gd_{anth}. This suggests that the absorption rate of Gd_{anth} at the individual scale exceeds the elimination processes. Under these exposure conditions, Gd_{anth} is therefore bioaccumulated by *M. gigas*. It is important to note that aquatic organisms are continuously exposed to WWTP effluents and thus to Gd-CAs, potentially leading to the bioaccumulation of these contaminants in populations of *M. gigas* on the long term.

V.4.5.2. Organ-specific accumulation kinetics

In bivalves, the filtration activity *via* the gills serves both respiration and feeding purposes (Gosling, 2003). In this study, the sole exposure pathway for the individuals is the dissolved phase passing through the gills, which are in direct contact with the Gd_{anth}-contaminated environment (Lachaux et al., 2023). The highest absorption rate is measured in the gills during the first 24 hours ($k_{us} = 3.29 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$; Figure 5). The concurrent observation of increasing concentrations in the gills and other organs suggests that Gd_{anth} crosses the gill membranes, enters the hemolymph, and is distributed further throughout the organism (Marigómez et al., 2002). This hypothesis aligns with the transfer of Gd_{anth} in the form of Gd-DOTA across the gill tissues. Indeed, Gd-DOTA is designed to efficiently cross human biological barriers (e.g. blood-brain, intestinal, endothelial) without degradation, allowing it to be distributed by the blood throughout the organism (e.g. Bellin and Van Der Molen, 2008; Souza et al., 2021). In oysters, an open circulatory system transports hemolymph throughout the organism (Gosling, 2003). Hemolymph is then found in sinuses that bathe the organs, with the sinus surrounding the adductor muscle being the largest (Gagnaire et al., 2008). It seems possible that Gd_{anth} is transferred to the muscle via the adjacent hemolymph, explaining the high absorption rate observed for this organ during the first 24 hours ($k_{us} = 0.82 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$; Supplementary Table 2). After the first 24 hours, the lowest absorption rates are observed in the gills ($k_{ul} = 0.16 \pm 0.12 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$) and muscle ($k_{ul} = 0.05 \pm 0.04 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$), where Gd_{anth} concentrations seem to reach a plateau by the end of the exposure period (i.e. at T21). On the last day of exposure, absorption rates are nearly zero, with $0.07 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$ and $0.03 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$ for the gills and muscle, respectively. These plateaus indicate an equilibrium between accumulation and depuration processes in the gills and adductor muscle. Perrat et al. (2017) report effective exclusion mechanisms in the gills of *Corbicula fluminea* and *Dreissena rostriformis bugensis* exposed to Gd-DOTA, resulting in lower

Gd_{anth} concentrations in this organ compared to the digestive glands. In *M. gigas*, similar mechanisms may explain the plateaus reached in these organs.

During direct exposure, part of the mantle is also exposed to the environment (Marigómez et al., 2002; Yen Le et al., 2020). The remaining tissues comprises labial palps in contact with the environment to transport food to the mouth, the heart transporting hemolymph, and the intestine (Gosling, 2003). Thus, Gd_{anth} can penetrate the mantle and the remaining tissues either by directly crossing biological membranes or via the gills and hemolymph transport. Regardless of the transport mechanisms, these tissues exhibit linear and slow accumulation kinetics ($k_u = 0.25 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$ for the mantle; $k_u = 0.38 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$ for the remaining tissues) without reaching equilibrium between accumulation and depuration over 21 days of exposure (Figure 5).

Due to their high capacity to bioaccumulate trace metals, bivalves are considered excellent biomonitor species for these elements (e.g. Phillips and Rainbow, 1994). This bioaccumulation capacity is linked to effective detoxification mechanisms (e.g. exclusion, lysosome action, co-precipitation in insoluble granules, binding to soluble proteins such as metallothioneins; e.g. Bustamante and Miramand, 2005; Marigómez et al., 2002; Phillips and Rainbow, 1994). These defense mechanisms are particularly effective in the digestive gland, which generally shows a high capacity for contaminant accumulation (e.g. Bustamante and Miramand, 2005; Marigómez et al., 2002). Throughout the contamination period, the digestive gland of *M. gigas* individuals shows increasing Gd_{anth} concentrations, associated with high absorption rates ($k_{us} = 1.83 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$; $k_{ul} = 0.80 \pm 0.16 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW}}.\text{d}^{-1}$) and the highest final Gd_{anth} concentrations compared to other organs (Figure 5). Other authors have also observed significant Gd_{anth} bioaccumulation in the digestive gland of bivalves exposed to Gd-CAs (Hanana et al., 2017; Perrat et al., 2017). These authors also demonstrated defensive mechanism responses in the digestive gland during these exposures. Thus, the implementation of effective defense mechanisms in the digestive gland could explain the rapid Gd_{anth} accumulation kinetics in *M. gigas*.

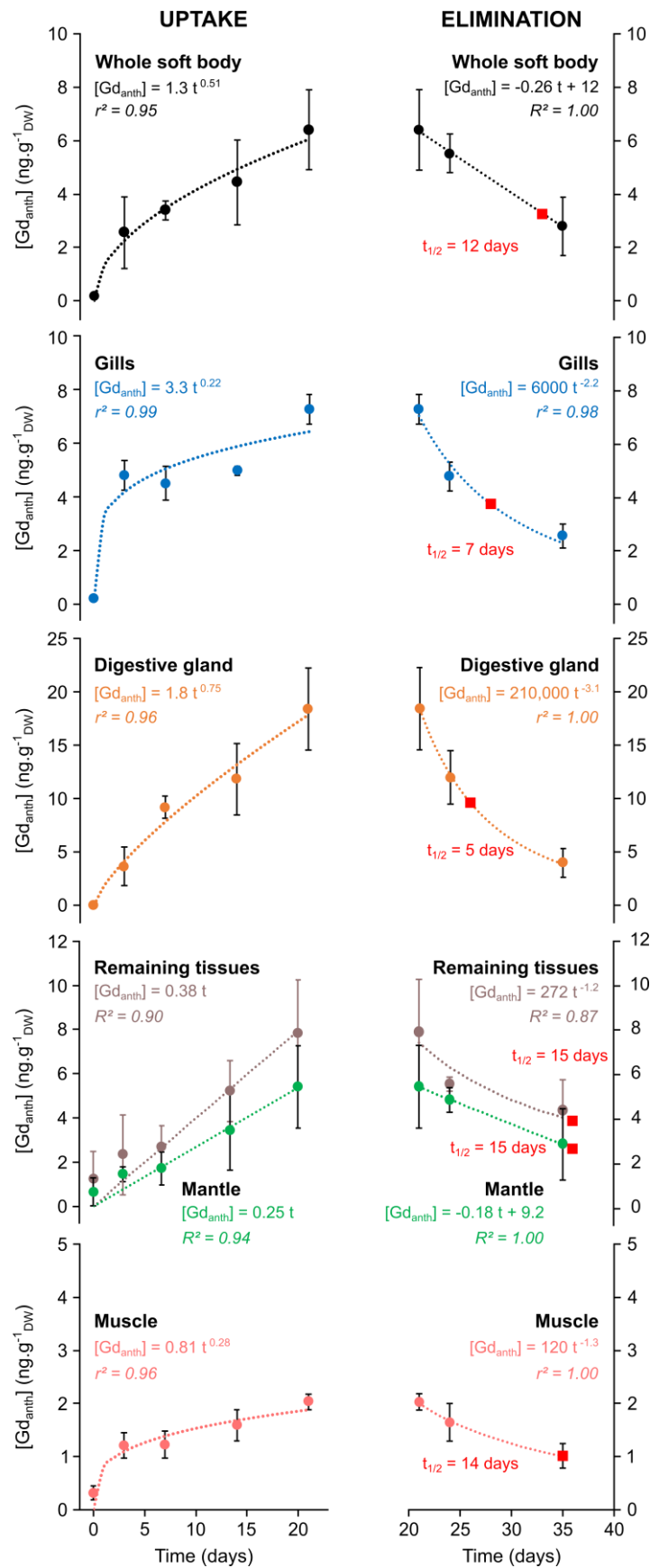


Figure 5: Accumulation and depuration kinetics of Gd_{anth} in the whole soft body and organs. Mean concentrations (\pm SE) at each time point of analysis ($n = 3$). Equations and associated determination coefficients for power (r^2) and linear (R^2) regressions. Half-life of Gd_{anth} ($t_{1/2}$ in days; red square) in whole soft bodies and organs during the depuration phase.

V.4.5.3. Organ-specific depuration kinetics

Apart from the mantle, all tissues exhibit a two-phase depuration pattern, with a rapid phase in the first 24 hours followed by a slower depuration phase (**Figure 5**). Regardless of the depuration phase, the highest elimination rates are observed in the digestive gland ($k_{es} = 2.43 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW.d}^{-1}}$; $k_{el} = 0.93 \pm 0.53 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW.d}^{-1}}$) and the gills ($k_{es} = 0.69 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW.d}^{-1}}$; $k_{el} = 0.31 \pm 0.14 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW.d}^{-1}}$; **Supplementary Table 2**). Consequently, the half-lives of Gd_{anth} in these organs are thus 5 and 7 days for the digestive gland and gills, respectively. These rapid elimination rates are consistent with the hypothesis of effective exclusion mechanisms in the gills and detoxification processes in the digestive gland (**Hanana et al., 2017; Perrat et al., 2017**). In contrast, the muscle exhibits the lowest elimination rates in both phases ($k_{es} = 0.12 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW.d}^{-1}}$; $k_{el} = 0.07 \pm 0.02 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW.d}^{-1}}$) resulting in a Gd_{anth} half-life of 14 days, whereas less than 3 days were required to accumulate an equivalent concentration during the exposure period. In addition to being responsible for valve opening and closing, the adductor muscle also plays a role in storing and mobilizing nutrients necessary for growth (**Li et al., 2019; Mathieu and Lubet, 1993**). One hypothesis is that the muscle acts as a storage organ for Gd_{anth} , explaining the observed accumulation and depuration kinetics. On the final day of depuration (i.e. T35), the depuration kinetics for the gills, digestive gland, remaining tissues, and adductor muscle approach a plateau in Gd_{anth} concentrations. Although this plateau is not fully reached at T35, **Yen Le et al. (2020)** reported that such kinetics indicate sequestration of the contaminant within the tissues. This hypothesis of Gd_{anth} sequestration aligns with the concept of effective defense mechanisms in *M. gigas*.

Finally, the mantle is the only organ showing linear depuration kinetics, with a low elimination rate ($k_e = 0.18 \text{ ng.g}^{-1}_{\text{DW.d}^{-1}}$) resulting in a Gd_{anth} half-life of 15 days. The mantle of bivalves has numerous roles (**Gosling, 2003**), including interfacing with the extrapallial fluid (EPF) and transferring elements necessary for shell formation, notably Ca (**Yen Le et al., 2020**). Moreover, **Schöne and Krause (2016)** reported that long-term metal storage in the shell is an effective pathway for contaminant elimination. Indeed, several authors have observed the presence of Gd_{anth} in the shells of marine bivalves exposed *in situ* to Gd-CA discharges (e.g. **Akagi and Edanami, 2017; Le Goff et al., 2019; Valdés-Vilchis et al., 2021**). The kinetics observed in the mantle of *M. gigas* might indicate an excretion mechanism via the gradual transfer of Gd_{anth} to the EPF for subsequent incorporation into the shell as an inert form.

However, the nature and amount of incorporated elements are under strong biological and crystallographic constraints, and only elements that can substitute Ca^{2+} in the crystal lattice can be integrated into the shell (**Schöne and Krause, 2016**). REEs, including Gd, are known to meet these conditions and are incorporated into the shells of bivalves (e.g. **Bau et al., 2010; Merschel and Bau,**

2015; Mouchi et al., 2020) due to their ionic radii being close to that of Ca^{2+} (Shannon, 1976). One hypothesis is that Gd_{anth} in the EPF is not solely present as stable Gd-DOTA, but that a portion is degraded, releasing Gd^{3+} into the EPF. Melzner et al. (2011) reported that a low $p\text{CO}_2$ is maintained in the EPF of bivalve mollusks to keep Ca as a free ion for biomineralization. Additionally, this fluid is supersaturated with inorganic and organic elements, including many macromolecules (Schöne and Krause, 2016; Yen Le et al., 2020), and these conditions could favor transmetallation mechanisms between Gd-DOTA and elements present in the EPF (e.g. Corot et al., 1998; Idée et al., 2006; Rogosnitzky and Branch, 2016). The hypothesis of Gd-DOTA degradation in the EPF of *M. gigas* would then support the observations made by Le Goff et al. (2019). In the shells of *Pecten maximus*, these authors showed an accumulation of Gd_{anth} correlated with the consumption of Gd-CAs over the years. However, they observed a sharp decrease in accumulated concentrations with the shift in Gd-CA usage from the widespread use of linear Gd-CAs, which are prone to transmetallation processes, to the use of macrocyclic and stable Gd-CAs such as Gd-DOTA. Thus, a low rate of Gd-DOTA transmetallation in the EPS would explain the lower accumulations observed by Le Goff et al. (2019). Given the known toxicity of Gd^{3+} (e.g. Andrade et al., 2023; Figueiredo et al., 2022a; Henriques et al., 2019; Lachaux et al., 2023), it is crucial to conduct further studies to evaluate whether these Gd^{3+} release processes can occur within aquatic organisms such as *M. gigas*.

V.5. Conclusion

This comprehensive study on the bioaccumulation and distribution of Gd compounds, specifically Gd-DOTA, in the Pacific oyster *Magallana gigas* reveals significant insights into the environmental impact and biological interactions of REEs. It represents the first assessment of Gd-DOTA organotropism and kinetics of accumulation and depuration in one of the world's most widely cultivated marine bivalve species (Botta et al., 2020; litembu et al., 2023). Coupling laboratory experiment and an innovative normalizing approach for REE concentrations (i.e. using control individuals), this research highlighted the bioavailability and bioaccumulation of Gd-DOTA, as well as the organ-specific distribution of this emerging contaminant.

In the current environmental context, aquatic organisms face constant exposure to Gd-CAs released through WWTP effluents. The evidence, both in natural setting and controlled experiments, of bioaccumulation of these Gd-CAs raises new issues. Recent findings revealing the bioavailability of Gd-DOTA and other Gd-CAs through oral ingestion in humans (Souza et al., 2021) underscore concerns about the transfer of these contaminants to consumers of aquatic species, including humans. Consequently, defining current and future exposure levels to these emerging contaminants is imperative.

While the chosen exposure concentration in this study (i.e. 1000 ng.L⁻¹) provided results consistent with available *in situ* literature, further exploration of the long-term effects and biological responses of these emerging contaminants, especially in economically important species (e.g. bivalve mollusks or cephalopods; fish) is warranted. New laboratory experiments under realistic conditions of concentration and exposure time are essential to evaluate these effects comprehensively.

Finally, insights into the organ-specific distribution and accumulation kinetics of Gd-DOTA in *M. gigas* provides valuable guidelines for monitoring these emerging contaminants through biomonitoring programs. Traditional environmental monitoring often assesses metallic contaminants at the scale of whole soft bodies (e.g. Claisse, 1989). However, the high concentrations of Gd_{anth} measured in the digestive gland, contrasting with its lower proportion in the mantle, suggest a strong dilution effect of Gd_{anth} signals in the whole soft body, primarily influenced by mantle mass. This observation, supported by field studies (Barrat et al., 2022), underscores the necessity to adapt biomonitoring methodologies to accurately characterize contamination levels by medically derived Gd in aquatic ecosystems.

Synthèse du chapitre

Zoom 3.A Consommation de Gd-CAs en France de 2014 à 2022

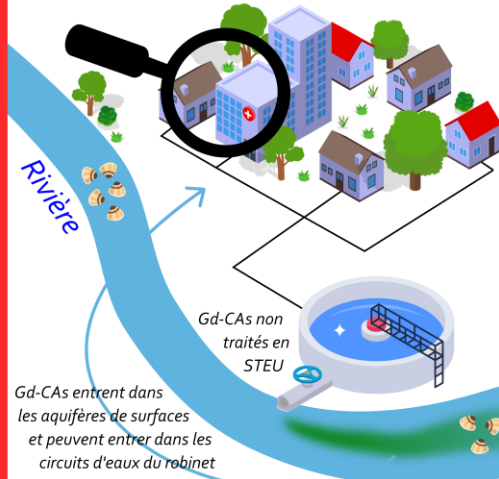
- Consommation croissante de Gd-CAs avec > 2 million de prescriptions / an depuis 2021
- 24% des examens IRM avec injection de Gd-CAs
- 99% des Gd-CAs sont macrocycliques et 70% des Gd-CAs sont du Gd-DOTA



- Synthèse du Chapitre 3 -

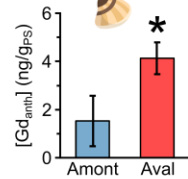
Les agents de contraste à base de Gd (Gd-CAs)

- Commercialisation à la fin des années 1980 et massivement utilisés aujourd'hui
- Injectés lors d'examens IRM puis éliminés par voie urinaire et transférés jusqu'aux milieux aquatiques sans être dégradés
- Gd-CAs sont des contaminants émergents dans les milieux aquatiques et observés dans de très nombreux pays à travers la planète



Etude 3.B *Corbicula fluminea* : A sentinel species for urban Rare Earth Element origin

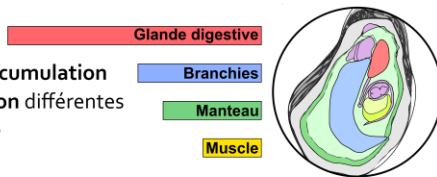
- Encagements de *C. fluminea* en amont et aval d'un rejet de STEU
- Présence d'anomalies positives en Gd dans les eaux de rivière & les individus à l'aval du rejet de STEU



- Première étude démontrant *in situ* la bioaccumulation du Gd_{anth} chez une espèce d'eau douce
- *C. fluminea* est une bonne espèce bioindicatrice de ces contaminants émergents

Etude 3.C Cinétiques d'accumulation et de dépuración organe-spécifique d'un agent de contraste au gadolinium chez *Magallana gigas*

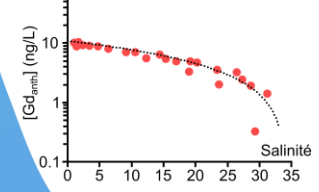
- Huitres exposées au Gd-CA le plus consommé en France (Gd-DOTA)
- Normalisation des individus contaminés par les individus contrôlés
- Biodisponibilité du Gd-DOTA & Bioaccumulation dépendante de l'organe
- Cinétiques d'accumulation et de dépuración différentes selon l'organe
- Gd présent sous forme de Gd-DOTA dans les tissus



Gradient de salinité

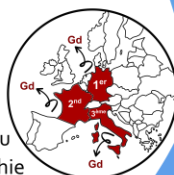
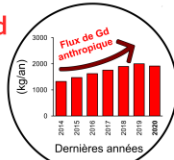
Estuaire Zoom 3.B Transferts et comportement du Gd_{anth} sur le continuum Garonne-Gironde

- Comportement conservatif du Gd_{anth} face au gradient de salinité
- Gd_{anth} sous forme de Gd-CAs stables & non dégradés



Etude 3.A European fluxes of medical gadolinium to the ocean : A model based on healthcare databases

- Flux basés sur la consommation de Gd-CAs, la démographie et les examens IRM en France
- Flux croissant en France entre 2014 (1.3 t/an) & 2020 (2.0 t/an), majoritairement transportés par les fleuves majeurs : Seine > Rhône > Loire > Gironde > Rhin-Meuse
- Extrapolation du modèle aux 48 pays d'Europe en 2015
- Contribution majeure de 3 pays couplant un haut niveau d'accès aux soins d'imagerie et une forte démographie



Océan

Bioaccumulation de Gd_{anth} observée chez plusieurs espèces de bivalves marins



Conclusion et Perspectives

L'écodynamique des Terres Rares (REEs) dans les écosystèmes aquatiques, le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan et à l'interface Milieu-Organismes, reste encore peu étudiée. Une approche pluridisciplinaire, combinant géochimie environnementale et écotoxicologie aquatique ainsi qu'une perspective multi-échelles couvrant un large spectre spatio-temporel est nécessaire pour une compréhension complète de cette dynamique. Cette connaissance est cruciale face à l'exploitation et aux rejets croissants des REEs par nos sociétés modernes.

I. Conclusions majeures

Ces travaux de thèse visaient à approfondir nos connaissances sur l'écodynamique des REEs à travers trois objectifs principaux :

- i) Synthétiser les connaissances à l'échelle globale sur la géochimie des REEs naturelles ou anthropiques le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan et sur la bioaccumulation des REEs chez les organismes aquatiques ;
- ii) Approfondir la compréhension du transfert des REEs naturelles à l'interface milieu-organisme et entre les organismes aquatiques, en développant des méthodologies innovantes pour étudier la bioaccumulation de ces éléments ;
- iii) Réaliser un focus sur le Gd d'origine médicale, en évaluant les trajectoires de contamination (i.e. évolution temporelle) le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan et le potentiel de bioaccumulation par les organismes aquatiques.

Les principales conclusions de cette thèse seront synthétisées, suivies de perspectives détaillées qui souligneront les verrous scientifiques encore présents.

I.1. Synthèse des connaissances sur la géochimie et la bioaccumulation des REEs

Une synthèse des connaissances en géochimie a permis de définir les niveaux de concentrations, le partitionnement, le fractionnement et le comportement des REEs naturelles le long du continuum Rivière-Estuaire-Océan (cf. [Chapitre 1](#)). Une campagne océanographique, réalisée le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde ([Zoom 1.A](#)), a permis de montrer que les REEs dissoutes suivaient un comportement non conservatif (i.e. abattement, relargage), entraînant des fractionnements visibles sur les spectres en REEs, avec un enrichissement progressif des LREEs vers les HREEs et une anomalie positive en La dissous. De plus, l'anomalie négative en Ce, classiquement observée dans la fraction dissoute du milieu marin, ne se développe pas dans l'estuaire de la Gironde, soulignant le rôle crucial des estuaires dans la transformation des signatures en REEs des eaux continentales vers celles des eaux marines. De nombreux processus géochimiques impliquant les

REEs naturelles dans les hydrosystèmes sont encore à définir ou à approfondir (e.g. comportement le long du gradient de turbidité, rôle de la matière organique ou des taux d'oxygénation), nécessitant de poursuivre les approches d'observation. En particulier, **la définition de niveaux de référence et l'évaluation des niveaux de contamination en REEs à l'échelle des bassins versants sont prioritaires**, en raison de la multiplication des contaminations en Gd et de l'apparition progressive de nouvelles sources de REEs anthropiques (e.g. Sm, La ; Klaver et al., 2014 ; Lerat-Hardy et al., 2019) d'origines diverses ou encore inconnue, qui perturbent les signatures géochimiques naturelles.

Une synthèse sur l'écodynamique des REEs chez les organismes aquatiques a été réalisée (i.e. rôle biologique, concentrations, transferts, variabilité), incluant la création d'une base de données (**Zoom 2.A**) et la publication d'un article (**Etude 2.A**). Cette compilation de plus de 19 000 données de concentrations en REEs, couvrant 102 articles entre 1973 et 2023, a permis de proposer 16 niveaux de référence en REEs naturelles chez des embranchements (ou groupes) d'espèces dulçaquicoles et marines (e.g. mollusques, arthropodes, poissons, zooplancton ; **Etude 2.A**). L'analyse des données montre une dilution trophique des concentrations en REEs (i.e. absence bioamplification) et une influence marquée du mode de vie des espèces (i.e. benthique versus pélagique) sur leurs niveaux de bioaccumulation à l'échelle globale. L'accès libre à la base de données pourra permettre à la communauté scientifique de s'en saisir pour la compléter, la réutiliser et contextualiser leurs futurs travaux en s'appuyant sur ces niveaux de référence.

En parallèle de la nécessité de davantage documenter certaines aires géographiques (e.g. Afrique, Europe Centrale, Océan Indien) et certains embranchements (e.g. phytobenthos, échinodermes, annélides, cnidaires autres que scléactiniaires), il apparaît crucial d'approfondir les connaissances sur les écosystèmes à l'interface Continent-Océan (e.g. estuaires, baies, delta, lagunes, mangroves), particulièrement vulnérables aux changements globaux et aux pressions anthropiques, y compris les rejets de REEs. La mise en place de réseaux d'observations pluridisciplinaires, combinant des suivis géochimiques (e.g. caractérisation du milieu) et biologiques (e.g. niveaux de bioaccumulation) est essentielle pour comprendre l'impact des contaminations sur ces écosystèmes vulnérables.

1.2. Approfondissement des connaissances aux interfaces Milieux-Organismes et inter-organismes à l'aide de méthodes innovantes

A partir de la synthèse des connaissances précédemment présentée, plusieurs travaux ont été menés sur l'intérêt de travailler sur les spectres normalisés, leurs descripteurs (i.e. anomalies, ratios) et leurs normalisateurs pour étudier les REEs chez les organismes aquatiques. Les recherches sur sept espèces représentatives de la macrofaune benthique de la vasière Ouest-Gironde (**Etude 2.B**) ont démontré l'importance d'étudier les traits biologiques et écologiques pour comprendre

l'écodynamique des REEs à l'interface Milieux-Organismes. Cette étude s'est appuyée sur une approche multivariée quantitative, définissant sept descripteurs (i.e. 3 ratios, 3 anomalies, la Σ REEs) expliquant presque toute la variabilité intra- et interspécifique. Cette méthode statistique robuste, combinée à l'analyse des traits biologiques et écologiques, apparaît comme une méthodologie pertinente pour approfondir nos connaissances sur les REEs aux interfaces Milieux-Organismes et inter-organismes.

La méthode d'analyse classique des spectres en REEs est visuelle donc subjective. La méthode multivariée utilisée dans l'**Etude 2.B**, bien que basée sur une approche visuelle des spectres, a permis de définir quantitativement et objectivement la non redondance des six descripteurs de forme pour expliquer la variabilité des spectres. **Ce premier pas vers une analyse quantitative et objective nécessite d'être approfondi afin de développer une méthodologie robuste pour l'analyse des spectres en REEs.**

Il reste de nombreuses lacunes concernant le transfert des REEs aux interfaces Milieux-Organismes et inter-organismes, notamment aux échelles populationnelles ou intra-individuelles (cf. [Chapitre 2](#)). Les travaux présentés dans le **Zoom 2.B** et réalisés sur la vasière Ouest-Gironde chez la sole commune (*Solea solea*) ont mis en évidence le manque d'informations concernant les effets de l'âge et du sexe sur les niveaux de bioaccumulation en REEs. De plus, cette étude a souligné l'importance de la signature en REEs des organes pour comprendre les voies de transfert de ces éléments. Bien que le transfert trophique des REEs soit globalement dirigé par un processus de dilution trophique à l'échelle globale, il semble pertinent d'évaluer ces transferts à l'échelle individuelle. En étudiant les régimes trophiques des espèces (i.e. quelles espèces sont consommées et en quelle quantité), il serait possible d'évaluer la part de REEs transférée vers le prédateur. Coupler cette approche avec l'évaluation de l'organotropisme des REEs permettrait de mieux comprendre les transferts inter- et intra-organismes et d'aboutir à une meilleure compréhension générale du transfert trophique des REEs à l'échelle des réseaux trophiques. **Les perspectives permettant de mener à bien ces travaux résident dans la définition de nouvelles méthodologies spécifiques à l'étude des organismes aquatiques, comme la définition de normalisateurs biologiques.**

1.3. Trajectoires de contaminations en Gd_{anth} dans le milieu et bioaccumulation

Sur la base d'une approche générale des différentes sources de contaminations en REEs présentes dans les compartiments abiotiques (cf. [Chapitre 1](#)) et biotiques (cf. [Chapitre 2](#)), ces travaux de thèse se sont amplement focalisés sur la contamination en REEs dominants aujourd'hui les hydrosystèmes en France : la contamination au Gd d'origine médicale. La nécessité actuelle de définir les trajectoires

(i.e. évolutions temporelles) de contamination et les potentiels de bioaccumulation de ces contaminants a conduit à la réalisation de trois études.

Premièrement, un modèle de flux de Gd_{anth} a été développé (**Etude 3.A**) en se basant sur des données de consommation des agents de contraste à base de Gd (Gd-CAs), responsables de ces contaminations en Gd_{anth} . Les données publiques de consommation en France entre 2014 et 2022 (**Zoom 3.A**) ont été analysées, prenant en compte différentes métadonnées disponibles (i.e. type de molécule, classe d'âge et sexe des patient). Ce modèle, construit à l'échelle de la France et extrapolé à l'Europe, a mis en évidence la contribution majeure de l'Allemagne, de la France et de l'Italie au flux européen annuel de Gd_{anth} exporté à l'océan. **Affiner ce modèle pour la France permettrait de l'utiliser comme un outil de gestion et de projection de l'évolution du Gd_{anth} à long terme, à bas coûts, et à des échelles spatiales et temporelles restreintes. Cela nécessiterait alors l'implémentation de données complémentaires (e.g. taux d'abattement en STEU, données démographiques, activité médicale).** Une application de ce modèle à des pays extérieurs à l'Europe pourrait également être pertinente pour évaluer à grande échelle l'emprise spatiale des contaminations en Gd_{anth} .

A une échelle plus locale, les travaux réalisés sur une petite rivière urbaine de l'agglomération bordelaise ont démontré la présence de contaminations en Gd_{anth} chez des mollusques bivalves d'eau douce (*Corbicula fluminea*), engagés à l'aval d'un rejet de STEU (**Etude 3.B**). Cette étude, combinant approches géochimiques et écotoxicologiques, a révélé une bioaccumulation de Gd d'origine médicale à l'aide d'un normalisateur biologique local (i.e. des individus engagés à un site non contaminé en Gd_{anth}). Cette étude, publiée en 2020, est encore aujourd'hui la seule à avoir mis en lumière de telles contaminations chez une espèce d'eau douce malgré les niveaux de contamination élevés dans ces écosystèmes. **Il semble alors crucial de s'intéresser aux verrous méthodologiques pouvant limiter ou altérer la visualisation des anomalies positives en Gd chez les organismes aquatiques et de définir quelles espèces sont les plus adaptées à la biosurveillance de Gd_{anth} .**

Enfin, les travaux menés en laboratoire (**Etude 3.C**) ont évalué de façon inédite l'organotropisme et les cinétiques d'accumulation et de dépuraction du Gd-CA le plus utilisé en France : l'acide gadotérique (Gd-DOTA). Cette étude a mis en lumière la biodisponibilité et la bioaccumulation du Gd-DOTA chez l'huitre creuse *Magallana gigas*, une des espèces conchylicoles les plus exploitées. En utilisant avec succès un normalisateur biologique local (i.e. les individus de la condition non contaminée), cette étude a montré des différences de niveaux de bioaccumulation selon les organes et un organotropisme différent entre Gd naturel et Gd_{anth} . L'analyse des cinétiques d'accumulation et de dépuraction a également révélé la mise en place de mécanismes de défense efficaces chez *M. gigas*.

II. Perspectives étendues et Recommandations

Parmi les pistes de perspectives proposées, certaines sont développées dans cette partie et ciblent principalement le Gd_{anth}.

II.1. Verrous autour des trajectoires de contaminations en Gd-CAs

II.1.1. Etablissement de valeurs de référence et distribution spatiale des contaminations

Classiquement, l'identification de sources anthropiques en ETM repose sur la comparaison entre les teneurs mesurées dans un hydrosystème et des valeurs de référence, visant à se rapprocher le plus possible de bruits de fond géochimiques. **Toutefois, l'emprise spatiale des contaminations métalliques rend complexe la quantification de ces références nécessaires à l'évaluation des pressions anthropiques.**

Entre les années 1990 et 2010, des études sur le Rhin ont mis en évidence une amplification progressive des contaminations en REEs. [Bau and Dulski \(1996\)](#) ont observé les premières anomalies en Gd dans les eaux du Rhin ([Figure 1A](#)). [Kulaksiz and Bau \(2011a\)](#) ont rapporté ensuite l'apparition d'anomalies positives en La dissous, à l'aval des rejets d'une usine de fabrication de catalyseurs utilisant des REEs ([Figure 1A](#)). Enfin, ces mêmes auteurs ont détecté des rejets en Sm dissous provenant de cette industrie ([Figure 1A](#) ; [Kulaksiz and Bau, 2013](#)). Ils ont également constaté la présence de contaminations généralisées en REEs dissoutes dans le panache du rejet industriel ([Figure 2B](#)).

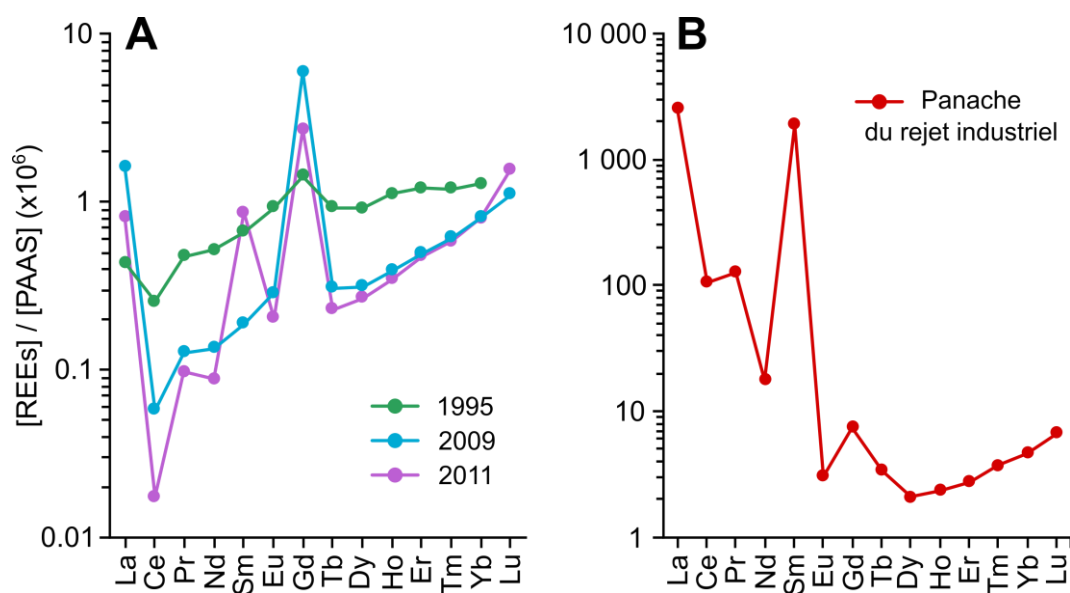


Figure 1 : Spectres normalisés au PAAS de la fraction dissoute (< 0.2 μm) des eaux du Rhin : A) au site Leverkusen en 1995 ([Bau and Dulski, 1996](#)), en 2009 ([Kulaksiz and Bau, 2011a](#)) et en 2011 ([Kulaksiz and Bau, 2013](#)) ; et B) dans le panache du rejet industriel ([Kulaksiz and Bau, 2013](#)).

L'exemple du Rhin, bien qu'associé à une seule usine de catalyseurs, illustre la multiplication des sources de contamination en REEs. Aujourd'hui, de nombreuses sources de contaminations existent : i) les contaminations diffuses en LREEs, issues de leur utilisation dans les pots catalytiques automobiles (e.g. [Lerat-Hardy et al., 2021](#) ; [Mleczek et al., 2018](#) ; [Wiseman et al., 2016](#)) ; ii) l'utilisation d'argiles dopées au La pour le piégeage du phosphore dans certains lacs eutrophes (e.g. [D'Haese et al., 2019](#)) ; iii) l'usage de REEs dans d'autres médicaments que les Gd-CAs, comme pour le traitement des cancers (e.g. [Ascenzi et al., 2020](#) ; [Wang and Li, 2022](#)) ; ou encore iv) les d'additifs alimentaires riches en REEs pour l'élevage porcin dont l'usage est autorisé dans l'Union Européenne ([Squadrone et al., 2018](#) ; [Tommasi et al., 2021](#)). **La multiplication des sources et des types de REEs employés peut à long terme perturber les spectres en REEs, rendant difficile la définition des signatures naturelles d'un système.** Il est crucial de définir des niveaux de référence pour caractériser les hydrosystèmes et pouvoir évaluer ou anticiper des contaminations à long terme. Actuellement, les contaminations en REEs sont encore émergentes, offrant une opportunité de mettre en place des réseaux d'observations sur des sites stratégiques dans un objectif long terme. Des recommandations complémentaires seraient de : i) élargir la liste des métaux prioritaires ; ii) re-analyser des échantillons conservés dans des laboratoires ou instituts ; ou encore iii) compiler l'ensemble des données disponibles (e.g. programme FOREGS ; [Salminen et al., 2005](#)) pour permettre de définir ces niveaux de références.

II.1.2. Affiner le modèle de flux de Gd_{anth} à l'échelle de la France

Le modèle de flux de Gd_{anth} développé dans ces travaux de thèse (**Etude 3.A**) est une approche novatrice et à moindres coûts permettant de suivre annuellement les flux émis par la France. Affiner ce modèle permettrait d'obtenir des flux plus réalistes à des échelles spatiales et temporelles plus fines, accompagnant ainsi les approches géochimiques et biologiques réalisées *in situ* dans le cadre de réseaux d'observations. Pour affiner ce modèle, il est pertinent d'implémenter des données supplémentaires à l'aide, notamment, de traitements par SIG (Système d'Information Géographique). Ces implémentations peuvent être développées selon les trois axes évoqués dans les conclusions générales :

- **Implémentation des taux d'abattement en STEU.** Généralement, il est admis que les Gd-CAs linéaires comme macrocycliques ne sont pas abattus en STEU. Pourtant, [Lawrence et al. \(2010\)](#) ont montré que les étapes de traitement par osmose inverse, actuellement en place dans certaines STEU modernes, peuvent éliminer jusqu'à 99.85% des Gd-CAs, y compris les Gd-CAs macrocycliques et stables comme le Gd-DOTA. En France, toutes les STEU et leurs points de rejets sont géolocalisés, et les types de traitements en place sont connus (e.g. biofiltre, boue activée, lagunage). Il serait donc possible d'implémenter une pondération

permettant dans le modèle de flux de prendre en compte l'efficacité d'abattement des STEU selon leurs types de traitement. Cette implémentation permettrait également de suivre les trajectoires temporelles des flux de Gd_{anth} en suivant le perfectionnement progressif de ces traitements. **Une telle implémentation nécessite alors de : i) compiler les connaissances disponibles sur l'abattement des Gd-CAs selon les types de traitements ; et ii) réaliser des suivis complémentaires pour perfectionner et compléter ces connaissances.**

- **Implémentation d'une meilleure résolution démographique.** Initialement développé à l'échelle des régions françaises puis recoupé sous SIG à celle des grands bassins versants, le modèle de flux pourrait être pondéré par les densités de populations à une échelle spatiale plus fine (e.g. affluents, département, commune). Cela permettrait de donner un poids supérieur aux flux émis par les grandes villes par rapport aux zones rurales moins peuplées. Couplée aux empreintes spatiales des bassins versants, cette nouvelle résolution démographique permettrait d'obtenir des cartographies précises des flux à l'échelle spatiale souhaitée. **L'implémentation des projections démographiques pour les prochaines années permettrait également au modèle d'être un outil de gestion et de prédiction des flux de Gd_{anth} .**
- **Implémentation des activités médicales.** Le modèle de flux actuel se base sur une approche annuelle des flux de Gd_{anth} mais la littérature fait état de fortes variations des flux hospitaliers de Gd_{anth} (e.g. [Kümmerer and Helmers, 2000](#) ; [Lerat-Hardy et al., 2019](#)), directement liées à l'usage des appareils IRM qui varie selon le jour de la semaine ou les périodes de l'année (i.e. fermeture ou baisse d'activité des centres d'imageries le week-end ou en période de vacances). **L'implémentation de ces variations temporelles d'activités médicales permettrait alors d'élaborer des scénarios de contaminations minimales et maximales de l'environnement.** Il serait également pertinent de prendre en compte les mouvements de population, notamment en période estivale, afin de définir les aires géographiques sous très fortes pressions de contamination.

Enfin, il est crucial de rappeler que le développement et la pérennisation d'un tel modèle nécessitent impérativement le maintien de suivis géochimiques au travers de réseaux d'observations pour valider/optimiser les données du modèle. **Cette perspective d'un modèle de flux robuste, couplé à des suivis stratégiques du milieu naturel et des STEU, apparaît comme une solution adéquate pour la surveillance à long terme des contaminations environnementales en Gd d'origine médicale.**

II.1.3. Dégradation des Gd-CAs dans le milieu naturel et enjeux environnementaux

Si la perspective précédente propose une méthode efficace d'estimation et de projection des flux de Gd_{anth} à l'échelle de la France, ce modèle ne prend pas en compte le potentiel de dégradation des Gd-CAs dans le milieu naturel. A notre connaissance, une seule étude a évalué la dégradation des Gd-CAs macrocycliques en conditions environnementales réalistes. [Guerreiro and Brito \(2023\)](#) ont étudié la dégradation du Gd-DOTA en fonction de plusieurs paramètres (radiations solaires, salinité, température, pH) sur des périodes de temps allant de 1 à 36 jours selon les paramètres. Ces auteurs ont observé une absence générale de dégradation sauf dans deux conditions spécifiques. En conditions particulières ($pH < 4$; $S = 0$), ils ont montré une dégradation du Gd-DOTA à partir de 18 jours avec un maximum de 29% de dégradation après 36 jours. Ils ont également observé une dégradation de 4% du Gd-DOTA après une exposition de 4 jours aux rayonnements solaires estivaux et en conditions estuariennes de salinité ($S = 18$). **Ce dernier résultat souligne l'importance d'approfondir nos connaissances sur la dégradation des Gd-CAs en milieu estuarien, notamment en période estivale de faibles débits et de concentrations maximales en Gd_{anth} qui peuvent entraîner des problématiques environnementales majeures.**

En considérant l'estuaire de la Gironde, les temps de résidence des eaux peuvent atteindre entre 80 et 90 jours en période d'étiage ([Castaing and Jouanneau, 1979](#)). Durant ces périodes estivales de faibles débits, les concentrations en Gd_{anth} sont maximales ([Lerat-Hardy et al., 2019](#)), le gradient de salinité s'étend jusqu'à Bordeaux et les rayonnements solaires sont à leur maximum. Ces paramètres, couplés aux long temps de résidence des eaux et aux fortes concentrations en MES qui caractérisent cet estuaire, font de l'estuaire de la Gironde un excellent site d'étude pour évaluer le potentiel de dégradation des Gd-CAs.

Ainsi, la mise en place couplée de campagnes de terrain et d'expérimentations en laboratoire, mimant ces conditions spécifiques, sont des approches complémentaires permettant de définir des scénarios de dégradation pour les Gd-CAs actuellement en usage (i.e. Gd-CAs macrocycliques). Des travaux complémentaires, s'adaptant à des conditions environnementales diverses (e.g. crues hivernales, étiages estivaux, conditions normales), permettraient la définition de scénarios d'exposition des organismes aquatiques au Gd_{anth} . Ces informations sont cruciales pour comprendre à terme : i) les risques environnementaux et sanitaires ; et ii) le devenir de ces composés dans le milieu. Ces études contribueraient de manière significative à une meilleure gestion des risques liés aux REEs et permettraient de développer des stratégies d'atténuation adaptées aux spécificités des

écosystèmes aquatiques. La perspective d'intégrer ces connaissances dans le modèle de flux de Gd_{anth} renforcerait son efficacité et sa pertinence pour la surveillance environnementale à long terme.

II.2. Verrous méthodologiques pour l'étude des organismes aquatiques

II.2.1. Visualisation des anomalies positives en Gd chez les organismes

Depuis la publication de l'**Etude 3.B** en 2020 sur *Corbicula fluminea*, aucune autre étude n'a mis en évidence la présence de contamination en Gd_{anth} chez une espèce d'eau douce, malgré les contaminations croissantes dans ces écosystèmes. Dans ce contexte, il apparaît important de dresser un bilan synthétique des verrous méthodologiques entraînant cette absence de visualisation des anomalies positives en Gd chez les organismes.

Premièrement, il est important de rappeler que la mise en évidence d'anomalies, quelles qu'elles soient, repose sur une analyse visuelle et subjective des spectres en REEs. Cette subjectivité peut être évaluée à travers l'analyse visuelle du spectre moyen obtenu chez *C. fluminea*. Un observateur visualisant ce spectre pourra formuler quatre hypothèses en fonction desquelles il appliquera une méthode de quantification des anomalies appropriée (**Figure 2**) : Hypothèse n°1) Absence d'anomalie (**Figure 2A**) ; Hypothèse n°2) Présence d'une anomalie positive en Eu (**Figure 2B**) ; Hypothèse n°3) Présence d'une anomalie positive en Gd (**Figure 2C**) ; et Hypothèse n°4) Présence de deux anomalies positives, en Eu et Gd (**Figure 2D**). Quelle que soit l'hypothèse retenue, l'observateur pourra valider son hypothèse par la quantification d'une anomalie. **Ce cas d'étude met ainsi en lumière un verrou scientifique majeur relevant de la non objectivité de l'analyse des spectres en REEs.**

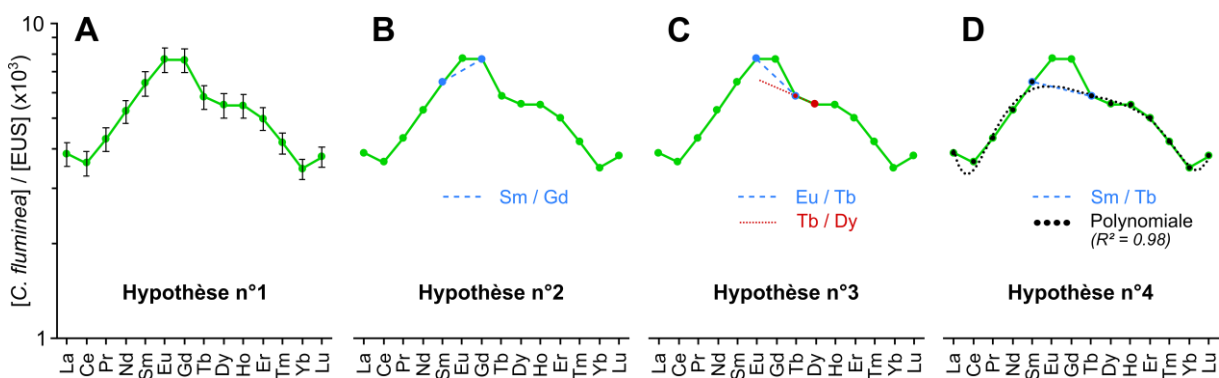


Figure 2 : Spectre normalisé à l'EUS (données de l'EUS selon [Bau et al., 2018](#)) des concentrations moyennes en REEs ($\times 10^3$) chez les individus de *Corbicula fluminea* encagés au site Aval STEU sur la Jalle. **A)** Hypothèse n°1, absence d'anomalie en Eu ou Gd (moyenne \pm SE ; $n = 5$). **B)** Hypothèse n°2, présence d'une anomalie positive en Eu (interpolation du binôme Sm/Gd). **C)** Hypothèse n°3, présence d'une anomalie positive en Gd (interpolation Eu/Tb ; extrapolation Tb/Dy). **D)** Hypothèse n°4, présences d'anomalies positives en Eu et Gd (interpolation Sm/Tb ; régression polynomiale d'ordre 6).

La difficulté d'observer une anomalie positive en Gd dans le cas de *C. fluminea* est intrinsèquement liée au fait que le spectre est de forme concave (i.e. enrichi en MREEs), montrant un maximum en Eu-Gd et limitant la visualisation des anomalies à ce point d'inflexion du spectre. Or, de nombreux

auteurs ont rapporté ces spectres concaves chez les organismes aquatiques (e.g. Dang et al., 2023 ; Strady et al., 2015 ; Zocher et al., 2022), notamment chez les mollusques bivalves (e.g. Akagi and Edanami, 2017 ; Briant et al., 2021 ; Merschel and Bau, 2015). **Ainsi, la présence régulière voire commune d'enrichissements en MREEs chez les organismes aquatiques est un verrou majeur pour la mise en évidence de contaminations en Gd.**

Pour surmonter ce verrou méthodologique, il est crucial de développer des approches plus objectives et quantitatives. Parmi les solutions possibles, nous pourrions envisager de changer de normalisateur. Cependant, les normalisateurs géochimiques usuels (e.g. EUS, NASC, PAAS) sont connus pour permettre l'obtention de spectres sensiblement identiques (e.g. Rétif et al., 2023 ; Barrat and Bayon, 2024) et ne permettent pas de s'affranchir de cet enrichissement en MREEs. De même, la présence fréquente d'une anomalie négative en Eu dans les matrices environnementales lors d'une normalisation à la Chondrite (e.g. Taylor and McLennan, 1988) ne rend pas plus aisée la visualisation d'anomalies sur la REE voisine (i.e. Gd). L'utilisation de méthodes statistiques plus robustes pourrait également être appliquée. Une autre solution pourrait être de développer des normalisateurs biologiques appropriés et locaux, comme cela a été fait pour *C. fluminea*. **La comparaison des spectres obtenus entre des individus contaminés et une référence non contaminée est alors une étape clef de la visualisation des anomalies positives en Gd.** De ce bilan, il apparaît alors pertinent de porter notre attention sur les perspectives entourant l'usage de normalisateurs biologiques.

II.2.2. Perspectives concernant les normalisateurs biologiques

Si l'utilisation de normalisateurs géochimiques prend tout son sens lors de l'étude des eaux et sédiments, ces références de normalisation peuvent s'avérer moins adaptées à l'étude des mécanismes biologiques (e.g. absorption, distribution, détoxification, élimination) contrôlant l'accumulation des REEs et du Gd_{anth} chez les organismes (Rétif et al., 2023). Dans leur étude, Rétif et al. (2023) ont abordé les grandes lignes directrices entourant les perspectives de l'utilisation de normalisateurs biologiques. **Ouvrir la porte au développement de normalisateurs biologiques nécessite alors de prendre en compte la complexité du monde vivant.** En effet, la diversité des mécanismes biologiques et de leurs modes d'actions pose nécessairement une question : **Comment définir un normalisateur biologique à la fois représentatif des organismes aquatiques et permettant une comparaison facilitée avec les autres études ?** Afin d'apporter des pistes de réflexions autour de cette question, il convient de définir les besoins scientifiques pouvant nécessiter l'usage d'un normalisateur biologique représentatif et/ou comparable.

Types de normalisateurs biologiques

Il est possible de définir un normalisateur biologique comme représentatif lorsque les données de concentrations en REEs sont au plus proche de l'organisme aquatique étudié. A l'opposé, la comparabilité ou le pouvoir comparatif d'un normalisateur peut être vu comme sa capacité à permettre une comparaison avec : i) la littérature ; ii) d'autres espèces ou groupes d'espèces ; iii) d'autres sites d'études plus ou moins distants géographiquement ; ou encore iv) d'autres périodes temporelles plus ou moins éloignées. En fonction des critères de représentativité et de comparabilité, plusieurs types de normalisateurs biologiques peuvent être envisagés (Figure 3) dont les normalisateurs locaux, spécifiques et globaux.

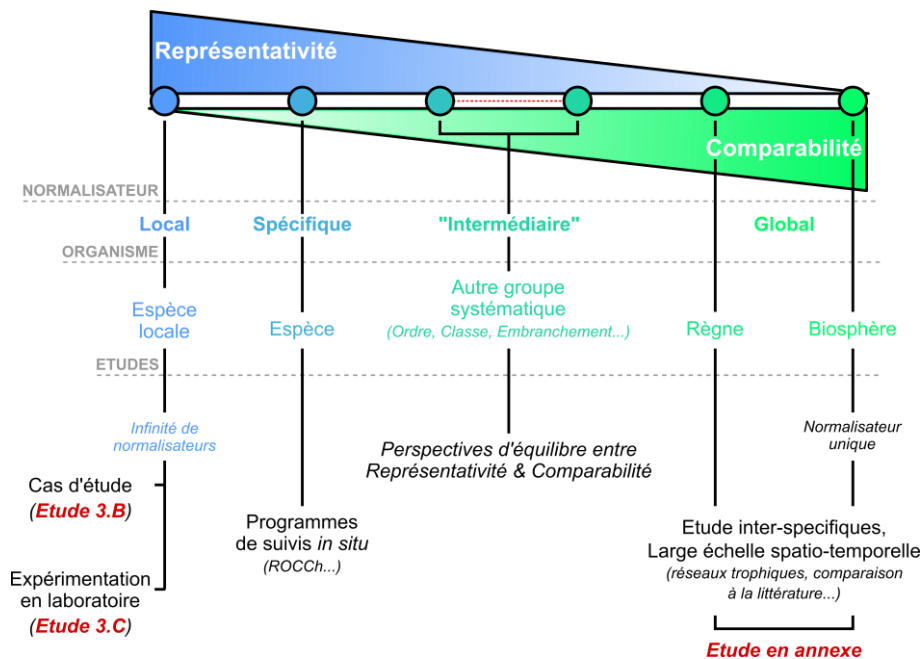


Figure 3 : Différents types de normalisateurs biologiques théoriques suivant leurs niveaux de représentativité des organismes aquatiques et leurs niveaux de comparabilité entre espèces ou études. Groupe systématique cible de chaque type de normalisateur biologique et type d'études associés.

Les normalisateurs locaux sont dérivés d'organismes prélevés sur des sites non contaminés à proximité des zones d'étude contaminées. Ils sont théoriquement d'une représentativité « totale » de l'environnement local permettant de minimiser les biais liés par exemple à des fonds géochimiques locaux et/ou des processus géochimiques spécifiques au site d'étude. Ces normalisateurs locaux permettent de s'affranchir au maximum des processus extérieurs (e.g. fractionnements des REEs liés aux processus géochimiques) et de s'intéresser à la variabilité intrinsèquement liée aux différences entre stations ou entre conditions expérimentales.

Il est ensuite possible de **définir des normalisateurs biologiques spécifiques (Figure 3), représentatifs d'une espèce unique, appliqués à des échelles spatiales et/ou temporelles plus larges.** Théoriquement, un normalisateur par espèce aquatique sur la planète pourrait être définie,

impliquant un très faible pouvoir comparatif. Ce type de normalisateurs peut alors s'avérer pertinent pour les programmes de suivis *in situ* où quelques espèces sentinelles sont suivies en routine. Par exemple, la mise en place de normalisateurs spécifiques à l'huître *M. gigas* et aux moules *Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis* pourraient être des perspectives intéressantes dans le cadre du Réseau ROCCH de l'IFREMER (Réseau d'Observation de la Contamination CHimique du littoral). De tels normalisateurs permettraient une identification des cas de contaminations environnementales en REEs, y compris en Gd d'origine médicale. Ils pourraient s'appliquer à de larges zones géographiques, dépassant les côtes françaises.

Malgré son critère peu représentatif, **un normalisateur biologique global a l'avantage d'être unique et applicable à l'ensemble des organismes aquatiques (Figure 3)**. Ce type de normalisateur pourrait s'avérer utile dans le cadre d'études sur le transfert trophique des REEs ou la distribution des REEs à l'échelle des écosystèmes. Ce normalisateur unique permettrait des comparaisons globales indépendamment du site, de l'espèce considérée, ou de la période temporelle, semblables aux normalisateurs géochimiques usuels (e.g. PAAS, NASC, EUS, Chondrite).

Développement de normalisateurs biologiques

Bien que des normalisateurs biologiques offrent des avantages pour l'étude des REEs et du Gd_{anth} chez les organismes aquatiques, il est important de noter qu'à l'exception des normalisateurs locaux, aucun normalisateur biologique n'existe à l'heure actuelle dans la littérature. Pourtant, dans de nombreux cas, y compris pour la mise en évidence d'anomalies positives en Gd chez les organismes, ces normalisateurs biologiques peuvent s'avérer utiles. Les derniers travaux menés lors de cette thèse ont conduit à une première proposition de normalisateurs biologiques applicables à l'échelle globale. Cette étude a été soumise au début 2024 à Chemosphere et nécessite encore des corrections majeures avant de pouvoir être resoumise. En raison de ce caractère non finalisé, cette étude est proposée en annexe de la thèse (cf. [Annexe 7](#)) et s'intitule : *A global-scale biological reference for normalizing REE concentrations in aquatic organisms*.

II.3. Verrous autour des espèces bioindicatrices du Gd d'origine médicale et autres REEs

Une bonne espèce bioindicatrice des REEs naturelles (i.e. majoritairement particulières) n'est pas forcément appropriée pour le Gd_{anth} dont les contaminations sont exclusivement présentes dans la fraction dissoute des eaux. En outre, il est primordial de considérer la spéciation de Gd_{anth}, notamment sa forme stable de Gd-CA (macromolécule organométallique).

Espèces bioindicatrices appropriées

La majorité des études rapportant une bioaccumulation *in situ* de Gd_{anth} ont été réalisées chez des mollusques bivalves en milieu marin (e.g. Barrat et al., 2022 ; Castro et al., 2023 ; Le Goff et al., 2019), à l'exception de nos travaux chez *C. fluminea* en rivière. Il est donc important de déterminer si les bivalves sont les meilleurs modèles biologiques pour le suivi des contaminations environnementales en Gd_{anth} .

Une compilation des données d'anomalies positives en Gd chez les bivalves a alors été réalisée et les anomalies ont été comparées aux $\Sigma REEs$ présentes chez ces mêmes organismes (Barrat et al., 2022 ; Castro et al., 2023 ; Le Goff et al., 2019). Les données obtenues chez *C. fluminea* (Etude 3.B) et chez *M. gigas* en laboratoire (Etude 3.C) ont également été incluses (Figure 4A). Une nette augmentation des anomalies en Gd est observée avec la diminution des $\Sigma REEs$ chez les organismes, traduisant que plus les concentrations en REEs d'un individu sont faibles et plus l'anomalie en Gd est marquée. Les travaux antérieurs (Etude 2.A) montrent que les mollusques d'eau douce ($\Sigma REE_{med.} = 6\,220 \pm 5\,000$ ng/g_{PS}) sont naturellement plus concentrés en REEs que les mollusques marins ($\Sigma REE_{med.} = 1\,460 \pm 1\,300$ ng/g_{PS}), pouvant expliquer l'absence d'anomalie positive en Gd chez les bivalves d'eau douce. Ainsi, il est possible de supposer que les espèces de bivalves faiblement concentrées en REEs sont de potentielles bonnes espèces bioindicatrices de Gd_{anth} .

Importance des organes spécifiques pour la biosurveillance

Pour une biosurveillance efficace, il est essentiel de choisir les bonnes espèces bioindicatrices. Cependant, il est également crucial de déterminer si certains organes chez ces espèces accumulent particulièrement ces contaminants émergents, comme Gd_{anth} (Figure 4B). Les études montrent que les muscles et la glande digestive des mollusques bivalves présentent les plus fortes anomalies positives en Gd associées à des $\Sigma REEs$ relativement faibles (i.e. la centaine de ng/g_{PS}) en comparaison aux autres organes (Figure 4B). Cela suggère que les futures recherches devraient se focaliser sur ces organes pour évaluer leur pertinence dans le suivi des contaminations en Gd_{anth} . De plus, il pourrait être intéressant d'approfondir la compréhension sur l'organotropisme de Gd_{anth} en analysant d'autres tissus (e.g. reins, estomac, hémolymphe, fluide extra-palléal).

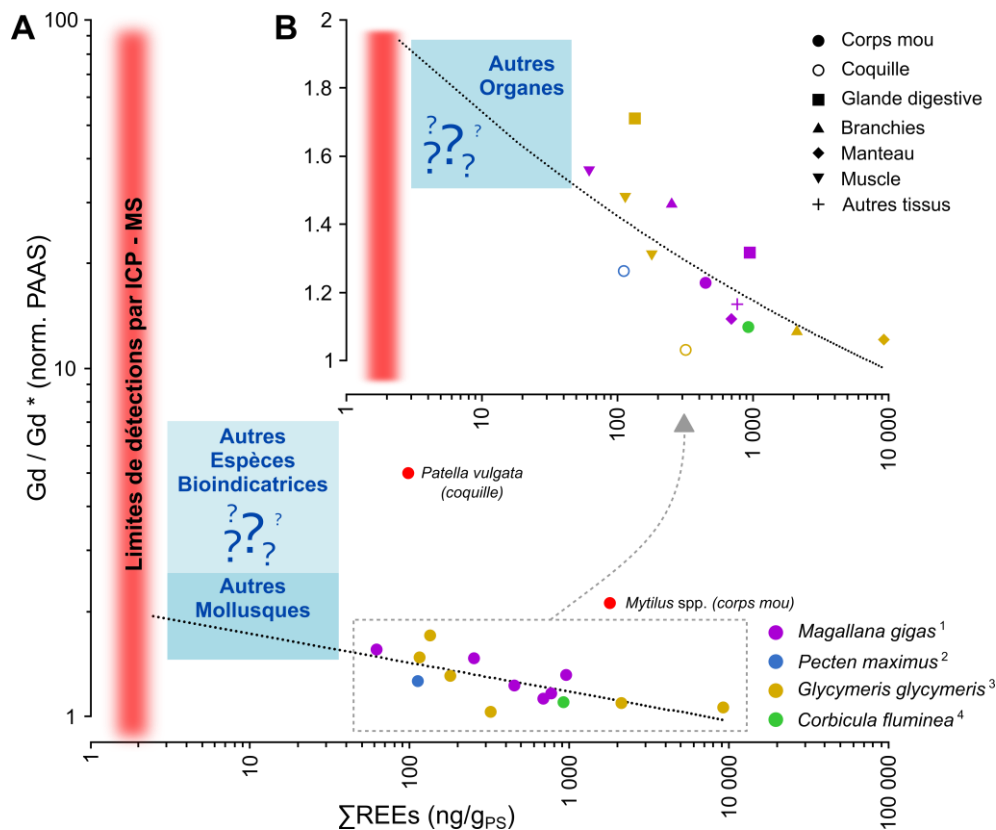


Figure 4 : Anomalies moyennes en Gd en fonction des Σ REEs moyennes obtenues chez différentes espèces de bivalves marins (A) et ceux pour différents organes (B). L'encart B est un focus sur la partie basse de la partie A, apportant également le détail des différents organes ou tissus des individus. ¹ Etude 3.C ; ² Le Goff et al., 2019 (y-compris *Patella vulgata*) ; ³ Barrat et al., 2022 ; ⁴ Etude 3.B ; *Mytilus* spp. – Castro et al., 2023.

Élargissement à d'autres modèles ou tissus

Les bivalves ont montré leur utilité dans l'étude de la bioaccumulation de Gd_{anth} , mais il semble judicieux d'explorer des modèles biologiques présentant naturellement de faibles concentrations en REEs. Parmi ces modèles, les poissons sont connus pour avoir de faibles concentrations naturelles en REEs (e.g. Amyot et al., 2017 ; Rétif et al., 2024b ; Santos et al., 2023). Les récentes études sur l'organotropisme des REEs chez les poissons (e.g. Labassa et al., 2023 ; Lortholarie et al., 2021 ; Marginson et al., 2023) offrent des perspectives intéressantes pour identifier des espèces et des organes cibles appropriés pour la biosurveillance de Gd_{anth} . Par exemple, Rétif et al. (2024b) ont observé des anomalies positives en Gd chez différentes espèces de poissons de l'estuaire de la Loire (*Dicentrarchus labrax*, *Trisopterus luscus*), notamment chez les espèces de haut niveau trophique avec les plus faibles concentrations en REEs naturelles. De même, Lortholarie et al. (2021) ont rapporté des concentrations élevées en Gd dans les gonades d'anguilles européennes femelles (i.e. *Anguilla anguilla*, stade argenté), prélevées en Loire. Néanmoins, les plus faibles concentrations en REEs sont observées dans les muscles de poissons et ces niveaux de concentrations sont encore aujourd'hui difficilement atteignables (e.g. Labassa et al., 2023 ; MacMillan et al., 2017). Il sera alors nécessaire de

développer les méthodes analytiques adéquates pour dépasser ces verrous analytiques et vérifier l'utilité de ces organes pour la biosurveillance de Gd_{anth} .

Il est crucial de valider ces observations chez d'autres espèces et pour d'autres sites d'études afin de confirmer l'efficacité des poissons comme espèces bioindicatrices de Gd_{anth} . Les poissons offrent un panel de tissus potentiellement intéressants pour les suivis à court terme (e.g. branchies, foie, reins) comme à long terme (e.g. squelette, écailles, otolithes) des contaminants émergents. Enfin, l'absence de bioaccumulation à la base du réseau trophique (i.e. végétaux ; e.g. Braun et al., 2018 ; Lindner et al., 2013 ; Zocher et al., 2022), la présence de bioaccumulation chez les organismes des échelons intermédiaires (i.e. mollusques bivalves) et la potentielle bioaccumulation du Gd_{anth} chez les espèces prédatrices (i.e. poissons) soulèvent la question du potentiel de bioamplification du Gd_{anth} le long des réseaux trophiques aquatiques.

Pour comprendre les trajectoires de contamination en Gd_{anth} , il est nécessaire de connaître le comportement environnemental de ces contaminants (e.g. transport, réactivité, phase porteuse) et d'adapter les modèles de biosurveillance en conséquence. Il apparaît alors nécessaire de prendre en compte : i) la spéciation *in situ* de Gd_{anth} (i.e. forme stable, dégradée) ; ii) les espèces pour lesquelles ces contaminants sont biodisponibles ; et iii) les organes spécifiquement accumulateurs. Il reste important de mener des recherches supplémentaires incluant : i) des travaux de modélisation pour projeter les tendances temporelles de contamination ; ii) des expérimentations en laboratoire adaptées aux conditions environnementales ; et iii) des campagnes de terrain pour évaluer les niveaux réels de pressions sur les écosystèmes aquatiques. **Au travers du concept de « zone critique », une approche pluridisciplinaire, appliquée à des échelles spatio-temporelles diverses et combinée à des méthodologies novatrices, est nécessaire pour une compréhension approfondie et intégrée des contaminations de Gd_{anth} et autres REEs.**

Références

- Abbott, A.N., Haley, B.A., McManus, J., Reimers, C.E., 2015. The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 154, 186–200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.010>
- Abdelnour, S.A., Abd El-Hack, M.E., Khafaga, A.F., Noreldin, A.E., Arif, M., Chaudhry, M.T., Losacco, C., Abdeen, A., Abdel-Daim, M.M., 2019. Impacts of rare earth elements on animal health and production: Highlights of cerium and lanthanum. *Science of The Total Environment* 672, 1021–1032. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.270>
- Abdou, M., Schäfer, J., Cobelo-García, A., Neira, P., Petit, J.C.J., Auger, D., Chiffolleau, J.-F., Blanc, G., 2016. Past and present platinum contamination of a major European fluvial–estuarine system: Insights from river sediments and estuarine oysters. *Marine Chemistry*, 13th International Estuarine Biogeochemistry Symposium (IEBS) - Estuaries Under Anthropogenic Pressure 185, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.01.006>
- Achard-Joris, M., Gonzalez, P., Marie, V., Baudrimont, M., Bourdineaud, J.-P., 2006. cDNA cloning and gene expression of ribosomal S9 protein gene in the mollusk *Corbicula fluminea*: A new potential biomarker of metal contamination up-regulated by cadmium and repressed by zinc. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 527–533. <https://doi.org/10.1897/05-211R.1>
- Agboola, O., Babatunde, D.E., Isaac Fayomi, O.S., Sadiku, E.R., Popoola, P., Moropeng, L., Yahaya, A., Mamudu, O.A., 2020. A review on the impact of mining operation: Monitoring, assessment and management. *Results in Engineering* 8, 100181. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2020.100181>
- Akagi, T., Edanami, K., 2017. Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay. *Marine Chemistry* 194, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.02.009>
- Akagi, T., Hashimoto, Y., F-F, F., Tsuno, H., Tao, H., Nakano, Y., 2004. Variation of the distribution coefficients of rare earth elements in modern coral-lattices: species and site dependencies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2265–2273. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.014>
- Alibo, D.S., Nozaki, Y., 2000. Dissolved rare earth elements in the South China Sea: Geochemical characterization of the water masses. *J. Geophys. Res.* 105, 28771–28783. <https://doi.org/10.1029/1999JC000283>
- Alibo, D.S., Nozaki, Y., 1999. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 363–372. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00279-8)
- Alkan, A., Alkan, N., Yanar, B., 2020. Investigation of pollution levels originated from anthropogenic gadolinium in Ankara Stream. *Environ Sci Pollut Res* 27, 23677–23685. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08702-7>
- Alwasiyah, D., Murphy, C., Jannetto, P., Hogg, M., Beuhler, M.C., 2019. Urinary Gadolinium Levels After Contrast-Enhanced MRI in Individuals with Normal Renal Function: a Pilot Study. *J. Med. Toxicol.* 15, 121–127. <https://doi.org/10.1007/s13181-018-0693-1>
- Amaral, C.D.B., Amais, R.S., Fialho, L.L., Schiavo, D., Amorim, T., Nogueira, A.R.A., Rocha, F.R.P., Nóbrega, J.A., 2015. A novel strategy to determine As, Cr, Hg and V in drinking water by ICP-MS/MS. *Anal. Methods* 7, 1215–1220. <https://doi.org/10.1039/C4AY02811B>
- Amyot, M., Clayden, M.G., MacMillan, G.A., Perron, T., Arscott-Gauvin, A., 2017. Fate and Trophic Transfer of Rare Earth Elements in Temperate Lake Food Webs. *Environ. Sci. Technol.* 51, 6009–6017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00739>
- Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Bikiaris, D., Kyzas, G., 2017. Chitin Adsorbents for Toxic Metals: A Review. *IJMS* 18, 114. <https://doi.org/10.3390/ijms18010114>
- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 197–214. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90286-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90286-X)
- Anderson, M. J., Gorley, R. N., Clarke, K. R., 2008. PERMANOVA+ for PRIMER: Guide to Software and Statistical Methods. Plymouth: PRIMER-E Ltd.
- Andrade, M., Soares, A.M.V.M., Solé, M., Pereira, E., Freitas, R., 2023. Gadolinium accumulation and its biochemical effects in *Mytilus galloprovincialis* under a scenario of global warming. *Environ Sci Pollut Res* 30, 116120–116133. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30439-2>

- Andrade, R.L.B., Hatje, V., Pedreira, R.M.A., Böning, P., Pahnke, K., 2020. REE fractionation and human Gd footprint along the continuum between Paraguaçu River to coastal South Atlantic waters. *Chemical Geology* 532, 119303. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119303>
- Andrade, V.S., Wiegand, C., Pannard, A., Gagneten, A.M., Pédrot, M., Bouhnik-Le Coz, M., Piscart, C., 2020. How can interspecific interactions in freshwater benthic macroinvertebrates modify trace element availability from sediment? *Chemosphere* 245, 125594. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125594>
- Andrès, S., Baudrimont, M., Lapaquellerie, Y., Ribeyre, F., Maillet, N., Latouche, C., Boudou, A., 1999. Field transplantation of the freshwater bivalve *Corbicula fluminea* along a polymetallic contamination gradient (river Lot, France): I. Geochemical characteristics of the sampling sites and cadmium and zinc bioaccumulation kinetics. *Environ Toxicol Chem* 18, 2462–2471. <https://doi.org/10.1002/etc.5620181112>
- Arciszewska, Ż., Gama, S., Leśniewska, B., Malejko, J., Nalewajko-Sieliwoniuk, E., Zambrzycka-Szelewa, E., Godlewska-Żyłkiewicz, B., 2022. The translocation pathways of rare earth elements from the environment to the food chain and their impact on human health. *Process Safety and Environmental Protection* 168, 205–223. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.09.056>
- Arienzo, M., Ferrara, L., Trifuoggi, M., Toscanesi, M., 2022. Advances in the Fate of Rare Earth Elements, REE, in Transitional Environments: Coasts and Estuaries. *Water* 14, 401. <https://doi.org/10.3390/w14030401>
- Arini, A., Daffe, G., Gonzalez, P., Feurtet-Mazel, A., Baudrimont, M., 2014a. What are the outcomes of an industrial remediation on a metal-impacted hydrosystem? A 2-year field biomonitoring of the filter-feeding bivalve *Corbicula fluminea*. *Chemosphere* 108, 214–224. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.042>
- Arini, A., Daffe, G., Gonzalez, P., Feurtet-Mazel, A., Baudrimont, M., 2014b. Detoxification and recovery capacities of *Corbicula fluminea* after an industrial metal contamination (Cd and Zn): A one-year depuration experiment. *Environmental Pollution* 192, 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.012>
- Armand, R., Cherubini, C., Tuduri, J., Pastore, N., 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. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.06.006>
- Armstrong, R.A., 2014. When to use the Bonferroni correction. *Ophthalmic and Physiological Optics* 34, 502–508. <https://doi.org/10.1111/opo.12131>
- Ascenzi, P., Bettinelli, M., Boffi, A., Botta, M., De Simone, G., Luchinat, C., Marengo, E., Mei, H., Aime, S., 2020. Rare earth elements (REE) in biology and medicine. *Rend. Fis. Acc. Lincei* 31, 821–833. <https://doi.org/10.1007/s12210-020-00930-w>
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 387–406. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00546-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00546-9)
- Ayrault, S., Priadi, C.R., Pape, P.L., 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. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7756-9_37
- Bakhshalizadeh, S., Liyafoyi, A.R., Mora-Medina, R., Ayala-Soldado, N., 2023. Bioaccumulation of rare earth elements and trace elements in different tissues of the golden grey mullet (*Chelon auratus*) in the southern Caspian Sea. *Environ Geochem Health* 45, 6533–6542. <https://doi.org/10.1007/s10653-023-01593-w>
- Balaram, V., 2023. Potential Future Alternative Resources for Rare Earth Elements: Opportunities and Challenges. *Minerals* 13, 425. <https://doi.org/10.3390/min13030425>
- Balaram, V., 2019. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* 10, 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>

- Barber, L.B., Murphy, S.F., Verplanck, P.L., Sandstrom, M.W., Taylor, H.E., Furlong, E.T., 2006. Chemical Loading into Surface Water along a Hydrological, Biogeochemical, and Land Use Gradient: A Holistic Watershed Approach. *Environ. Sci. Technol.* 40, 475–486. <https://doi.org/10.1021/es051270q>
- Barber, R.M., Fullman, N., Sorensen, R.J.D., Bollyky, T., McKee, M., Nolte, E., Abajobir, A.A., Abate, K.H., Abbafati, C., Abbas, K.M., Abd-Allah, F., Abdulle, A.M., Abdurahman, A.A., Abera, S.F., Abraham, B., Abreha, G.F., Adane, K., Adelekan, A.L., Adetifa, I.M.O., Afshin, A., Agarwal, A., Agarwal, S.K., Agarwal, S., Agrawal, A., Kiadaliri, A.A., Ahmadi, A., Ahmed, K.Y., Ahmed, M.B., Akinyemi, R.O., Akinyemiju, T.F., Akseer, N., Al-Aly, Z., Alam, K., Alam, N., Alam, S.S., Alemu, Z.A., Alene, K.A., Alexander, L., Ali, R., Ali, S.D., Alizadeh-Navaei, R., Alkerwi, A., Alla, F., Allebeck, P., Allen, C., Al-Raddadi, R., Alsharif, U., Altirkawi, K.A., Martin, E.A., Alvis-Guzman, N., Amare, A.T., Amini, E., Ammar, W., Amo-Adjei, J., Amoako, Y.A., Anderson, B.O., Androudi, S., Ansari, H., Ansha, M.G., Antonio, C.A.T., Ärnlöv, J., Artaman, A., Asayesh, H., Assadi, R., Astatkie, A., Atey, T.M., Atique, S., Atnafu, N.T., Atre, S.R., Avila-Burgos, L., Avokpaho, E.F.G.A., Quintanilla, B.P.A., Awasthi, A., Ayele, N.N., Azzopardi, P., Saleem, H.O.B., Bärnighausen, T., Bacha, U., Badawi, A., Banerjee, A., Barac, A., Barboza, M.A., Barker-Collo, S.L., Barrero, L.H., Basu, S., Baune, B.T., Baye, K., Bayou, Y.T., Bazargan-Hejazi, S., Bedi, N., Beghi, E., Béjot, Y., Bello, A.K., Bennett, D.A., Bensenor, I.M., Berhane, A., Bernabé, E., Bernal, O.A., Beyene, A.S., Beyene, T.J., Bhutta, Z.A., Biadgilign, S., Bikbov, B., Birlik, S.M., Birungi, C., Biryukov, S., Bisanzio, D., Bizuayehu, H.M., Bose, D., Brainin, M., Brauer, M., Brazinova, A., Breitborde, N.J.K., Brenner, H., Butt, Z.A., Cárdenas, R., Cahuana-Hurtado, L., Campos-Nonato, I.R., Car, J., Carrero, J.J., Casey, D., Caso, V., Castañeda-Orjuela, C.A., Rivas, J.C., Catalá-López, F., Cecilio, P., Cercy, K., Charlson, F.J., Chen, A.Z., Chew, A., Chibalabala, M., Chibueze, C.E., Chisumpa, V.H., Chitheer, A.A., Chowdhury, R., Christensen, H., Christopher, D.J., Ciobanu, L.G., Cirillo, M., Coggeshall, M.S., Cooper, L.T., Cortinovis, M., Crump, J.A., Dalal, K., Danawi, H., Dandona, L., Dandona, R., Dargan, P.I., das Neves, J., Davey, G., Davitoliu, D.V., Davletov, K., De Leo, D., Del Gobbo, L.C., del Pozo-Cruz, B., Dellavalle, R.P., Deribe, K., Deribew, A., Des Jarlais, D.C., Dey, S., Dharmaratne, S.D., Dicker, D., Ding, E.L., Dokova, K., Dorsey, E.R., Doyle, K.E., Dubey, M., Ehrenkranz, R., Ellingsen, C.L., Elyazar, I., Enayati, A., Ermakov, S.P., Eshrati, B., Esteghamati, A., Estep, K., Fürst, T., Faghmous, I.D.A., Fanuel, F.B.B., Faraon, E.J.A., Farid, T.A., Farinha, C.S. e S., Faro, A., Farvid, M.S., Farzadfar, F., Feigin, V.L., Feigl, A.B., Fereshtehnejad, S.-M., Fernandes, J.G., Fernandes, J.C., Feyissa, T.R., Fischer, F., Fitzmaurice, C., Fleming, T.D., Foigt, N., Foreman, K.J., Forouzanfar, M.H., Franklin, R.C., Frostad, J., G/hiwot, T.T., Gakidou, E., Gambashidze, K., Gamkrelidze, A., Gao, W., Garcia-Basteiro, A.L., Gebre, T., Gebremedhin, A.T., Gebremichael, M.W., Gebru, A.A., Gelaye, A.A., Geleijnse, J.M., Genova-Maleras, R., Gibney, K.B., Giref, A.Z., Gishu, M.D., Giussani, G., Godwin, W.W., Gold, A., Goldberg, E.M., Gona, P.N., Goodridge, A., Gopalani, S.V., Goto, A., Graetz, N., Greaves, F., Griswold, M., Guban, P.I., Gugnani, H.C., Gupta, P.C., Gupta, Rahul, Gupta, Rajeev, Gupta, T., Gupta, V., Habtewold, T.D., Hafezi-Nejad, N., Haile, D., Hailu, A.D., Hailu, G.B., Hakuzimana, A., Hamadeh, R.R., Hambisa, M.T., Hamidi, S., Hammami, M., Hankey, G.J., Hao, Y., Harb, H.L., Hareri, H.A., Haro, J.M., Hassanvand, M.S., Havmoeller, R., Hay, R.J., Hay, S.I., Hendrie, D., Heredia-Pi, I.B., Hoek, H.W., Horino, M., Horita, N., Hosgood, H.D., Htet, A.S., Hu, G., Huang, H., Huang, J.J., Huntley, B.M., Huynh, C., Iburg, K.M., Ileanu, B.V., Innos, K., Irenso, A.A., Jahanmehr, N., Jakovljevic, M.B., James, P., James, S.L., Javanbakht, M., Jayaraman, S.P., Jayatilleke, A.U., Jeemon, P., Jha, V., John, D., Johnson, C., Johnson, S.C., Jonas, J.B., Juel, K., Kabir, Z., Kalkonde, Y., Kamal, R., Kan, H., Karch, A., Karema, C.K., Karimi, S.M., Kasaeian, A., Kassebaum, N.J., Kastor, A., Katikireddi, S.V., Kazanjan, K., Keiyoro, P.N., Kemmer, L., Kemp, A.H., Kengne, A.P., Kerbo, A.A., Kereselidze, M., Kesavachandran, C.N., Khader, Y.S., Khalil, I., Khan, A.R., Khan, E.A., Khan, G., Khang, Y.-H., Khoja, A.T.A., Khonelidze, I., Khubchandani, J., Kibret, G.D., Kim, D., Kim, P., Kim, Y.J., Kimokoti, R.W., Kinfu, Y., Kisseon, N., Kivipelto, M., Kokubo, Y., Kolk, A., Kolte, D., Kopec, J.A., Kosen, S., Koul, P.A., Koyanagi,

A., Kravchenko, M., Krishnaswami, S., Krohn, K.J., Defo, B.K., Bicer, B.K., Kuipers, E.J., Kulkarni, V.S., Kumar, G.A., Kumsa, F.A., Kutz, M., Kyu, H.H., Lager, A.C.J., Lal, A., Lal, D.K., Lalloo, R., Lallukka, T., Lan, Q., Langan, S.M., Lansingh, V.C., Larson, H.J., Larsson, A., Laryea, D.O., Latif, A.A., Lawrynowicz, A.E.B., Leasher, J.L., Leigh, J., Leinsalu, M., Leshargie, C.T., Leung, J., Leung, R., Levi, M., Liang, X., Lim, S.S., Lind, M., Linn, S., Lipshultz, S.E., Liu, P., Liu, Y., Lo, L.-T., Logroscino, G., Lopez, A.D., Lorch, S.A., Lotufo, P.A., Lozano, R., Lunevicius, R., Lyons, R.A., Macarayan, E.R.K., Mackay, M.T., El Razek, H.M.A., El Razek, M.M.A., Mahdavi, M., Majeed, A., Malekzadeh, R., Malta, D.C., Mantovani, L.G., Manyazewal, T., Mapoma, C.C., Marcenes, W., Marks, G.B., Marquez, N., Martinez-Raga, J., Marzan, M.B., Massano, J., Mathur, M.R., Maulik, P.K., Mazidi, M., McAlinden, C., McGrath, J.J., McNellan, C., Meaney, P.A., Mehari, A., Mehndiratta, M.M., Meier, T., Mekonnen, A.B., Meles, K.G., Memish, Z.A., Mengesha, M.M., Mengiste, D.T., Mengistie, M.A., Menota, B.G., Mensah, G.A., Mereta, S.T., Meretoja, A., Meretoja, T.J., Mezgebe, H.B., Micha, R., Millea, A., Mills, E.J., Minnig, S., Mirarefin, M., Mirrahimov, E.M., Mock, C.N., Mohammad, K.A., Mohammed, S., Mohanty, S.K., Mokdad, A.H., Mola, G.L.D., Molokhia, M., Monasta, L., Montico, M., Moradi-Lakeh, M., Moraga, P., Morawska, L., Mori, R., Moses, M., Mueller, U.O., Murthy, S., Musa, K.I., Nachega, J.B., Nagata, C., Nagel, G., Naghavi, M., Naheed, A., Naldi, L., Nangia, V., Nascimento, B.R., Negoi, I., Neupane, S.P., Newton, C.R., Ng, M., Ngalesoni, F.N., Ngunjiri, J.W., Nguyen, G., Ningrum, D.N.A., Nolte, S., Nomura, M., Norheim, O.F., Norrving, B., Noubiap, J.J.N., Obermeyer, C.M., Ogbo, F.A., Oh, I.-H., Okoro, A., Oladimeji, O., Olagunju, A.T., Olivares, P.R., Olsen, H.E., Olusanya, B.O., Olusanya, J.O., Opio, J.N., Oren, E., Ortiz, A., Osborne, R.H., Osman, M., Owolabi, M.O., Pa, M., Pain, A.W., Pakhale, S., Castillo, E.P., Pana, A., Papachristou, C., Parsaeian, M., Patel, T., Patton, G.C., Paudel, D., Paul, V.K., Pearce, N., Pereira, D.M., Perez-Padilla, R., Perez-Ruiz, F., Perico, N., Pesudovs, K., Petzold, M., Phillips, M.R., Pigott, D.M., Pillay, J.D., Pinho, C., Polinder, S., Pond, C.D., Prakash, V., Purwar, M., Qorbani, M., Quistberg, D.A., Radfar, A., Rafay, A., Rahimi, K., Rahimi-Movaghar, V., Rahman, M., Rahman, M.H.U., Rai, R.K., Ram, U., Rana, S.M., Rankin, Z., Rao, P.V., Rao, P.C., Rawaf, S., Rego, M.A.S., Reitsma, M., Remuzzi, G., Renzaho, A.M.N.N., Resnikoff, S., Rezaei, S., Rezai, M.S., Ribeiro, A.L., Roba, H.S., Rokni, M.B., Ronfani, L., Roshandel, G., Roth, G.A., Rothenbacher, D., Roy, N.K., Sachdev, P.S., Sackey, B.B., Saeedi, M.Y., Safiri, S., Sagar, R., Sahraian, M.A., Saleh, M.M., Salomon, J.A., Samy, A.M., Sanabria, J.R., Sanchez-Niño, M.D., Sandar, L., Santos, I.S., Santos, J.V., Milicevic, M.M.S., Sarmiento-Suarez, R., Sartorius, B., Satpathy, M., Savic, M., Sawhney, M., Saylan, M.I., Schöttker, B., Schutte, A.E., Schwebel, D.C., Seedat, S., Seid, A.M., Seifu, C.N., Sepanlou, S.G., Serdar, B., Servan-Mori, E.E., Setegn, T., Shackelford, K.A., Shaheen, A., Shahraz, S., Shaikh, M.A., Shakh-Nazarova, M., Shamsipour, M., Islam, S.M.S., Sharma, J., Sharma, R., She, J., Sheikhbahaei, S., Shen, J., Shi, P., Shigematsu, M., Shin, M.-J., Shiri, R., Shoman, H., Shrimme, M.G., Sibamo, E.L.S., Sigfusdottir, I.D., Silva, D.A.S., Silveira, D.G.A., Sindi, S., Singh, A., Singh, J.A., Singh, O.P., Singh, P.K., Singh, V., Sinke, A.H., Sinshaw, A.E., Skirbekk, V., Sliwa, K., Smith, A., Sobngwi, E., Soneji, S., Soriano, J.B., Sousa, T.C.M., Sposato, L.A., Sreeramareddy, C.T., Stathopoulou, V., Steel, N., Steiner, C., Steinke, S., Stokes, M.A., Stranges, S., Strong, M., Stroumpoulis, K., Sturua, L., Sufiyan, M.B., Suliankatchi, R.A., Sun, J., Sur, P., Swaminathan, S., Sykes, B.L., Tabarés-Seisdedos, R., Tabb, K.M., Taffere, G.R., Talongwa, R.T., Tarajia, M., Tavakkoli, M., Taveira, N., Teeple, S., Tegegne, T.K., Tehrani-Banihashemi, A., Tekelab, T., Tekle, D.Y., Shifa, G.T., Terkawi, A.S., Tesema, A.G., Thakur, J., Thomson, A.J., Tillmann, T., Tiruye, T.Y., Tobe-Gai, R., Tonelli, M., Topor-Madry, R., Tortajada, M., Troeger, C., Truelsen, T., Tura, A.K., Uchendu, U.S., Ukwaja, K.N., Undurraga, E.A., Uneke, C.J., Uthman, O.A., van Boven, J.F.M., Van Dingenen, R., Varughese, S., Vasankari, T., Venketasubramanian, N., Violante, F.S., Vladimirov, S.K., Vlassov, V.V., Vollset, S.E., Vos, T., Wagner, J.A., Wakayo, T., Waller, S.G., Walson, J.L., Wang, H., Wang, Y.-P., Watkins, D.A., Weiderpass, E., Weintraub, R.G., Wen, C.-P., Werdecker, A., Wesana, J., Westerman, R., Whiteford, H.A., Wilkinson, J.D., Wiysonge, C.S.,

- Woldeyes, B.G., Wolfe, C.D.A., Won, S., Workicho, A., Workie, S.B., Wubshet, M., Xavier, D., Xu, G., Yadav, A.K., Yaghoubi, M., Yakob, B., Yan, L.L., Yano, Y., Yaseri, M., Yimam, H.H., Yip, P., Yonemoto, N., Yoon, S.-J., Younis, M.Z., Yu, C., Zaidi, Z., El Sayed Zaki, M., Zambrana-Torrel, C., Zapata, T., Zenebe, Z.M., Zodpey, S., Zoeckler, L., Zuhlke, L.J., Murray, C.J.L., 2017. Healthcare Access and Quality Index based on mortality from causes amenable to personal health care in 195 countries and territories, 1990–2015: a novel analysis from the Global Burden of Disease Study 2015. *The Lancet* 390, 231–266. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30818-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30818-8)
- Barbier, E.B., Hacker, S.D., Kennedy, C., Koch, E.W., Stier, A.C., Silliman, B.R., 2011. The value of estuarine and coastal ecosystem services. *Ecological Monographs* 81, 169–193. <https://doi.org/10.1890/10-1510.1>
- Barillé, L., Le Bris, A., Goulletquer, P., Thomas, Y., Glize, P., Kane, F., Falconer, L., Guillotreau, P., Trouillet, B., Palmer, S., Gernez, P., 2020. Biological, socio-economic, and administrative opportunities and challenges to moving aquaculture offshore for small French oyster-farming companies. *Aquaculture* 521, 735045. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2020.735045>
- Barrat, J.-A., Bayon, G., 2024. Practical guidelines for representing and interpreting rare earth abundances in environmental and biological studies. *Chemosphere* 141487. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141487>
- Barrat, J.-A., Bayon, G., Lalonde, S., 2023a. Calculation of cerium and lanthanum anomalies in geological and environmental samples. *Chemical Geology* 615, 121202. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121202>
- Barrat, J.-A., Chauvaud, L., Olivier, F., Poitevin, P., Bayon, G., Ben Salem, D., 2022. Rare earth elements and yttrium in suspension-feeding bivalves (dog cockle, *Glycymeris glycymeris* L.): Accumulation, vital effects and pollution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 339, 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.10.033>
- Barrat, J.-A., Chauvaud, L., Olivier, F., Poitevin, P., Rouget, M.-L., 2023b. Trace elements in bivalve shells: How “vital effects” can bias environmental studies. *Chemical Geology* 638, 121695. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121695>
- Barrat, J.A., Zanda, B., Moynier, F., Bollinger, C., Liorzou, C., Bayon, G., 2012. Geochemistry of Cl chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.011>
- Battuello, M., Sartor, R.M., Brizio, P., Nurra, N., Pessani, D., Abete, M.C., Squadrone, S., 2017. The influence of feeding strategies on trace element bioaccumulation in copepods (Calanoida). *Ecological Indicators* 74, 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.11.041>
- Bau, M., Balan, S., Schmidt, K., Koschinsky, A., 2010. Rare earth elements in mussel shells of the Mytilidae family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters* 299, 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.011>
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 143, 245–255. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00127-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00127-6)
- Bau, M., Knappe, A., Dulski, P., 2006. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Geochemistry* 66, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2006.01.002>
- Bau, M., Schmidt, K., Pack, A., Bendel, V., Kraemer, D., 2018. The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe. *Applied Geochemistry* 90, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.008>
- Baudrimont, M., Andres, S., Durrieu, G., Boudou, A., 2003. The key role of metallothioneins in the bivalve *Corbicula fluminea* during the depuration phase, after *in situ* exposure to Cd and Zn. *Aquatic Toxicology* 63, 89–102. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(02\)00134-0](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(02)00134-0)
- Baudrimont, M., Lemaire-Gony, S., Ribeyre, F., Métivaud, J., Boudou, A., 1997. Seasonal Variations of Metallothionein Concentrations in the Asiatic Clam (*Corbicula fluminea*). *Comparative*

- Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology 118, 361–367. [https://doi.org/10.1016/S0742-8413\(97\)00157-6](https://doi.org/10.1016/S0742-8413(97)00157-6)
- Bayon, G., Lemaitre, N., Barrat, J.-A., Wang, X., Feng, D., Duperron, S., 2020. Microbial utilization of rare earth elements at cold seeps related to aerobic methane oxidation. *Chemical Geology* 555, 119832. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119832>
- Bayon, G., Toucanne, S., Skonieczny, C., André, L., Bermell, S., Cheron, S., Dennielou, B., Etoubleau, J., Freslon, N., Gauchery, T., Germain, Y., Jorry, S.J., Ménot, G., Monin, L., Ponzevera, E., Rouget, M.-L., Tachikawa, K., Barrat, J.A., 2015. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170, 17–38. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.08.001>
- BD Carthage, 2017. Régions hydrographiques - Métropole 2017 - BD Carthage. <https://geo.data.gouv.fr/fr/datasets/40b38292349ede28f7oda6392dc31df40a024a3a> (accessed 19 January 2023).
- BDPM, 2022. BASE DE DONNEES PUBLIQUE DES MEDICAMENTS. <https://basedonnees-publique.medicaments.gouv.fr/> (accessed 19 January 2023).
- Behrens, M.K., Pahnke, K., Paffrath, R., Schnetger, B., Brumsack, H.-J., 2018. Rare earth element distributions in the West Pacific: Trace element sources and conservative vs. non-conservative behavior. *Earth and Planetary Science Letters* 486, 166–177. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.01.016>
- Bellin, M.-F., Van Der Molen, A.J., 2008. Extracellular gadolinium-based contrast media: An overview. *European Journal of Radiology* 66, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.ejrad.2008.01.023>
- Benedetto, A., Bocca, C., Brizio, P., Cannito, S., Abete, M.C., Squadrone, S., 2018. Effects of the rare elements lanthanum and cerium on the growth of colorectal and hepatic cancer cell lines. *Toxicology in Vitro* 46, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.09.024>
- Bergey, L.L., Weis, J.S., 2007. Molting as a mechanism of depuration of metals in the fiddler crab, *Uca pugnax*. *Marine Environmental Research* 64, 556–562. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2007.04.009>
- Bernard, G., Duchêne, J.-C., Romero-Ramirez, A., Lecroart, P., Maire, O., Ciutat, A., Deflandre, B., Grémare, A., 2016. Experimental Assessment of the Effects of Temperature and Food Availability on Particle Mixing by the Bivalve *Abra alba* Using New Image Analysis Techniques. *PLoS ONE* 11, e0154270. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0154270>
- Bertucci, A., Pierron, F., Gourves, P.-Y., Klopp, C., Lagarde, G., Pereto, C., Dufour, V., Gonzalez, P., Coynel, A., Budzinski, H., Baudrimont, M., 2018. Whole-transcriptome response to wastewater treatment plant and stormwater effluents in the Asian clam, *Corbicula fluminea*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 165, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.090>
- Besse, J.-P., Coquery, M., Lopes, C., Chaumot, A., Budzinski, H., Labadie, P., Geffard, O., 2013. Caged *Gammarus fossarum* (Crustacea) as a robust tool for the characterization of bioavailable contamination levels in continental waters: Towards the determination of threshold values. *Water Research* 47, 650–660. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.024>
- Birka, M., Wehe, C.A., Hachmöller, O., Sperling, M., Karst, U., 2016. Tracing gadolinium-based contrast agents from surface water to drinking water by means of speciation analysis. *Journal of Chromatography A* 1440, 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.02.050>
- Blanc G., 2015. MGTS, <https://doi.org/10.18142/305>
- Blinova, I., Lukjanova, A., Reinik, J., Kahru, A., 2021. Concentration of lanthanides in the Estonian environment: a screening study. *Journal of Hazardous Materials Advances* 4, 100034. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2021.100034>
- Blinova, I., Muna, M., Heinlaan, M., Lukjanova, A., Kahru, A., 2020. Potential Hazard of Lanthanides and Lanthanide-Based Nanoparticles to Aquatic Ecosystems: Data Gaps, Challenges and Future Research Needs Derived from Bibliometric Analysis. *Nanomaterials* 10, 328. <https://doi.org/10.3390/nano10020328>

- Blinova, I., Vija, H., Lukjanova, A., Muna, M., Syvertsen-Wiig, G., Kahru, A., 2018. Assessment of the hazard of nine (doped) lanthanides-based ceramic oxides to four aquatic species. *Science of The Total Environment* 612, 1171–1176. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.274>
- Bocchetti, R., Fattorini, D., Pisanelli, B., Macchia, S., Oliviero, L., Pilato, F., Pellegrini, D., Regoli, F., 2008. Contaminant accumulation and biomarker responses in caged mussels, *Mytilus galloprovincialis*, to evaluate bioavailability and toxicological effects of remobilized chemicals during dredging and disposal operations in harbour areas. *Aquatic Toxicology* 89, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.07.011>
- Bolhar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Fedo, C.M., Whitehouse, M.J., 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 43–60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.016>
- Bonifácio, P., Bourgeois, S., Labrune, C., Amouroux, J.M., Escoubeyrou, K., Buscail, R., Romero-Ramirez, A., Lantoine, F., Vétion, G., Bichon, S., Desmalades, M., Rivière, B., Deflandre, B., Grémare, A., 2014. Spatiotemporal changes in surface sediment characteristics and benthic macrofauna composition off the Rhône River in relation to its hydrological regime. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 151, 196–209. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.10.011>
- Bonnail, E., Pérez-López, R., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., DelValls, T.Á., 2017. A novel approach for acid mine drainage pollution biomonitoring using rare earth elements bioaccumulated in the freshwater clam *Corbicula fluminea*. *Journal of Hazardous Materials* 338, 466–471. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.052>
- Boos, K., Gutow, L., Mundry, R., Franke, H.-D., 2010. Sediment preference and burrowing behaviour in the sympatric brittlestars *Ophiura albida* Forbes, 1839 and *Ophiura ophiura* (Linnaeus, 1758) (Ophiuroidea, Echinodermata). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 393, 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2010.07.021>
- Bosco-Santos, A., Luiz-Silva, W., Silva-Filho, E.V. da, Souza, M.D.C. de, Dantas, E.L., Navarro, M.S., 2017. Fractionation of rare earth and other trace elements in crabs, *Ucides cordatus*, from a subtropical mangrove affected by fertilizer industry. *Journal of Environmental Sciences* 54, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.024>
- Botta, F., Dulio, V., 2012. Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM.
- Botta, R., Asche, F., Borsum, J.S., Camp, E.V., 2020. A review of global oyster aquaculture production and consumption. *Marine Policy* 117, 103952. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.103952>
- Boyle, E., Collier, R., Dengler, A.T., Edmond, J.M., Ng, A.C., Stallard, R.F., 1974. On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 1719–1728. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90188-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90188-4)
- Braun, M., Zavanyi, G., Laczovics, A., Berényi, E., Szabó, S., 2018. Can aquatic macrophytes be biofilters for gadolinium based contrasting agents? *Water Research* 135, 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.074>
- Briant, N., Le Monier, P., Bruzac, S., Sireau, T., Araújo, D.F., Grouhel, A., 2021. Rare Earth Element in Bivalves' Soft Tissues of French Metropolitan Coasts: Spatial and Temporal Distribution. *Arch Environ Contam Toxicol*. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00821-7>
- Brito, P., Mil-Homens, M., Caçador, I., Caetano, M., 2020. Changes in REE fractionation induced by the halophyte plant *Halimione portulacoides*, from SW European salt marshes. *Marine Chemistry* 223, 103805. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103805>
- Brito, P., Prego, R., Mil-Homens, M., Caçador, I., Caetano, M., 2018. Sources and distribution of yttrium and rare earth elements in surface sediments from Tagus estuary, Portugal. *Science of The Total Environment* 621, 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.245>
- Brookins, D.G., 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements, in: Chapter 8. *AQUEOUS GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS*. De Gruyter, pp. 201–226. <https://doi.org/10.1515/9781501509032-011>

- Brown, P.H., Rathjen, A.H., Graham, R.D., Tribe, D.E., 1990. Chapter 92 Rare earth elements in biological systems, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, pp. 423–452. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80135-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80135-7)
- Bru, K., Christmann, P., Labbé, J.F., Lefebvre, G., 2015. Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares. Rapport public. BRGM/RP-65330-FR (194 p., 58 fig., 32 tab).
- Brünjes, R., Bichler, A., Hoehn, P., Lange, F.T., Brauch, H.-J., Hofmann, T., 2016. Anthropogenic gadolinium as a transient tracer for investigating river bank filtration. *Science of The Total Environment* 571, 1432–1440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.105>
- Brünjes, R., Hofmann, T., 2020. Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems. *Water Research* 182, 115966. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115966>
- Buestel, D., Ropert, M., Prou, J., Gouilletquer, P., 2009. History, Status, and Future of Oyster Culture in France. *Journal of Shellfish Research* 28, 813–820. <https://doi.org/10.2983/035.028.0410>
- Burger, J., 2007. A framework and methods for incorporating gender-related issues in wildlife risk assessment: Gender-related differences in metal levels and other contaminants as a case study. *Environmental Research* 104, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2006.08.001>
- Bustamante, P., Luna-Acosta, A., Clemens, S., Cassi, R., Thomas-Guyon, H., Warnau, M., 2012. Bioaccumulation and metabolism of ¹⁴C-pyrene by the Pacific oyster *Crassostrea gigas* exposed via seawater. *Chemosphere* 87, 938–944. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.049>
- Bustamante, P., Miramand, P., 2005. Subcellular and body distributions of 17 trace elements in the variegated scallop *Chlamys varia* from the French coast of the Bay of Biscay. *Science of The Total Environment* 337, 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.07.004>
- Byrne, R.H., Kim, K.-H., 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2645–2656. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90002-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90002-3)
- Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., 1996. Chapter 158 Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, pp. 497–593. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(96\)23009-0](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(96)23009-0)
- Campos, J., Van Der Veer, H., 2008. Autecology Of Crangon Crangon (L.) With An Emphasis On Latitudinal Trends, in: Gibson, R., Atkinson, R., Gordon, J. (Eds.), *Oceanography and Marine Biology, Oceanography and Marine Biology - An Annual Review*. CRC Press, pp. 65–104. <https://doi.org/10.1201/9781420065756.ch3>
- Cantrell, K.J., Byrne, R.H., 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 597–605. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90072-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90072-X)
- Cardon, P.-Y., Roques, O., Caron, A., Rosabal, M., Fortin, C., Amyot, M., 2020. Role of prey subcellular distribution on the bioaccumulation of yttrium (Y) in the rainbow trout. *Environmental Pollution* 258, 113804. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113804>
- Cardon, P.-Y., Triffault-Bouchet, G., Caron, A., Rosabal, M., Fortin, C., Amyot, M., 2019. Toxicity and Subcellular Fractionation of Yttrium in Three Freshwater Organisms: *Daphnia magna*, *Chironomus riparius*, and *Oncorhynchus mykiss*. *ACS Omega* 4, 13747–13755. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01238>
- Castaing, P., and Jouanneau, J. (1979). Temps de résidence des eaux et des suspensions dans l'estuaire de la Gironde. *J Rech Océan. IV* 41–52.
- Castro, L., Farkas, J., Jenssen, B.M., Piarulli, S., Ciesielski, T.M., 2023. Biomonitoring of rare earth elements in Southern Norway: Distribution, fractionation, and accumulation patterns in the marine bivalves *Mytilus* spp. and *Tapes* spp. *Environmental Pollution* 335, 122300. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122300>
- Cazenave, J., Bacchetta, C., Rossi, A., Ale, A., Campana, M., Parma, M.J., 2014. Deleterious effects of wastewater on the health status of fish: A field caging study. *Ecological Indicators* 38, 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.10.029>
- Censi, P., Mazzola, S., Sprovieri, M., Bonanno, A., Patti, B., Punturo, R., Spoto, S.E., Saiano, F., Alonzo, G., 2004. Rare earth elements distribution in seawater and suspended particulate of

- the Central Mediterranean Sea. *Chemistry and Ecology* 20, 323–343. <https://doi.org/10.1080/02757540410001727954>
- Charles, C., Barrat, J.-A., Pelleter, E., 2021. Trace element determinations in Fe–Mn oxides by high resolution ICP-MS after Tm addition. *Talanta* 233, 122446. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122446>
- Charuau, A., 1988. Les pêcheries mixtes de langoustine et merlu du Golfe de Gascogne, modélisation bio-économique et simulation des procédures de gestion. DGXIV/B/1: 2378 - IFREMER 88/1210774/BF. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00000/2569/>
- Chazot, A., Barrat, J.-A., Gaha, M., Jomaah, R., Ognard, J., Ben Salem, D., 2020. Brain MRIs make up the bulk of the gadolinium footprint in medical imaging. *Journal of Neuroradiology* 47, 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.neurad.2020.03.004>
- Chen, C., Zhang, P., Chai, Z., 2001. Distribution of some rare earth elements and their binding species with proteins in human liver studied by instrumental neutron activation analysis combined with biochemical techniques. *Analytica Chimica Acta* 439, 19–27. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01024-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01024-8)
- Chen, Y., Cao, X.D., Lu, Y., Wang, X.R., 2000. Effects of Rare Earth Metal Ions and Their EDTA Complexes on Antioxidant Enzymes of Fish Liver. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 65, 357–365. <https://doi.org/10.1007/s0012800136>
- Chougar, L., Shor, N., Weiss, N., Galanaud, D., Leclercq, D., Mathon, B., Belkacem, S., Ströer, S., Burrel, S., Boutolleau, D., Demoule, A., Rosso, C., Delorme, C., Seilhean, D., Dormont, D., Morawiec, E., Raux, M., Demeret, S., Gerber, S., Trunet, S., Similowski, T., Degos, V., Rufat, P., Corvol, J.-C., Lehericy, S., Pyatigorskaya, N., For the CoCo Neurosciences Study Group, 2020. Retrospective Observational Study of Brain MRI Findings in Patients with Acute SARS-CoV-2 Infection and Neurologic Manifestations. *Radiology* 297, E313–E323. <https://doi.org/10.1148/radiol.2020202422>
- Choy, S., 1986. Natural diet and feeding habits of the crabs *Liocarcinus puber* and *L. holsatus* (Decapoda, Brachyura, Portunidae). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 31, 87–99. <https://doi.org/10.3354/meps031087>
- CIESIN, 2018. Center for International Earth Science Information Network - CIESIN - Columbia University. Gridded Population of the World, Version 4 (GPWv4): Administrative Unit Center Points with Population Estimates, Revision 11.
- Claisse, D., 1989. Chemical contamination of French coasts: The Results of a Ten Years Mussel Watch. *Marine Pollution Bulletin* 20, 523–528. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(89\)90141-0](https://doi.org/10.1016/0025-326X(89)90141-0)
- Clarke, K. R., Gorley, R. N., Somerfield, P. J., Warwick, R. M., 2014. *Change in Marine Communities: An Approach to Statistical Analysis and Interpretation*. Plymouth: PRIMER-E Ltd.
- Clases, D., Sperling, M., Karst, U., 2018. Analysis of metal-based contrast agents in medicine and the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 104, 135–147. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.011>
- Cook, P.A., Wheeler, C.P., 2005. *Using Statistics to Understand the Environment*. Routledge. <https://doi.org/10.4324/9780203977286>
- Corot, C., Idee, J., Hentsch, A., Santus, R., Mallet, C., Goulas, V., Bonnemain, B., Meyer, D., 1998. Structure-activity relationship of macrocyclic and linear gadolinium chelates: Investigation of transmetallation effect on the zinc-dependent metalloproteinase angiotensin-converting enzyme. *Magnetic Resonance Imaging* 8, 695–702. <https://doi.org/10.1002/jmri.1880080328>
- Coryell, C. D., J. W. Chase, and J. W. Winchester (1963), A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns, *J. Geophys. Res.*, 68(2), 559–566, doi:10.1029/JZ068i002p00559.
- Cotruvo, J.A., Featherston, E.R., Mattocks, J.A., Ho, J.V., Laremore, T.N., 2018. Lanmodulin: A Highly Selective Lanthanide-Binding Protein from a Lanthanide-Utilizing Bacterium. *J. Am. Chem. Soc.* 140, 15056–15061. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09842>

- Cotruvo, J.A.Jr., 2019. The Chemistry of Lanthanides in Biology: Recent Discoveries, Emerging Principles, and Technological Applications. *ACS Cent. Sci.* 5, 1496–1506. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00642>
- Cowgill, U.M., 1973. Biogeochemistry of the rare-earth elements in aquatic macrophytes of Linsley Pond, North Branford, Connecticut. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 2329–2345. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90107-5)
- da Costa, A.R.B., Rousseau, T.C.C., Maia, P.D., Amorim, A.M., Sodr , F.F., Teixeira, C.E.P., 2021. Anthropogenic gadolinium in estuaries and tropical Atlantic coastal waters from Fortaleza, Northeast Brazil. *Applied Geochemistry* 127, 104908. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104908>
- Dang, D.H., Wang, W., Winkler, G., Chatzis, A., 2023. Rare earth element uptake mechanisms in plankton in the Estuary and Gulf of St. Lawrence. *Science of The Total Environment* 860, 160394. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160394>
- David, V., 2019. *Statistics in Environmental Sciences*. John Wiley & Sons.
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., 2004. Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 9.
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.005>
- De Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G., Bruland, K.W., 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1943–1959. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90089-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90089-4)
- de Campos, F.F., Enzweiler, J., 2016. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 188. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5282-7>
- De Carlo, E.H., Wen, X.-Y., Irving, M., 1997. The Influence of Redox Reactions on the Uptake of Dissolved Ce by Suspended Fe and Mn Oxide Particles. *Aquatic Geochemistry* 3, 357–389. <https://doi.org/10.1023/A:1009664626181>
- De Mestre, C., Maher, W., Roberts, D., Broad, A., Krikowa, F., Davis, A.R., 2012. Sponges as sentinels: Patterns of spatial and intra-individual variation in trace metal concentration. *Marine Pollution Bulletin* 64, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.020>
- De Ridder, C., Saucède, T., 2020. *Echinocardium cordatum*, in: *Developments in Aquaculture and Fisheries Science*. Elsevier, pp. 337–357. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819570-3.00020-2>
- de Saint Pol, 2006. Corps et appartenance sociale : la corpulence en Europe. *Données sociales 2006 - La société française*. pp.649-656. (halshs-00109017) (accessed 19 January 2023).
- Deflandre, B., Schäfer, J., Coynel, A., Mauffret, A., Burgeot, T., 2021. MAGMA cruise, RV Côtes De La Manche. <https://doi.org/10.17600/18000861>
- DeForest, D.K., Brix, K.V., Adams, W.J., 2007. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic Toxicology* 84, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2007.02.022>
- Delgado, J., Pérez-López, R., Galv n, L., Nieto, J.M., Boski, T., 2012. Enrichment of rare earth elements as environmental tracers of contamination by acid mine drainage in salt marshes: A new perspective. *Marine Pollution Bulletin* 64, 1799–1808. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.06.001>
- Deycard, V.N., Schäfer, J., Blanc, G., Coynel, A., Petit, J.C.J., Lancelleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., 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. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.05.005>
- D’Haese, P.C., Douglas, G., Verhulst, A., Neven, E., Behets, G.J., Vervaet, B.A., Finsterle, K., L rling, M., Spears, B., 2019. Human health risk associated with the management of phosphorus in

- freshwaters using lanthanum and aluminium. *Chemosphere* 220, 286–299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.093>
- Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J., Curmi, P., 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 4131–4151. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00494-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00494-4)
- Dostal, J., 2017. Rare Earth Element Deposits of Alkaline Igneous Rocks. *Resources* 6, 34. <https://doi.org/10.3390/resources6030034>
- Doxsey-Whitfield, E., MacManus, K., Adamo, S.B., Pistolesi, L., Squires, J., Borkovska, O., Baptista, S.R., 2015. Taking Advantage of the Improved Availability of Census Data: A First Look at the Gridded Population of the World, Version 4. *Papers in Applied Geography* 1, 226–234. <https://doi.org/10.1080/23754931.2015.1014272>
- Dubosq, N., Schmidt, S., Walsh, J.P., Grémare, A., Gillet, H., Lebleu, P., Poirier, D., Perello, M.-C., Lamarque, B., Deflandre, B., 2021. A first assessment of organic carbon burial in the West Gironde Mud Patch (Bay of Biscay). *Continental Shelf Research* 221, 104419. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104419>
- Dudka, S., Adriano, D.C., 1997. Environmental Impacts of Metal Ore Mining and Processing: A Review. *Journal of Environmental Quality* 26, 590–602. <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600030003x>
- Duvert, C., Cendón, D., Raiber, M., Seidel, J., Cox, M., 2015. Seasonal and spatial variations in rare earth elements to identify inter-aquifer linkages and recharge processes in an Australian catchment. *Chemical Geology* 396. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.022>
- Ebrahimi, P., Barbieri, M., 2019. Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities. *Geosciences* 9, 93. <https://doi.org/10.3390/geosciences9020093>
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Othoniel, C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Research* 36, 1102–1105. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00370-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00370-0)
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214–219. <https://doi.org/10.1038/296214a0>
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 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. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90432-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90432-K)
- Elderfield, H., Whitfield, M., Burton, J.D., Bacon, M.P., Liss, P.S., Charnock, H., Lovelock, J.E., Liss, P.S., Whitfield, M., 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. <https://doi.org/10.1098/rsta.1988.0046>
- EMA, 2017. EMA's final opinion confirms restrictions on use of linear gadolinium agents in body scans. <https://www.ema.europa.eu/en/news/emas-final-opinion-confirms-restrictions-use-linear-gadolinium-agents-body-scans>. (accessed 19 January 2023).
- Eriksson, E., Baun, A., Scholes, L., Ledin, A., Ahlman, S., Revitt, M., Noutsopoulos, C., Mikkelsen, P.S., 2007. Selected stormwater priority pollutants — a European perspective. *Science of The Total Environment* 383, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.05.028>
- Escobedo Mondragón, M., Luzardo, O.P., Zumbado, M., Rodríguez-Hernández, Á., Rial Berriel, C., Ramírez-Gomez, H.V., González-Rebeles Islas, C., Aguilar Fisher, R.F., Rosiles Martínez, J.R., 2021. Incidence of 49 elements in the blood and scute tissues of nesting hawksbill turtles (*Eretmochelys imbricata*) in Holbox Island. *Regional Studies in Marine Science* 41, 101566. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101566>
- Escobedo Mondragón, M., Pérez Luzardo, O., Henríquez-Hernández, L.A., Rodríguez-Hernández, Á., Zumbado, M., Rosiles Martínez, J.R., González Farias, F., Suzán, G., González-Rebeles Islas, C., 2023. Trophic behavior of inorganic elements in nesting sea turtles (*Chelonia mydas*, *Eretmochelys imbricata*, and *Caretta caretta*) in Quintana Roo: Biomagnification and

- biodilution effect in blood and scute tissues. *Marine Pollution Bulletin* 187, 114582. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114582>
- Fallon, S.J., White†, J.C., McCulloch, M.T., 2002. Porites corals as recorders of mining and environmental impacts: Misima Island, Papua New Guinea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 45–62. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00715-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00715-3)
- Fedele, L., Plant, J.A., De Vivo, B., Lima, A., 2008. The rare earth element distribution over Europe: geogenic and anthropogenic sources. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 8, 3–18. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-150>
- Feder, H.M., 1981. Aspects of the feeding biology of the brittle star *Ophiura texturata*. *Ophelia* 20, 215–235. <https://doi.org/10.1080/00785236.1981.10426573>
- Feder, H.M., Pearson, T.H., 1988. The benthic ecology of Loch Linnhe and Loch Eil, a sea-loch system on the west coast of Scotland. V. Biology of the dominant soft-bottom epifauna and their interaction with the infauna. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 116, 99–134. [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(88\)90050-0](https://doi.org/10.1016/0022-0981(88)90050-0)
- Feller, R.J., 2006. Weak meiofaunal trophic linkages in Crangon crangon and Carcinus maenus. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 330, 274–283. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2005.12.033>
- Feng, H., Han, X., Zhang, W., Yu, L., 2004. A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. *Marine Pollution Bulletin* 49, 910–915. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.06.014>
- Figueiredo, C., Caetano, M., Mil-Homens, M., Tojeira, I., Xavier, J.R., Rosa, R., Raimundo, J., 2021. Rare earth and trace elements in deep-sea sponges of the North Atlantic. *Marine Pollution Bulletin* 166, 112217. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112217>
- Figueiredo, C., Grilo, T.F., Lopes, A.R., Lopes, C., Brito, P., Caetano, M., Raimundo, J., 2022a. Differential tissue accumulation in the invasive Manila clam, *Ruditapes philippinarum*, under two environmentally relevant lanthanum concentrations. *Environ Monit Assess* 194, 11. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09666-y>
- Figueiredo, C., Grilo, T.F., Lopes, C., Brito, P., Diniz, M., Caetano, M., Rosa, R., Raimundo, J., 2018. Accumulation, elimination and neuro-oxidative damage under lanthanum exposure in glass eels (*Anguilla anguilla*). *Chemosphere* 206, 414–423. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.029>
- Figueiredo, C., Oliveira, R., Lopes, C., Brito, P., Caetano, M., Raimundo, J., 2022b. Rare earth elements biomonitoring using the mussel *Mytilus galloprovincialis* in the Portuguese coast: Seasonal variations. *Marine Pollution Bulletin* 175, 113335. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113335>
- Fitriyanto, N.A., Fushimi, M., Matsunaga, M., Pertiwinigrum, A., Iwama, T., Kawai, K., 2011. Molecular structure and gene analysis of Ce³⁺-induced methanol dehydrogenase of *Bradyrhizobium* sp. MAFF211645. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 111, 613–617. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2011.01.015>
- Forsyth, K., Dia, A., Marques, R., Prudêncio, M.I., Diamantino, C., Carvalho, E., Russo, D., Dionisio, I., Davranche, M., Bouhnik-Le-Coz, M., Pédrot, M., 2023. Bioconcentration and translocation of rare earth elements in plants collected from three legacy mine sites in Portugal. *Front. Environ. Sci.* 11, 1191909. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1191909>
- Freitas, R., Costa, S., Cardoso, C., Morais, T., Moleiro, P., Matias, A.C., Pereira, A.F., Machado, J., Correia, B., Pinheiro, D., Rodrigues, A., Colónia, J., Soares, A.M.V.M., Pereira, E., 2019. Toxicological effects of the rare earth element neodymium in *Mytilus galloprovincialis*. *Chemosphere* 125457. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125457>
- Freslon, N., Bayon, G., Toucanne, S., Bermell, S., Bollinger, C., Chéron, S., Etoubleau, J., Germain, Y., Khripounoff, A., Ponzevera, E., Rouget, M.-L., 2014. Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 140, 177–198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.016>

- Froese, R., Pauly, D. (Eds.), 2022. FishBase. World Wide Web electronic publication. www.fishbase.org. version (06/2022).
- Fuma, S., Takeda, H., Miyamoto, K., Yanagisawa, K., Inoue, Y., Ishii, N., Sugai, K., Ishii, C., Kawabata, Z., 2001. Ecological Evaluation of Gadolinium Toxicity Compared with Other Heavy Metals Using an Aquatic Microcosm. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 66, 231–238. <https://doi.org/10.1007/s001280000229>
- Gage, J.D., 1990. Skeletal growth bands in brittle stars: microstructure and significance as age markers. *J. Mar. Biol. Ass.* 70, 209–224. <https://doi.org/10.1017/S0025315400034329>
- Gagnaire, B., Duchemin, M., Auffret, M., Thomas-Guyon, H., Renault, T., 2008. Comparison of hemocyte parameters in the pericardial cavity and the adductor muscle sinus in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas* using two types of flow cytometers. *Aquat. Living Resour.* 21, 39–43. <https://doi.org/10.1051/alr:2008009>
- Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., De Dreuzy, J.R., Galle, S., Galy, C., Gogo, S., Gourcy, L., Habets, F., Laggoun, F., Longuevergne, L., Le Borgne, T., Naaim-Bouvet, F., Nord, G., Simonneaux, V., Six, D., Tallec, T., Valentin, C., Abril, G., Allemand, P., Arènes, A., Arfib, B., Arnaud, L., Arnaud, N., Arnaud, P., Audry, S., Comte, V.B., Batiot, C., Battais, A., Bellot, H., Bernard, E., Bertrand, C., Bessière, H., Binet, S., Bodin, J., Bodin, X., Boithias, L., Bouchez, J., Boudevillain, B., Moussa, I.B., Branger, F., Braun, J.J., Brunet, P., Caceres, B., Calmels, D., Cappelaere, B., Celle-Jeanton, H., Chabaux, F., Chalikakis, K., Champollion, C., Copard, Y., Cotel, C., Davy, P., Deline, P., Delrieu, G., Demarty, J., Dessert, C., Dumont, M., Emblanch, C., Ezzahar, J., Estèves, M., Favier, V., Fauchoux, M., Filizola, N., Flammarion, P., Flourey, P., Fovet, O., Fournier, M., Francez, A.J., Gandois, L., Gascuel, C., Gayer, E., Genthon, C., Gérard, M.F., Gilbert, D., Gouttevin, I., Grippa, M., Gruau, G., Jardani, A., Jeanneau, L., Join, J.L., Jourde, H., Karbou, F., Labat, D., Lagadeuc, Y., Lajeunesse, E., Lastennet, R., Lavado, W., Lawin, E., Lebel, T., Le Bouteiller, C., Legout, C., Lejeune, Y., Le Meur, E., Le Moigne, N., Lions, J., Lucas, A., Malet, J.P., Marais-Sicre, C., Maréchal, J.C., Marlin, C., Martin, P., Martins, J., Martinez, J.M., Massei, N., Mauclerc, A., Mazzilli, N., Molénat, J., Moreira-Turcq, P., Mougou, E., Morin, S., Ngoupayou, J.N., Panthou, G., Peugeot, C., Picard, G., Pierret, M.C., Porel, G., Probst, A., Probst, J.L., Rabatel, A., Raclot, D., Ravanel, L., Rejiba, F., René, P., Ribolzi, O., Riotte, J., Rivière, A., Robain, H., Ruiz, L., Sanchez-Perez, J.M., Santini, W., Sauvage, S., Schoeneich, P., Seidel, J.L., Sekhar, M., Sengtaheuanghoung, O., Silvera, N., Steinmann, M., Soruco, A., Tallec, G., Thibert, E., Lao, D.V., Vincent, C., Viville, D., Wagnon, P., Zitouna, R., 2018. OZCAR: The French Network of Critical Zone Observatories. *Vadose Zone Journal* 17, 1–24. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.04.0067>
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace Elements in River Waters. *Treatise on Geochemistry* 5, 605. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3>
- García-Pintado, J., Martínez-Mena, M., Barberá, G.G., Albaladejo, J., Castillo, V.M., 2007. Anthropogenic nutrient sources and loads from a Mediterranean catchment into a coastal lagoon: Mar Menor, Spain. *Science of The Total Environment* 373, 220–239. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.10.046>
- Gaudry, A., Zeroual, S., Gaie-Levrel, F., Moskura, M., Boujral, F.-Z., El Moursli, R.C., Guessous, A., Mouradi, A., Givernaud, T., Delmas, R., 2007. Heavy Metals Pollution of the Atlantic Marine Environment by the Moroccan Phosphate Industry, as Observed through their Bioaccumulation in *Ulva Lactuca*. *Water Air Soil Pollut* 178, 267–285. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9196-9>
- GEOSTAT, 2018. Commission européenne (Eurostat, Centre commun de recherche et DG Politique régionale – REGIO-GIS). <https://ec.europa.eu/eurostat/fr/web/gisco/geodata/reference-data/population-distribution-demography/geostat#geostat11> (accessed 19 January 2023).
- German, C.R., Elderfield, H., 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules. *Paleoceanography* 5, 823–833. <https://doi.org/10.1029/PA005i005p00823>

- Gil-Díaz, T., Schäfer, J., Coynel, A., Bossy, C., Dutruch, L., Blanc, G., 2018. Antimony in the Lot–Garonne river system: a 14-year record of solid–liquid partitioning and fluxes. *Environ. Chem.* 15, 121–136. <https://doi.org/10.1071/EN17188>
- Gil-Díaz, T., Schäfer, J., Filella, M., Dutruch, L., Bossy, C., 2019. Fractionation of inherited and spiked antimony (Sb) in fluvial/estuarine bulk sediments: Unexpected anomalies in parallel selective extraction protocols. *Applied Geochemistry* 108, 104386. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104386>
- Girard, S., Mariojous, C., 2003. French consumption of oysters and mussels analysed within the European market. *Aquaculture Economics & Management* 7, 319–333. <https://doi.org/10.1080/13657300309380348>
- Gis Sol, 2011. L'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols (188 p).
- Gold, C., Feurtet-Mazel, A., Coste, M., Boudou, A., 2002. Field transfer of periphytic diatom communities to assess short-term structural effects of metals (Cd, Zn) in rivers. *Water Research* 36, 3654–3664. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00051-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00051-9)
- Goldberg, E.D., Bowen, V.T., Farrington, J.W., Harvey, G., Martin, J.H., Parker, P.L., Risebrough, R.W., Robertson, W., Schneider, E., Gamble, E., 1978. The Mussel Watch. *Envir. Conserv.* 5, 101–125. <https://doi.org/10.1017/S0376892900005555>
- Goldberg, E.D., Koide, M., Schmitt, R.A., Smith, R.H., 1963. Rare-Earth distributions in the marine environment. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* 68, 4209–4217. <https://doi.org/10.1029/JZ068i014p04209>
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 35–47. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90031-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90031-3)
- Gonzalez, V., Vignati, D.A.L., Leyval, C., Giamberini, L., 2014. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? *Environment International* 71, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.019>
- González, V., Vignati, D.A.L., Pons, M.-N., Montarges-Pelletier, E., Bojic, C., Giamberini, L., 2015. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environmental Pollution* 199, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.020>
- Goodenough, K.M., Wall, F., Merriman, D., 2018. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Nat Resour Res* 27, 201–216. <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>
- Gosling, E.M., 2003. Bivalve molluscs: biology, ecology and culture. Fishing News Books, Oxford.
- Gracia Bara, M.T., Gallardo-Higueras, A., Moreno, E.M., Laffond, E., Muñoz Bellido, F.J., Martin, C., Sobrino, M., Macias, E., Arriba-Méndez, S., Castillo, R., Davila, I., 2022. Hypersensitivity to Gadolinium-Based Contrast Media. *Front. Allergy* 3, 813927. <https://doi.org/10.3389/falgy.2022.813927>
- Greaves, M.J., Statham, P.J., Elderfield, H., 1994. Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater. *Marine Chemistry* 46, 255–260. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90081-7](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90081-7)
- Grobner, T., 2006. Gadolinium – a specific trigger for the development of nephrogenic fibrosing dermopathy and nephrogenic systemic fibrosis? *Nephrology Dialysis Transplantation* 21, 1104–1108. <https://doi.org/10.1093/ndt/gfk062>
- Grover, V.P.B., Tognarelli, J.M., Crossey, M.M.E., Cox, I.J., Taylor-Robinson, S.D., McPhail, M.J.W., 2015. Magnetic Resonance Imaging: Principles and Techniques: Lessons for Clinicians. *Journal of Clinical and Experimental Hepatology* 5, 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.jceh.2015.08.001>
- Guerreiro, A., Brito, P., 2023. Stability of the Macrocyclic Gd-DOTA Contrast Agent (DOTAREM) under Different Estuarine Environmental Conditions. *Oceans* 4, 381–393. <https://doi.org/10.3390/oceans4040026>
- Gundacker, C., 2000. Comparison of heavy metal bioaccumulation in freshwater molluscs of urban river habitats in Vienna. *Environmental Pollution* 110, 61–71. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00286-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00286-9)

- Gunther, A.J., Davis, J.A., Hardin, D.D., Gold, J., Bell, D., Crick, J.R., Scelfo, G.M., Sericano, J., Stephenson, M., 1999. Long-term Bioaccumulation Monitoring with Transplanted Bivalves in the San Francisco Estuary. *Marine Pollution Bulletin* 38, 170–181. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)00185-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00185-4)
- Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., Sanganyado, E., 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment* 636, 299–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>
- Hanana, H., Turcotte, P., André, C., Gagnon, C., Gagné, F., 2017. Comparative study of the effects of gadolinium chloride and gadolinium – based magnetic resonance imaging contrast agent on freshwater mussel, *Dreissena polymorpha*. *Chemosphere* 181, 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.073>
- Hannigan, R.E., Sholkovitz, E.R., 2001. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chemical Geology* 175, 495–508. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00355-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00355-7)
- Hao, Z., Li, Y., Li, H., Wei, B., Liao, X., Liang, T., Yu, J., 2015. Levels of rare earth elements, heavy metals and uranium in a population living in Baiyun Obo, Inner Mongolia, China: A pilot study. *Chemosphere* 128, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.057>
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S., Vernon, C., 2014. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. *Resources* 3, 614–635. <https://doi.org/10.3390/resources3040614>
- Haskin, L.A., Wildeman, T.R., Frey, F.A., Collins, K.A., Keedy, C.R., Haskin, M.A., 1966. Rare earths in sediments. *J. Geophys. Res.* 71, 6091–6105. <https://doi.org/10.1029/JZ071i024p06091>
- Haskin, M.A., Haskin, L.A., 1966. Rare Earths in European Shales: A Redetermination. *Science, New Series* 154, 507–509.
- Hatje, V., Bruland, K.W., Flegal, A.R., 2016. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4159–4168. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04322>
- Hauke, J., Kossowski, T., 2011. Comparison of Values of Pearson’s and Spearman’s Correlation Coefficients on the Same Sets of Data. *Quaestiones Geographicae* 30, 87–93. <https://doi.org/10.2478/v10117-011-0021-1>
- He, M.L., Rambeck, W.A., 2000. Rare earth elements-a new generation of growth promoters for pigs? *Archiv für Tierernaehrung* 53, 323–334. <https://doi.org/10.1080/17450390009381956>
- Helsingen, E.B., 2011. Bioaccumulation of chemical elements in grey seals (*Halichoerus grypus*) from the Baltic Sea (Master thesis). Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, Institutt for biologi.
- Henriques, B., Coppola, F., Monteiro, R., Pinto, J., Viana, T., Pretti, C., Soares, A., Freitas, R., Pereira, E., 2019. Toxicological assessment of anthropogenic Gadolinium in seawater: Biochemical effects in mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Science of The Total Environment* 664, 626–634. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.341>
- Herrmann, H., Nolde, J., Berger, S., Heise, S., 2016. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 124, 213–238. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.033>
- Hibi, Y., Asai, K., Arafuka, H., Hamajima, M., Iwama, T., Kawai, K., 2011. Molecular structure of La₃₊-induced methanol dehydrogenase-like protein in *Methylobacterium radiotolerans*. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 111, 547–549. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2010.12.017>
- Hissler, C., Hostache, R., Iffly, J.F., Pfister, L., Stille, P., 2015. Anthropogenic rare earth element fluxes into floodplains: Coupling between geochemical monitoring and hydrodynamic sediment transport modelling. *Comptes Rendus Geoscience* 347, 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.01.003>
- HLTH_CO_EXAM, 2022. Eurostat - Medical technologies - examinations by medical imaging techniques (CT, MRI and PET) [HLTH_CO_EXAM]. <https://ec.europa.eu/>

- eurostat/databrowser/bookmark/0a26311c-593a-4aaa-bfdb-735b7fa38fb8? lang=en (accessed 19 January 2023).
- HLTH_RS_EQUIP, 2022. Eurostat - Medical technology [HLTH_RS_EQUIP]. <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/bookmark/3e391ed4-c341-4121-beb7-b548a78e5a7e?lang=en> (accessed 19 January 2023).
- Horstmann, M., Gonzalez de Vega, R., Bishop, David.P., Karst, U., Doble, P.A., Clases, D., 2021. Determination of gadolinium MRI contrast agents in fresh and oceanic waters of Australia employing micro-solid phase extraction, HILIC-ICP-MS and bandpass mass filtering. *J. Anal. At. Spectrom.* 36, 767–775. <https://doi.org/10.1039/DoJA00493F>
- Hou, X., Yan, X., 1998. Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae. *Science of The Total Environment* 222, 141–156. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00299-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00299-X)
- Hu, Z., Richter, H., Sparovek, G., Schnug, E., 2004. Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review. *Journal of Plant Nutrition* 27, 183–220. <https://doi.org/10.1081/PLN-120027555>
- Huang, L., Zhao, P., Tang, D., Zhu, T., Han, R., Zhan, C., Liu, W., Zeng, H., Tao, Q., Xia, L., 2020. Cardiac Involvement in Patients Recovered From COVID-2019 Identified Using Magnetic Resonance Imaging. *JACC: Cardiovascular Imaging* 13, 2330–2339. <https://doi.org/10.1016/j.jcmg.2020.05.004>
- Huynh, P.T., Vu, H.D., Ryu, J., Kim, H.S., Jung, H., Youn, S.W., 2023. Gadolinium-Cyclic 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7,10-Tetraacetic Acid-Click-Sulfonyl Fluoride for Probing Serine Protease Activity in Magnetic Resonance Imaging. *Molecules* 28, 3538. <https://doi.org/10.3390/molecules28083538>
- Ichihashi, H., Kohno, H., Kannan, K., Tsumura, A., Yamasaki, S., 2001. Multielemental Analysis of Purpleback Flying Squid Using High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (HR ICP-MS). *Environ. Sci. Technol.* 35, 3103–3108. <https://doi.org/10.1021/es010653v>
- Idée, J.-M., Port, M., Medina, C., Lancelot, E., Fayoux, E., Ballet, S., Corot, C., 2008. Possible involvement of gadolinium chelates in the pathophysiology of nephrogenic systemic fibrosis: A critical review. *Toxicology* 248, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2008.03.012>
- Idée, J.-M., Port, M., Raynal, I., Schaefer, M., Le Greneur, S., Corot, C., 2006. Clinical and biological consequences of transmetallation induced by contrast agents for magnetic resonance imaging: a review. *Fundam Clin Pharmacol* 20, 563–576. <https://doi.org/10.1111/j.1472-8206.2006.00447.x>
- INSEE, 2015. Revenus, pauvreté et niveau de vie en 2015 - Données carroyées – Carreau de 1km - Dispositif Fichier localisé social et fiscal (Filosofi). <https://www.insee.fr/fr/statistiques/4176293?sommaire=4176305#consulter> (accessed 19 January 2023).
- litembu, J.A., Fitzgerald, D., Altintzoglou, T., Boudry, P., Britz, P., Byron, C.J., Delago, D., Girard, S., Hannon, C., Kafensztok, M., Lagreze, F., Legat, J.F.A., Legat, A.P., Michaelis, A.K., Pleym, I.E., Sühnel, S., Walton, W., Strand, Å., 2023. Comparative Description and Analysis of Oyster Aquaculture in Selected Atlantic Regions: Production, Market Dynamics, and Consumption Patterns. *Fishes* 8, 584. <https://doi.org/10.3390/fishes8120584>
- Inoue, K., Fukushi, M., Furukawa, A., Sahoo, S.K., Veerasamy, N., Ichimura, K., Kasahara, S., Ichihara, M., Tsukada, M., Torii, M., Mizoguchi, M., Taguchi, Y., Nakazawa, S., 2020. Impact on gadolinium anomaly in river waters in Tokyo related to the increased number of MRI devices in use. *Marine Pollution Bulletin* 154, 111148. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111148>
- Inoue, K., Fukushi, M., Sahoo, S.K., Veerasamy, N., Furukawa, A., Soyama, S., Sakata, A., Isoda, R., Taguchi, Y., Hosokawa, S., Sagara, H., Natarajan, T., 2022. Measurements and future projections of Gd-based contrast agents for MRI exams in wastewater treatment plants in the Tokyo metropolitan area. *Marine Pollution Bulletin* 174, 113259. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113259>

- Jain, M.K., Das, A., 2017. Impact of Mine Waste Leachates on Aquatic Environment: A Review. *Curr Pollution Rep* 3, 31–37. <https://doi.org/10.1007/s40726-017-0050-z>
- Jakubek, L.M., Marangoudakis, S., Raingo, J., Liu, X., Lipscombe, D., Hurt, R.H., 2009. The inhibition of neuronal calcium ion channels by trace levels of yttrium released from carbon nanotubes. *Biomaterials* 30, 6351–6357. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.08.009>
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68, 167–182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
- Joffe, P., Thomsen, H.S., Meusel, M., 1998. Pharmacokinetics of gadodiamide injection in patients with severe renal insufficiency and patients undergoing hemodialysis or continuous ambulatory peritoneal dialysis. *Academic Radiology* 5, 491–502. [https://doi.org/10.1016/S1076-6332\(98\)80191-8](https://doi.org/10.1016/S1076-6332(98)80191-8)
- Johannesson, K., H., Xiaoping, Z., 1997. Geochemistry of the rare earth elements in natural terrestrial waters: A review of what is currently known. *Chin. J. Geochem.* 16, 20–42. <https://doi.org/10.1007/BF02843369>
- Johnson, J.A., 2019. Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements. *Science* 363, 474–478. <https://doi.org/10.1126/science.aau9540>
- Jouanneau, J., Boutier, B., Chiffolleau, J., Latouche, C., Philipps, I., 1990. Cadmium in the gironde fluvioestuarine system: Behaviour and flow. *Science of The Total Environment* 97–98, 465–479. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90257-U](https://doi.org/10.1016/0048-9697(90)90257-U)
- Jouanneau, J.M., Weber, O., Latouche, C., Vernet, J.P., Dominik, J., 1989. Erosion, non-deposition and sedimentary processes through a sedimentological and radioisotopic study of surficial deposits from the "Ouest-Gironde vasière" (Bay of Biscay). *Continental Shelf Research* 9, 325–342. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(89\)90037-X](https://doi.org/10.1016/0278-4343(89)90037-X)
- Jupiter, S., 2008. Coral rare earth element tracers of terrestrial exposure in nearshore corals of the Great Barrier Reef. *Proc 11th Int Coral Reef Symp* 1, 105–109.
- Kanal, E., 2016. Gadolinium based contrast agents (GBCA): Safety overview after 3 decades of clinical experience. *Magnetic Resonance Imaging* 34, 1341–1345. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2016.08.017>
- Kanda, T., Fukusato, T., Matsuda, M., Toyoda, K., Oba, H., Kotoku, J., Haruyama, T., Kitajima, K., Furui, S., 2015. Gadolinium-based Contrast Agent Accumulates in the Brain Even in Subjects without Severe Renal Dysfunction: Evaluation of Autopsy Brain Specimens with Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy. *Radiology* 276, 228–232. <https://doi.org/10.1148/radiol.2015142690>
- Kandemirli, S.G., Dogan, L., Sarikaya, Z.T., Kara, S., Akinci, C., Kaya, D., Kaya, Y., Yildirim, D., Tuzuner, F., Yildirim, M.S., Ozluk, E., Gucyetmez, B., Karaarslan, E., Koyluoglu, I., Demirel Kaya, H.S., Mammadov, O., Kisa Ozdemir, I., Afsar, N., Citci Yalcinkaya, B., Rasimoglu, S., Guduk, D.E., Kedir Jima, A., Ilksoz, A., Ersoz, V., Yonca Eren, M., Celtik, N., Arslan, S., Korkmazer, B., Dincer, S.S., Gulek, E., Dikmen, I., Yazici, M., Unsal, S., Ljama, T., Demirel, I., Ayyildiz, A., Kesimci, I., Bolsoy Deveci, S., Tutuncu, M., Kizilkilic, O., Telci, L., Zengin, R., Dincer, A., Akinci, I.O., Kocer, N., 2020. Brain MRI Findings in Patients in the Intensive Care Unit with COVID-19 Infection. *Radiology* 297, E232–E235. <https://doi.org/10.1148/radiol.2020201697>
- Kano, N., Aoyagi, Y., Imaizumi, H., 2002. Determination of Rare Earth Elements in Seaweed and Seawater Samples on the Coast in Niigata Prefecture by ICP-MS after Solvent Extraction. *Analytical Sciences/Supplements* 17icas, i1011–i1014. <https://doi.org/10.14891/analscisp.17icas.o.i1011.o>
- Kennish, M.J., 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Envir. Conserv.* 29, 78–107. <https://doi.org/10.1017/S0376892902000061>
- Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C., Hemond, H.F., 2001. Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2778–2784. <https://doi.org/10.1021/es0015110>

- Keteles, K.A., Fleeger, J.W., 2001. The Contribution of Ecdysis to the Fate of Copper, Zinc and Cadmium in Grass Shrimp, *Palaemonetes pugio* Holthius. *Marine Pollution Bulletin* 42, 1397–1402. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00172-2)
- Khan, A.M., Yusoff, I., Bakar, N.K.A., Bakar, A.F.A., Alias, Y., 2016. Assessing anthropogenic levels, speciation, and potential mobility of rare earth elements (REEs) in ex-tin mining area. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 25039–25055. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7641-x>
- Kim, I., Kim, S.H., Kim, G., 2020. Anthropogenic gadolinium in lakes and rivers near metrocities in Korea. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 22, 144–151. <https://doi.org/10.1039/C9EM00304E>
- Kim, K.-H., Byrne, R.H., Lee, J.H., 1991. Gadolinium behavior in seawater: a molecular basis for gadolinium anomalies. *Marine Chemistry, Reactivity of Chemical Species in Aquatic Environments* 36, 107–120. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(09\)90057-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(09)90057-3)
- Kim, T., Kim, H., Kim, G., 2020. Tracing river water versus wastewater sources of trace elements using rare earth elements in the Nakdong River estuarine waters. *Marine Pollution Bulletin* 160, 111589. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111589>
- Klaver, G., Verheul, M., Bakker, I., Petelet-Giraud, E., 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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.020>
- Klinger, J.M., 2015. A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age. *The Extractive Industries and Society* 2, 572–580. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2015.05.006>
- Knappe, A., Möller, P., Dulski, P., Pekdeger, A., 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Geochemistry* 65, 167–189. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2004.08.004>
- Koch, P.L., Halliday, A.N., Walter, L.M., Stearley, R.F., Huston, T.J., Smith, G.R., 1992. Sr isotopic composition of hydroxyapatite from recent and fossil salmon: the record of lifetime migration and diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters* 108, 277–287. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90028-T](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90028-T)
- Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T., 2006. *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*. SME.
- Kołbuk, D., Di Giglio, S., M'Zoudi, S., Dubois, P., Stolarski, J., Gorzelak, P., 2020. Effects of seawater Mg²⁺/Ca²⁺ ratio and diet on the biomineralization and growth of sea urchins and the relevance of fossil echinoderms to paleoenvironmental reconstructions. *Geobiology* 18, 710–724. <https://doi.org/10.1111/gbi.12409>
- Komar, D., Smuc, N.R., Belak, Z.L., Matešić, S., Lojen, S., Kniewald, G., Vrhovnik, P., Dolenc, T., Dolenc, M., 2014. Geochemical characteristics and distribution of rare earth elements in makirina bay sediments (n. Dalmatia, Republic of Croatia). *Geologica Macedonica* 28, 127–137.
- Kramer, K.J.M., de Haan, E.P.M., Groenewoud, H. van het, Dorten, W., Kramer, G.N., Muntau, H., Quevauviller, P., 2002. Certified reference materials for the quality control of rare earth element determinations in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21, 762–773. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)01101-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)01101-9)
- Kulaksız, S., Bau, M., 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 362, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.033>
- Kulaksız, S., Bau, M., 2011a. 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. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.02.018>

- Kulaksız, S., Bau, M., 2011b. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry* 26, 1877–1885. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.011>
- Kulaksız, S., Bau, M., 2007. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters* 260, 361–371. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.016>
- Kulkarni, P., Chellam, S., Fraser, M.P., 2006. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. *Atmospheric Environment* 40, 508–520. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.063>
- Kümmerer, K., Helmers, E., 2000. Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 573–577. <https://doi.org/10.1021/es990633h>
- Künnemeyer, J., Terborg, L., Meermann, B., Brauckmann, C., Möller, I., Scheffer, A., Karst, U., 2009. Speciation Analysis of Gadolinium Chelates in Hospital Effluents and Wastewater Treatment Plant Sewage by a Novel HILIC/ICP-MS Method. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2884–2890. <https://doi.org/10.1021/es803278n>
- Kuroda, K., Itten, R., Kovalova, L., Ort, C., Weissbrodt, D.G., McArdell, C.S., 2016. Hospital-Use Pharmaceuticals in Swiss Waters Modeled at High Spatial Resolution. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4742–4751. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00653>
- Kuss, J., Garbe-Schönberg, C.-D., Kremling, K., 2001. Rare earth elements in suspended particulate material of North Atlantic surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 187–199. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00518-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00518-4)
- Labassa, M., Pereto, C., Schäfer, J., Hani, Y.M.I., Baudrimont, M., Bossy, C., Dassié, É.P., Mauffret, A., Deflandre, B., Grémare, A., Coynel, A., 2023. First assessment of Rare Earth Element organotropism in *Solea solea* in a coastal area: The West Gironde Mud Patch (France). *Marine Pollution Bulletin* 197, 115730. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115730>
- Lachaux, N., Otero-Fariña, A., Minguez, L., Sohm, B., Rétif, J., Châtel, A., Poirier, L., Devin, S., Pain-Devin, S., Gross, E.M., Giamberini, L., 2023. Fate, subcellular distribution and biological effects of rare earth elements in a freshwater bivalve under complex exposure. *Science of The Total Environment* 905, 167302. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167302>
- Lamarque, B., Deflandre, B., Galindo Dalto, A., Schmidt, S., Romero-Ramirez, A., Garabetian, F., Dubosq, N., Diaz, M., Grasso, F., Sottolichio, A., Bernard, G., Gillet, H., Cordier, M.-A., Poirier, D., Lebleu, P., Derriennic, H., Danilo, M., Murilo Barboza Tenório, M., Grémare, A., 2021. Spatial Distributions of Surface Sedimentary Organics and Sediment Profile Image Characteristics in a High-Energy Temperate Marine RiOMar: The West Gironde Mud Patch. *Journal of Marine Science and Engineering* 9, 242. <https://doi.org/10.3390/jmse9030242>
- Lamarque, B., Deflandre, B., Schmidt, S., Bernard, G., Dubosq, N., Diaz, M., Lavesque, N., Garabetian, F., Grasso, F., Sottolichio, A., Rigaud, S., Romero-Ramirez, A., Cordier, M.-A., Poirier, D., Danilo, M., Grémare, A., 2022. Spatiotemporal dynamics of surface sediment characteristics and benthic macrofauna compositions in a temperate high-energy River-dominated Ocean Margin. *Continental Shelf Research* 247, 104833. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2022.104833>
- Lanceleur, L., Schäfer, J., Chiffolleau, J.-F., Blanc, G., Auger, D., Renault, S., Baudrimont, M., Audry, S., 2011. Long-term records of cadmium and silver contamination in sediments and oysters from the Gironde fluvial–estuarine continuum – Evidence of changing silver sources. *Chemosphere* 85, 1299–1305. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.036>
- Lancelot, E., 2016. Revisiting the Pharmacokinetic Profiles of Gadolinium-Based Contrast Agents: Differences in Long-Term Biodistribution and Excretion. *Invest Radiol* 51, 691–700. <https://doi.org/10.1097/RLI.000000000000280>
- Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., 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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.007>

- Laurent, S., Elst, L.V., Muller, R.N., 2006. Comparative study of the physicochemical properties of six clinical low molecular weight gadolinium contrast agents. *Contrast Media & Molecular* 1, 128–137. <https://doi.org/10.1002/cmml.100>
- Laveuf, C., Cornu, S., 2009. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma* 154, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>
- Lawrence, M.G., Greig, A., Collerson, K.D., Kamber, B.S., 2006. Rare Earth Element and Yttrium Variability in South East Queensland Waterways. *Aquat Geochem* 12, 39–72. <https://doi.org/10.1007/s10498-005-4471-8>
- Lawrence, M.G., Kamber, B.S., 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing—revisited. *Marine Chemistry* 100, 147–161. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.11.007>
- Lawrence, M.G., Keller, J., Poussade, Y., 2010. Removal of magnetic resonance imaging contrast agents through advanced water treatment plants. *Water Science* 8.
- Le Goff, S., Barrat, J.-A., Chauvaud, L., Paulet, Y.-M., Gueguen, B., Ben Salem, D., 2019. Compound-specific recording of gadolinium pollution in coastal waters by great scallops. *Sci Rep* 9, 8015. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44539-y>
- Le Loc'h, F., Hily, C., Grall, J., 2008. Benthic community and food web structure on the continental shelf of the Bay of Biscay (North Eastern Atlantic) revealed by stable isotopes analysis. *Journal of Marine Systems* 72, 17–34. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2007.05.011>
- Lehner, B., Grill, G., 2013. Global river hydrography and network routing: baseline data and new approaches to study the world's large river systems: GLOBAL RIVER HYDROGRAPHY AND NETWORK ROUTING. *Hydrol. Process.* 27, 2171–2186. <https://doi.org/10.1002/hyp.9740>
- Leleyter, L., Probst, J.-L., Depetris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R., Samuel, J., 1999. REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 329, 45–52. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(99\)80226-2](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(99)80226-2)
- Leonard, N.D., Welsh, K.J., Nguyen, A.D., Sadler, J., Pandolfi, J.M., Clark, T.R., Zhao, J., Feng, Y., Webb, G.E., 2019. High resolution geochemical analysis of massive *Porites* spp. corals from the Wet Tropics, Great Barrier Reef: rare earth elements, yttrium and barium as indicators of terrigenous input. *Marine Pollution Bulletin* 149, 110634. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110634>
- Lerat-Hardy, A., 2021. Dynamique des éléments traces métalliques à l'interface ville-estuaire : métaux classiques et terres rares. (phdthesis). Université de Bordeaux.
- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Dutruch, L., Pereto, C., Bossy, C., Gil-Diaz, T., Capdeville, M.-J., Blanc, G., Schäfer, J., 2019. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies. *Science of The Total Environment* 656, 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.343>
- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Schäfer, J., Marache, A., Pereto, C., Bossy, C., Capdeville, M.-J., 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). *Arch Environ Contam Toxicol.* <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00816-4>
- Lerche, D., Nozaki, Y., 1998. Rare earth elements of sinking particulate matter in the Japan Trench. *Earth and Planetary Science Letters* 159, 71–86. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00066-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00066-1)
- Lesueur, P., Tastet, J.-P., Weber, O., Sinko, J.-A., 1991. Modèle faciologique d'un corps sédimentaire pélagique de plate-forme : la vase Ovest-Gironde (France). *Oceanologica Acta* sp., 143–153.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R., Hall, G.M., 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn–Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry* 15, 695–723. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00096-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00096-7)

- Leybourne, M.I., Johannesson, K.H., 2008. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5962–5983. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.022>
- Leys, C., Ley, C., Klein, O., Bernard, P., Licata, L., 2013. Detecting outliers: Do not use standard deviation around the mean, use absolute deviation around the median. *Journal of Experimental Social Psychology* 49, 764–766. <https://doi.org/10.1016/j.jesp.2013.03.013>
- Li, C., Wang, H., Liao, X., Xiao, R., Liu, K., Bai, J., Li, B., He, Q., 2022. Heavy metal pollution in coastal wetlands: A systematic review of studies globally over the past three decades. *Journal of Hazardous Materials* 424, 127312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127312>
- Li, H., Li, Q., Yu, H., Du, S., 2019. Developmental dynamics of myogenesis in Pacific oyster *Crassostrea gigas*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology* 227, 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.cbpb.2018.08.008>
- Li, J.-X., Zheng, L., Sun, C.-J., Jiang, F.-H., Yin, X.-F., Chen, J.-H., Han, B., Wang, X.-R., 2016. Study on Ecological and Chemical Properties of Rare Earth Elements in Tropical Marine Organisms. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 44, 1539–1546. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(16\)60963-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(16)60963-5)
- Liang, T., Zhang, S., Wang, L., Kung, H.-T., Wang, Y., Hu, A., Ding, S., 2005. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. *Environmental Geochemistry and Health* 27, 301–311. <https://doi.org/10.1007/s10653-004-5734-9>
- Ligorini, V., Crayol, E., Huneau, F., Garel, E., Malet, N., Garrido, M., Simon, L., Cecchi, P., Pasqualini, V., 2023. Small Mediterranean coastal Lagoons Under Threat: Hydro-ecological Disturbances and Local Anthropogenic Pressures (Size Matters). *Estuaries and Coasts*. <https://doi.org/10.1007/s12237-023-01182-1>
- Lin, S., Brown, J.J., 2007. MR contrast agents: Physical and pharmacologic basics. *Magnetic Resonance Imaging* 25, 884–899. <https://doi.org/10.1002/jmri.20955>
- Lindner, U., Lingott, J., Richter, S., Jakubowski, N., Panne, U., 2013. Speciation of gadolinium in surface water samples and plants by hydrophilic interaction chromatography hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 1865–1873. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6643-x>
- Lindner, U., Lingott, J., Richter, S., Jiang, W., Jakubowski, N., Panne, U., 2015. Analysis of Gadolinium-based contrast agents in tap water with a new hydrophilic interaction chromatography (ZIC-chILIC) hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 407, 2415–2422. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8368-5>
- Lingott, J., Lindner, U., Telgmann, L., Esteban-Fernández, D., Jakubowski, N., Panne, U., 2016. Gadolinium-uptake by aquatic and terrestrial organisms-distribution determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environmental Science: Processes & Impacts* 18, 200–207. <https://doi.org/10.1039/C5EM00533G>
- Liu, C., Lin, H., Mi, N., Xu, Y., Song, Y., Liu, Z., Sui, J., 2017. Effect of thermal processing on the concentration and bioaccessibility of rare earth elements in seaweed and oyster. *Journal of Food Processing and Preservation* 41, e13259. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13259>
- Liu, S.-L., Fan, H.-R., Liu, X., Meng, J., Butcher, A.R., Yann, L., Yang, K.-F., Li, X.-C., 2023. Global rare earth elements projects: New developments and supply chains. *Ore Geology Reviews* 157, 105428. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105428>
- Lobus, N.V., Arashkevich, E.G., Flerova, E.A., 2019. Major, trace, and rare-earth elements in the zooplankton of the Laptev Sea in relation to community composition. *Environ Sci Pollut Res* 26, 23044–23060. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05538-8>
- Lobus, N.V., Kulikovskiy, M.S., Maltsev, Y.I., 2021. Multi-Element Composition of Diatom *Chaetoceros* spp. from Natural Phytoplankton Assemblages of the Russian Arctic Seas. *Biology* 10, 1009. <https://doi.org/10.3390/biology10101009>

- Lortholarie, M., Poirier, L., Kamari, A., Herrenknecht, C., Zalouk-Vergnoux, A., 2021a. Rare earth element organotropism in European eel (*Anguilla anguilla*). *Science of The Total Environment* 766, 142513. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142513>
- Lortholarie, M., Poirier, L., Kamari, A., Herrenknecht, C., Zalouk-Vergnoux, A., 2021b. Rare earth element organotropism in European eel (*Anguilla anguilla*). *Science of The Total Environment* 766, 142513. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142513>
- Lortholarie, M., Zalouk-Vergnoux, A., Couderc, M., Kamari, A., François, Y., Herrenknecht, C., Poirier, L., 2020. Rare earth element bioaccumulation in the yellow and silver European eel (*Anguilla anguilla*): A case study in the Loire estuary (France). *Science of The Total Environment* 719, 134938. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134938>
- Louis, P., Messaoudene, A., Jrad, H., Abdoul-Hamid, B.A., Vignati, D.A.L., Pons, M.-N., 2020. Understanding Rare Earth Elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a case study. *Science of The Total Environment* 742, 140619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140619>
- Louis, P., Vignati, D.A.L., Pontvianne, S., Pons, M.-N., 2023. Spatial distribution of Rare Earth Elements in a transnational watershed: The case of the Danube River. *Science of The Total Environment* 892, 164368. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164368>
- Lu, G., Zhu, A., Fang, H., Dong, Y., Wang, W.-X., 2019. Establishing baseline trace metals in marine bivalves in China and worldwide: Meta-analysis and modeling approach. *Science of The Total Environment* 669, 746–753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.164>
- Lum, T.-S., Leung, K.S.-Y., 2016. Strategies to overcome spectral interference in ICP-MS detection. *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 1078–1088. <https://doi.org/10.1039/C5JA00497G>
- Luo, Y.-R., Byrne, R.H., 2004. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 691–699. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00495-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00495-2)
- Ma, L., Dang, D.H., Wang, W., Evans, R.D., Wang, W.-X., 2019. Rare earth elements in the Pearl River Delta of China: Potential impacts of the REE industry on water, suspended particles and oysters. *Environmental Pollution* 244, 190–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.015>
- Ma, L., Wang, W.-X., 2023. Dissolved rare earth elements in the Pearl River Delta: Using Gd as a tracer of anthropogenic activity from river towards the sea. *Science of The Total Environment* 856, 159241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159241>
- MacMillan, G.A., Chételat, J., Heath, J.P., Mickpegak, R., Amyot, M., 2017. Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian Arctic. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 19, 1336–1345. <https://doi.org/10.1039/C7EM00082K>
- MacMillan, G.A., Clayden, M.G., Chételat, J., Richardson, M.C., Ponton, D.E., Perron, T., Amyot, M., 2019. Environmental Drivers of Rare Earth Element Bioaccumulation in Freshwater Zooplankton. *Environ. Sci. Technol.* 53, 1650–1660. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05547>
- Malhotra, N., Hsu, H.-S., Liang, S.-T., Roldan, M.J.M., Lee, J.-S., Ger, T.-R., Hsiao, C.-D., 2020. An Updated Review of Toxicity Effect of the Rare Earth Elements (REEs) on Aquatic Organisms. *Animals* 10, 1663. <https://doi.org/10.3390/ani10091663>
- Mandal, S.K., 2019. State of rare earth elements in the sediment and their bioaccumulation by mangroves: a case study in pristine islands of Indian Sundarban. *Environ Sci Pollut Res* 15.
- Marchandise, S., Robin, E., Ayrault, S., Roy-Barman, M., 2014. U–Th–REE–Hf bearing phases in Mediterranean Sea sediments: Implications for isotope systematics in the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 131, 47–61. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.01.017>
- Marginson, H., MacMillan, G.A., Grant, E., Gérin-Lajoie, J., Amyot, M., 2023. Rare earth element bioaccumulation and cerium anomalies in biota from the Eastern Canadian subarctic (Nunavik). *Science of The Total Environment* 879, 163024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163024>
- Marie, V., Baudrimont, M., Boudou, A., 2006. Cadmium and zinc bioaccumulation and metallothionein response in two freshwater bivalves (*Corbicula fluminea* and *Dreissena*

- polymorpha) transplanted along a polymetallic gradient. *Chemosphere* 65, 609–617. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.074>
- Marigómez, I., Soto, M., Cajaraville, M.P., Angulo, E., Giamberini, L., 2002. Cellular and subcellular distribution of metals in molluscs. *Microscopy Res & Technique* 56, 358–392. <https://doi.org/10.1002/jemt.10040>
- Markert, B., 1987. The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants. *Phytochemistry* 26, 3167–3170. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)82463-2](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)82463-2)
- MarLIN, 2006. BIOTIC - Biological Traits Information Catalogue. Marine Life Information Network. Plymouth: Marine Biological Association of the United Kingdom. [last access 10 Jun 2024] Available from www.marlin.ac.uk/biotic
- Marsac, R., Catrouillet, C., Davranche, M., Bouhnik-Le Coz, M., Briant, N., Janot, N., Otero-Fariña, A., Groenenberg, J.E., Pédrot, M., Dia, A., 2021. Modeling rare earth elements binding to humic acids with model VII. *Chemical Geology* 567, 120099. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120099>
- Marsac, R., Davranche, M., Gruau, G., Bouhnik-Le Coz, M., Dia, A., 2011. An improved description of the interactions between rare earth elements and humic acids by modeling: PHREEQC-Model VI coupling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5625–5637. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.009>
- Marsac, R., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., Pédrot, M., Le Coz-Bouhnik, M., Briant, N., 2013. Effects of Fe competition on REE binding to humic acid: Origin of REE pattern variability in organic waters. *Chemical Geology* 342, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.020>
- Martin, B., Richardson, F.S., 1979. Lanthanides as probes for calcium in biological systems. *Quart. Rev. Biophys.* 12, 181–209. <https://doi.org/10.1017/S0033583500002754>
- Martin, J.-M., Høgdahl, O., Philippot, J.C., 1976. Rare earth element supply to the Ocean. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* 81, 3119–3124. <https://doi.org/10.1029/JCo81i018p03119>
- Massé, C., Meisterhans, G., Deflandre, B., Bachelet, G., Bourasseau, L., Bichon, S., Ciutat, A., Jude-Lemeilleur, F., Lavesque, N., Raymond, N., Grémare, A., Garabetian, F., 2016. Bacterial and macrofaunal communities in the sediments of the West Gironde Mud Patch, Bay of Biscay (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science, Special Issue: Functioning and dysfunctioning of Marine and Brackish Ecosystems* 179, 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.01.011>
- Masselink, G., Castelle, B., Scott, T., Dodet, G., Suanez, S., Jackson, D., Floc'h, F., 2016. Extreme wave activity during 2013/2014 winter and morphological impacts along the Atlantic coast of Europe. *Geophysical Research Letters* 43, 2135–2143. <https://doi.org/10.1002/2015GL067492>
- Mathews, T., Fisher, N., Jeffree, R., Teyssié, J., 2008. Assimilation and retention of metals in teleost and elasmobranch fishes following dietary exposure. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 360, 1–12. <https://doi.org/10.3354/meps07462>
- Mathieu, M., Lubet, P., 1993. Storage tissue metabolism and reproduction in marine bivalves—a brief review. *Invertebrate Reproduction & Development* 23, 123–129. <https://doi.org/10.1080/07924259.1993.9672303>
- May, E., Thoennessen, M., 2012. Discovery of Cesium, Lanthanum, Praseodymium and Promethium Isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 98, 960–982. <https://doi.org/10.1016/j.adt.2011.09.005>
- Mayfield, D.B., Fairbrother, A., 2015. Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues. *Chemosphere* 120, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.010>
- McCoy, A.L., Sheppard, P.R., 2022. Riparian Dendrochemistry: Detecting Anthropogenic Gadolinium in Trees along an Effluent-Dominated Desert River. *Forests* 13, 2047. <https://doi.org/10.3390/f13122047>
- McDonald, R.J., Levine, D., Weinreb, J., Kanal, E., Davenport, M.S., Ellis, J.H., Jacobs, P.M., Lenkinski, R.E., Maravilla, K.R., Prince, M.R., Rowley, H.A., Tweedle, M.F., Kressel, H.Y., 2018. Gadolinium Retention: A Research Roadmap from the 2018 NIH/ACR/RSNA Workshop on Gadolinium Chelates. *Radiology* 289, 517–534. <https://doi.org/10.1148/radiol.2018181151>

- McGeer, J., Henningsen, G., Lanno, R., Fisher, N., Sappingtons, K., Drexler, J., 2004. Issue Paper on the Bioavailability and Bioaccumulation of Metals.
- McKnight, P.E., Najab, J., 2010. Kruskal-Wallis Test, in: The Corsini Encyclopedia of Psychology. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1–1. <https://doi.org/10.1002/9780470479216.corpsy0491>
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes, in: Chapter 7. RARE EARTH ELEMENTS IN SEDIMENTARY ROCKS: INFLUENCE OF PROVENANCE AND SEDIMENTARY PROCESSES. De Gruyter, pp. 169–200. <https://doi.org/10.1515/9781501509032-010>
- Mean BMI, 2022. World Health Organization - Mean BMI (kg/m²) (age-standardized estimate). [\(https://www.who.int/data/gho/data/indicators/indicator-details/GHO/mean-bmi-\(kg-m\)-\(age-standardized-estimate\)\)](https://www.who.int/data/gho/data/indicators/indicator-details/GHO/mean-bmi-(kg-m)-(age-standardized-estimate)) (accessed 19 January 2023).
- Melzner, F., Stange, P., Trübenbach, K., Thomsen, J., Casties, I., Panknin, U., Gorb, S.N., Gutowska, M.A., 2011. Food Supply and Seawater pCO₂ Impact Calcification and Internal Shell Dissolution in the Blue Mussel *Mytilus edulis*. PLoS ONE 6, e24223. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0024223>
- Mengual, B., Cayocca, F., Le Hir, P., Draye, R., Laffargue, P., Vincent, B., Garlan, T., 2016. Influence of bottom trawling on sediment resuspension in the 'Grande-Vasière' area (Bay of Biscay, France). Ocean Dynamics 66, 1181–1207. <https://doi.org/10.1007/s10236-016-0974-7>
- Merschel, G., 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.042>
- Merschel, G., Bau, M., Baldewein, L., Dantas, E.L., Walde, D., Bühn, B., 2015. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasilia. Comptes Rendus Geoscience 347, 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.01.004>
- Merschel, G., Bau, M., Dantas, E.L., 2017. Contrasting impact of organic and inorganic nanoparticles and colloids on the behavior of particle-reactive elements in tropical estuaries: An experimental study. Geochimica et Cosmochimica Acta 197, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.041>
- Meybeck, M., 2003. Global Analysis of River Systems: From Earth System Controls to Anthropocene Syndromes. Philosophical Transactions: Biological Sciences 358, 1935–1955.
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C., 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, Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed 375, 204–231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.017>
- Migaszewski, Z.M., 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. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866622>
- Mikolaczyk, M., Rementeria, A., Lancelleur, L., Schäfer, J., Petit, J.C., Zaldibar, B., Chiffolleau, J.-F., Soto, M., Marigomez, I., Blanc, G., 2016. Silver and copper bioaccumulation kinetics in oyster *Crassostrea gigas* tissues at environmentally relevant exposure levels using stable isotope spikes. Estuarine, Coastal and Shelf Science, Special Issue: Functioning and dysfunctioning of Marine and Brackish Ecosystems 179, 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.07.025>
- Mleczek, P., Borowiak, K., Budka, A., Niedzielski, P., 2018. Relationship between concentration of rare earth elements in soil and their distribution in plants growing near a frequented road. Environ Sci Pollut Res 25, 23695–23711. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2428-x>
- Moffett, J.W., 1990. Microbially mediated cerium oxidation in sea water. Nature 345, 421–423. <https://doi.org/10.1038/345421a0>

- Möller, P., Dulski, P., 2010a. Transmetallation of Gd-DTPA by Cu, Y and lanthanides and its impact on the hydrosphere. *Applied Geochemistry* 25, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.027>
- Möller, P., Dulski, P., 2010b. Gd-DTPA in the hydrosphere: Kinetics of transmetallation by ions of rare earth elements, Y and Cu. *Geochemistry* 70, 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2010.01.003>
- Möller, P., Dulski, P., Bau, M., Knappe, A., Pekdeger, A., Sommer-von Jarmersted, C., 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *Journal of Geochemical Exploration* 69–70, 409–414. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00083-2)
- Möller, P., Morteani, G., Dulski, P., 2003. Anomalous Gadolinium, Cerium, and Yttrium Contents in the Adige and Isarco River Waters and in the Water of Their Tributaries (Provinces Trento and Bolzano/Bozen, NE Italy). *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 31, 225–239. <https://doi.org/10.1002/aheh.200300492>
- Möller, P., Paces, T., Dulski, P., Morteani, G., 2002. Anthropogenic Gd in Surface Water, Drainage System, and the Water Supply of the City of Prague, Czech Republic. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2387–2394. <https://doi.org/10.1021/es010235q>
- Morteani, G., Möller, P., Fuganti, A., Paces, T., 2006. Input and fate of anthropogenic estrogens and gadolinium in surface water and \square sewage plants in the hydrological basin of Prague (Czech Republic). *Environ Geochem Health* 28, 257–264. <https://doi.org/10.1007/s10653-006-9040-6>
- Mouchi, V., Godbillot, C., Forest, V., Ulianov, A., Lartaud, F., de Rafélis, M., Emmanuel, L., Verrecchia, E.P., 2020. Rare earth elements in oyster shells: provenance discrimination and potential vital effects. *Biogeosciences* 17, 2205–2217. <https://doi.org/10.5194/bg-17-2205-2020>
- Müller, G., Middelburg, J.J., Sluijs, A., 2021. Introducing GloRiSe – a global database on river sediment composition. *Earth System Science Data* 13, 3565–3575. <https://doi.org/10.5194/essd-13-3565-2021>
- Nakagawa, T., Mitsui, R., Tani, A., Sasa, K., Tashiro, S., Iwama, T., Hayakawa, T., Kawai, K., 2012. A Catalytic Role of XoxF1 as La³⁺-Dependent Methanol Dehydrogenase in *Methylobacterium extorquens* Strain AM1. *PLoS ONE* 7, e50480. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0050480>
- Nance, W.B., Taylor, S.R., 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 1539–1551. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90093-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90093-4)
- National Research Council. 2001. Basic research opportunities in Earth science. Natl. Acad. Press, Washington, DC.
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Farré-de-Pablo, J., Corral, I., Buixadera, E., Morera-Valverde, R., Proenza, J.A., 2023. Rare Earth Elements' particles in road dust: A mineralogical perspective for source identification. *Atmospheric Environment* 309, 119927. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119927>
- Navarro-Espinoza, S., Meza-Figueroa, D., Guzmán, R., Duarte-Moller, A., Esparza-Ponce, H., Paz-Moreno, F., González-Grijalva, B., Álvarez-Bajo, O., Schiavo, B., Soto-Puebla, D., Pedroza-Montero, M., 2021. Release of Nanoparticles in the Environment and Catalytic Converters Ageing. *Nanomaterials* 11, 3406. <https://doi.org/10.3390/nano11123406>
- Neira, P., Romero-Freire, A., Basallote, M.D., Qiu, H., Cobelo-García, A., Cánovas, C.R., 2022. Review of the concentration, bioaccumulation, and effects of lanthanides in marine systems. *Front. Mar. Sci.* 9, 920405. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.920405>
- Noack, C.W., Dzombak, D.A., Karamalidis, A.K., 2014. Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater [WWW Document]. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/es4053895>
- Nordberg, M., Templeton, D.M., Andersen, O., Duffus, J.H., 2009. Glossary of Terms Used in Ecotoxicology: (IUPAC Recommendations 2009). <https://doi.org/10.1515/iupac.81.0008>
- Nørregaard, R.D., Kaarsholm, H., Bach, L., Nowak, B., Geertz-Hansen, O., Søndergaard, J., Sonne, C., 2019. Bioaccumulation of rare earth elements in juvenile arctic char (*Salvelinus alpinus*) under

- field experimental conditions. *Science of The Total Environment* 688, 529–535. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.180>
- Nozaki, Y., Alibo, D.S., 2003. Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*.
- Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D.S., Snidvongs, A., 2000a. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3983–3994. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00473-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00473-7)
- Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D.S., Tsutsumi, M., 2000b. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3975–3982. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00472-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00472-5)
- Nozaki, Y., Zhang, J., Amakawa, H., 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters* 148, 329–340. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00034-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00034-4)
- Nriagu, J.O., 1988. A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environmental Pollution* 50, 139–161. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(88\)90189-3](https://doi.org/10.1016/0269-7491(88)90189-3)
- Ognard, J., Barrat, J.-A., Cotton, F., Mian, A., Kremer, S., Sitoh, Y.Y., Verclytte, S., Loffroy, R., Tripier, R., Alavi, Z., Ben Salem, D., 2021. A roadmap towards pollution prevention and sustainable development of Gadolinium. *Journal of Neuroradiology* 48, 409–411. <https://doi.org/10.1016/j.neurad.2021.08.002>
- Oh, C., Hartnoll, R., Nash, R., 2001. Feeding ecology of the common shrimp *Crangon crangon* in Port Erin Bay, Isle of Man, Irish Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 214, 211–223. <https://doi.org/10.3354/meps214211>
- Olmez, I., Sholkovitz, E.R., Hermann, D., Eganhouse, R.P., 1991. Rare earth elements in sediments off Southern California: a new anthropogenic indicator. *Environ. Sci. Technol.* 25, 310–316. <https://doi.org/10.1021/es00014a015>
- Open Medic database, 2022. Open Medic: base complète sur les dépenses de médicaments inter régimes. <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/open-medic-basecomplete-sur-les-depenses-de-medicaments-interregimes/> (accessed 19 January 2023).
- Oral, R., Bustamante, P., Warnau, M., D’Ambra, A., Guida, M., Pagano, G., 2010. Cytogenetic and developmental toxicity of cerium and lanthanum to sea urchin embryos. *Chemosphere* 81, 194–198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.057>
- Orani, A.M., Vassileva, E., Thomas, O.P., 2022. Marine sponges as coastal bioindicators of rare earth elements bioaccumulation in the French Mediterranean Sea. *Environmental Pollution* 304, 119172. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119172>
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* 9, 269–298. <https://doi.org/10.1139/a01-012>
- Pagano, G., Guida, M., Siciliano, A., Oral, R., Koçbaşı, F., Palumbo, A., Castellano, I., Migliaccio, O., Thomas, P.J., Trifuoggi, M., 2016. Comparative toxicities of selected rare earth elements: Sea urchin embryogenesis and fertilization damage with redox and cytogenetic effects. *Environmental Research* 147, 453–460. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.02.031>
- Pagano, G., Guida, M., Tommasi, F., Oral, R., 2015. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 115, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>
- Pagano, G., Thomas, P.J., Di Nunzio, A., Trifuoggi, M., 2019. Human exposures to rare earth elements: Present knowledge and research prospects. *Environmental Research* 171, 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.02.004>
- Palacios-Torres, Y., de la Rosa, J.D., Olivero-Verbel, J., 2020. Trace elements in sediments and fish from Atrato River: an ecosystem with legal rights impacted by gold mining at the Colombian Pacific. *Environmental Pollution* 256, 113290. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113290>

- Palomares, M.L.D., Pauly, D. (Eds.), 2022. SeaLifeBase. World Wide Web electronic publication. www.sealifebase.org. version (04/2022).
- Pang, X., Li, D., Peng, A., 2002. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environ Sci & Pollut Res* 9, 143–148. <https://doi.org/10.1007/BF02987462>
- Parant, M., Sohm, B., Flayac, J., Perrat, E., Chuburu, F., Cadiou, C., Rosin, C., Cossu-Leguille, C., 2019. Impact of gadolinium-based contrast agents on the growth of fish cells lines. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 182, 109385. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109385>
- Parisi, M.G., Cammarata, I., Cammarata, M., Censi, V., 2017. Rare earths, zirconium and hafnium distribution in coastal areas: The example of *Sabella spallanzanii* (Gmelin, 1791). *Chemosphere* 185, 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.023>
- Pastorino, P., Brizio, P., Abete, M.C., Bertoli, M., Oss Noser, A.G., Piazza, G., Prearo, M., Elia, A.C., Pizzul, E., Squadrone, S., 2020. Macro-benthic invertebrates as tracers of rare earth elements in freshwater watercourses. *Science of The Total Environment* 698, 134282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134282>
- Pastorino, P., Squadrone, S., Berti, G., Esposito, G., Bondavalli, F., Renzi, M., Pizzul, E., Kazmi, S.S.U.H., Barceló, D., Abete, M.C., Prearo, M., 2024. Occurrence of rare earth elements in water, sediment, and freshwater fish of diverse trophic levels and feeding ecology: Insights from the Po river (northwest Italy). *Environmental Research* 240, 117455. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117455>
- Paulo-Martins, C., Vinagre, C., Silva, A., Cabral, H., 2011. Variation of diet and food consumption of the scaldfish *Arnoglossus laterna* (Walbaum, 1792): Diet of scaldfish. *Journal of Applied Ichthyology* 27, 977–983. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0426.2011.01742.x>
- Pedreira, R.M.A., Pahnke, K., Böning, P., Hatje, V., 2018. Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil. *Water Research* 145, 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.005>
- Peltier, G.L., Wright, M.S., Hopkins, W.A., Meyer, J.L., 2009. Accumulation of trace elements and growth responses in *Corbicula fluminea* downstream of a coal-fired power plant. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 1384–1391. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2009.01.011>
- Pereto, C., Baudrimont, M., Coynel, A., 2024a. Global compilation of Rare Earth Element concentrations in biological, sediment and water samples from 1973 to 2023 [dataset]. PANGAEA. <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.963631>
- Pereto, C., Baudrimont, M., Coynel, A., 2024b. Global natural concentrations of Rare Earth Elements in aquatic organisms: Progress and lessons from fifty years of studies. *Science of The Total Environment* 922, 171241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171241>
- Pereto, C., Coynel, A., Lerat-Hardy, A., Gourves, P.-Y., Schäfer, J., Baudrimont, M., 2020. *Corbicula fluminea*: A sentinel species for urban Rare Earth Element origin. *Science of The Total Environment* 732, 138552. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138552>
- Pereto, C., Lerat-Hardy, A., Baudrimont, M., Coynel, A., 2023. European fluxes of medical gadolinium to the ocean: A model based on healthcare databases. *Environment International* 173, 107868. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107868>
- Pérez-Ruzafa, A., Marcos, C., Pérez-Ruzafa, I.M., 2011. Mediterranean coastal lagoons in an ecosystem and aquatic resources management context. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2010.04.013>
- Pernice, M., Boucher, J., Boucher-Rodoni, R., Joannot, P., Bustamante, P., 2009. Comparative bioaccumulation of trace elements between *Nautilus pompilius* and *Nautilus macromphalus* (Cephalopoda: Nautiloidea) from Vanuatu and New Caledonia. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.04.019>
- Perrat, E., Parant, M., Py, J.-S., Rosin, C., Cossu-Leguille, C., 2017. Bioaccumulation of gadolinium in freshwater bivalves. *Environ Sci Pollut Res* 24, 12405–12415. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8869-9>

- Phillips, D.J., Rainbow, P.S., 1994. Biomonitoring of trace aquatic contaminants, Repr. ed, Environmental management series. Chapman & Hall, London.
- Piarulli, S., Hansen, B.H., Ciesielski, T., Zocher, A.-L., Malzahn, A., Olsvik, P.A., Sonne, C., Nordtug, T., Jenssen, B.M., Booth, A.M., Farkas, J., 2021. Sources, distribution and effects of rare earth elements in the marine environment: Current knowledge and research gaps. *Environmental Pollution* 291, 118230. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118230>
- Pickard, B.G., 1970. Comparison of calcium and lanthanon ions in the Avena-coleoptile growth test. *Planta* 91, 314–320. <https://doi.org/10.1007/BF00387504>
- Pihl, L., Rosenberg, R., 1984. Food selection and consumption of the shrimp Crangon crangon in some shallow marine areas in western Sweden. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 15, 159–168. <https://doi.org/10.3354/meps015159>
- Piper, D.Z., 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chemical Geology* 14, 285–304. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(74\)90066-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(74)90066-7)
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* 190, 141–179. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00115-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00115-8)
- Pol, A., Barends, T.R.M., Dietl, A., Khadem, A.F., Eygensteyn, J., Jetten, M.S.M., Op Den Camp, H.J.M., 2014. Rare earth metals are essential for methanotrophic life in volcanic mudpots. *Environmental Microbiology* 16, 255–264. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12249>
- Polya, G.M., Klucis, E., Haritou, M., 1987. Resolution and characterization of two soluble calcium-dependent protein kinases from silver beet leaves. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research* 931, 68–77. [https://doi.org/10.1016/0167-4889\(87\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0167-4889(87)90051-6)
- Ponnurangam, A., Bau, M., Brenner, M., Koschinsky, A., 2016. Mussel shells of *Mytilus edulis* as bioarchives of the distribution of rare earth elements and yttrium in seawater and the potential impact of pH and temperature on their partitioning behavior. *Biogeosciences* 13, 751–760. <https://doi.org/10.5194/bg-13-751-2016>
- Port, M., Idée, J.-M., Medina, C., Robic, C., Sabatou, M., Corot, C., 2008. Efficiency, thermodynamic and kinetic stability of marketed gadolinium chelates and their possible clinical consequences: a critical review. *Biometals* 21, 469–490. <https://doi.org/10.1007/s10534-008-9135-x>
- Pougnet, F., Gil-Díaz, T., Blanc, G., Coynel, A., Bossy, C., Schäfer, J., 2022. Historical mass balance of cadmium decontamination trends in a major European continent-ocean transition system: Case study of the Gironde Estuary. *Marine Environmental Research* 176, 105594. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2022.105594>
- Pourmand, A., Dauphas, N., 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.011>
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., 2007a. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology* 243, 128–141. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.05.018>
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., 2007b. Organic complexation of rare earth elements in natural waters: Evaluating model calculations from ultrafiltration data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2718–2735. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.001>
- Pourret, O., van der Ent, A., Hursthouse, A., Irawan, D.E., Liu, H., Wiche, O., 2022. The 'europium anomaly' in plants: facts and fiction. *Plant Soil* 476, 721–728. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-05210-6>
- Pratas, J., Favas, P.J.C., Varun, M., D'Souza, R., Paul, M.S., 2017. Distribution of rare earth elements, thorium and uranium in streams and aquatic mosses of Central Portugal. *Environ Earth Sci* 76, 156. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6459-2>
- Py, J.-S., Garnier, A., Regnault, G.V.V., Munoz, J.-F., 2011. Occurrence du gadolinium anthropique dans les eaux destinées à la consommation humaine. <https://hal.science/hal-00696389>

- Qiang, T., Xiao-rong, W., Li-qing, T., Le-mei, D., 1994. Bioaccumulation of the rare earth elements lanthanum, gadolinium and yttrium in carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental Pollution* 85, 345–350. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90057-4)
- Qing, H.G., Feng, W.D., 2016. Cerium Inhibits the Cadmium Uptake of Pacific Oyster *Crassostrea gigas*. *TrJFAS* 16, 499–505.
- Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J., Pistre, S., Elbaz-Poulichet, F., 2009. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere* 75, 1057–64. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.036>
- Rabiet, M., Letouzet, M., Hassanzadeh, S., Simon, S., 2014. Transmetallation of Gd-DTPA by Fe³⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ in water: Batch experiments and coagulation–flocculation simulations. *Chemosphere* 95, 639–642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.102>
- Rainbow, P.S., 2007. Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environment International* 33, 576–582. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.007>
- Raju, C.S., Cossmer, A., Scharf, H., Panne, U., Lück, D., 2010. Speciation of gadolinium based MRI contrast agents in environmental water samples using hydrophilic interaction chromatography hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 55–61. <https://doi.org/10.1039/B919959D>
- Ramos, S.J., Dinali, G.S., Oliveira, C., Martins, G.C., Moreira, C.G., Siqueira, J.O., Guilherme, L.R.G., 2016. Rare Earth Elements in the Soil Environment. *Curr Pollution Rep* 2, 28–50. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>
- Rashed, M.N., 2001. Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser Lake. *Environment International* 27, 27–33. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00050-2)
- Ravindra, K., Bencs, L., Van Grieken, R., 2004. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of The Total Environment* 318, 1–43. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00372-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00372-3)
- Regueira, M., Guerra, Á., Fernández-Jardón, C.M., González, Á.F., 2017. Diet of the horned octopus *Eledone cirrhosa* in Atlantic Iberian waters: ontogenetic and environmental factors affecting prey ingestion. *Hydrobiologia* 785, 159–171. <https://doi.org/10.1007/s10750-016-2916-2>
- Reindl, A.R., Falkowska, L., 2021. Trace elements in the muscle, ova and seminal fluid of key clupeid representatives from the Gdansk Bay (South Baltic Sea) and Iberian Peninsula (North-East Atlantic). *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 68, 126803. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2021.126803>
- Ren, J., Luo, J., Ma, H., Wang, X., Ma, L.Q., 2013. Bioavailability and oxidative stress of cadmium to *Corbicula fluminea*. *Environmental Science: Processes & Impacts* 15, 860. <https://doi.org/10.1039/c3em30288a>
- Rétif, J., Briant, N., Zalouk-Vergnoux, A., Le Monier, P., Sireau, T., Poirier, L., 2024a. Distribution of rare earth elements and assessment of anthropogenic gadolinium in estuarine habitats: The case of Loire and Seine estuaries in France. *Science of The Total Environment* 922, 171385. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171385>
- Rétif, J., Zalouk-Vergnoux, A., Briant, N., Poirier, L., 2023. From geochemistry to ecotoxicology of rare earth elements in aquatic environments: Diversity and uses of normalization reference materials and anomaly calculation methods. *Science of The Total Environment* 856, 158890. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158890>
- Rétif, J., Zalouk-Vergnoux, A., Kamari, A., Briant, N., Poirier, L., 2024b. Trophic transfer of rare earth elements in the food web of the Loire estuary (France). *Science of The Total Environment* 914, 169652. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169652>
- Reynders, H., Bervoets, L., Gelders, M., De Coen, W.M., Blust, R., 2008. Accumulation and effects of metals in caged carp and resident roach along a metal pollution gradient. *Science of The Total Environment* 391, 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.056>
- Reza, R., Singh, G., 2010. Heavy metal contamination and its indexing approach for river water. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 7, 785–792. <https://doi.org/10.1007/BF03326187>

- Rhoads, D.C., Boesch, D.F., Zhican, T., Fengshan, X., Liqiang, H., Nilsen, K.J., 1985. Macrobenthos and sedimentary facies on the Changjiang delta platform and adjacent continental shelf, East China Sea. *Continental Shelf Research* 4, 189–213. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(85\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0278-4343(85)90029-9)
- Robert, S., Blanc, G., Schäfer, J., Lavaux, G., Abril, G., 2004. Metal mobilization in the Gironde Estuary (France): the role of the soft mud layer in the maximum turbidity zone. *Marine Chemistry* 87, 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00088-4)
- Rogosnitzky, M., Branch, S., 2016. Gadolinium-based contrast agent toxicity: a review of known and proposed mechanisms. *Biometals* 29, 365–376. <https://doi.org/10.1007/s10534-016-9931-7>
- Rogowska, J., Olkowska, E., Ratajczyk, W., Wolska, L., 2018. Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments. *Environ Toxicol Chem* 37, 1523–1534. <https://doi.org/10.1002/etc.4116>
- Román, A., Prasyad, H., Oiry, S., Davies, B.F.R., Brunier, G., Barillé, L., 2023. Mapping intertidal oyster farms using unmanned aerial vehicles (UAV) high-resolution multispectral data. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 291, 108432. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2023.108432>
- Roméo, M., Hoarau, P., Garello, G., Gnassia-Barelli, M., Girard, J.P., 2003. Mussel transplantation and biomarkers as useful tools for assessing water quality in the NW Mediterranean. *Environmental Pollution* 122, 369–378. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00303-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00303-2)
- Romero-Freire, A., Minguez, L., Pelletier, M., Cayer, A., Caillet, C., Devin, S., Gross, E.M., Guérol, F., Pain-Devin, S., Vignati, D.A.L., Giamberini, L., 2018. Assessment of baseline ecotoxicity of sediments from a prospective mining area enriched in light rare earth elements. *Science of The Total Environment* 612, 831–839. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.128>
- Rosenberg, R., 1993. Suspension feeding in *Abra alba* (Mollusca). *Sarsia* 78, 119–121. <https://doi.org/10.1080/00364827.1993.10413528>
- Rousseau, T.C.C., Sonke, J.E., Chmeleff, J., Van Beek, P., Souhaut, M., Boaventura, G., Seyler, P., Jeandel, C., 2015. Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary. *Nat Commun* 6, 7592. <https://doi.org/10.1038/ncomms8592>
- RStudio Team, 2021. RStudio: integrated development environment for R, RStudio, PBC, Boston, MA. URL. <http://www.rstudio.com/>.
- Runge, V.M., 2017. Critical Questions Regarding Gadolinium Deposition in the Brain and Body After Injections of the Gadolinium-Based Contrast Agents, Safety, and Clinical Recommendations in Consideration of the EMA's Pharmacovigilance and Risk Assessment Committee Recommendation for Suspension of the Marketing Authorizations for 4 Linear Agents. *Investigative Radiology* 52, 317. <https://doi.org/10.1097/RLI.0000000000000374>
- Sadeghi, M., Morris, G.A., Carranza, E.J.M., Ladenberger, A., Andersson, M., 2013. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 133, 160–175. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.015>
- Sakamoto, N., Kano, N., Imaizumi, H., 2008. Determination of rare earth elements, thorium and uranium in seaweed samples on the coast in Niigata Prefecture by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Geochemistry* 23, 2955–2960. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.04.011>
- Salminen, R., Batista, M., M., B., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, A., G., Gregorauskiene, V., Halamic, J., P., H., Lima, A., Jordan, G., G., K., P., K., J., L., Locutura, J., K., M., A., M., Tarvainen, T., 2005. FOREGS geochemical atlas of Europe, part 1: background information, methodology and maps. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>.
- Sanders, L.M., Luiz-Silva, W., Machado, W., Sanders, C.J., Marotta, H., Enrich-Prast, A., Bosco-Santos, A., Boden, A., Silva-Filho, E.V., Santos, I.R., Patchineelam, S.R., 2013. Rare Earth Element and Radionuclide Distribution in Surface Sediments Along an Estuarine System Affected by Fertilizer Industry Contamination. *Water Air Soil Pollut* 224, 1742. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1742-7>

- Santos, A.C.S.S., Souza, L.A., Araujo, T.G., de Rezende, C.E., Hatje, V., 2023. Fate and Trophic Transfer of Rare Earth Elements in a Tropical Estuarine Food Web. *Environ. Sci. Technol.* 57, 2404–2414. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c07726>
- Sanyal, S., Marckmann, P., Scherer, S., Abraham, J.L., 2011. Multiorgan gadolinium (Gd) deposition and fibrosis in a patient with nephrogenic systemic fibrosis--an autopsy-based review. *Nephrology Dialysis Transplantation* 26, 3616–3626. <https://doi.org/10.1093/ndt/gfr085>
- Sarode, S., Upadhyay, P., Khosa, M.A., Mak, T., Shakir, A., Song, S., Ullah, A., 2019. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules* 121, 1086–1100. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.089>
- Schijf, J., Christy, I.J., 2018. Effect of Mg and Ca on the Stability of the MRI Contrast Agent Gd–DTPA in Seawater. *Front. Mar. Sci.* 5, 111. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00111>
- Schmidt, K., Bau, M., Merschel, G., Tepe, N., 2019. Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany. *Science of The Total Environment* 687, 1401–1408. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.075>
- Schöne, B.R., Krause, R.A., 2016. Retrospective environmental biomonitoring – Mussel Watch expanded. *Global and Planetary Change* 144, 228–251. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2016.08.002>
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., Von Gunten, U., Wehrli, B., 2006. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science* 313, 1072–1077. <https://doi.org/10.1126/science.1127291>
- Sena, I.C.M., Souza, L.A., Patire, V.F., Arias-Ortiz, A., Creed, J.C., Cruz, I., Hatje, V., 2022. Environmental settings of seagrass meadows control rare earth element distribution and transfer from soil to plant compartments. *Science of The Total Environment* 843, 157095. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157095>
- Seo, H., Kim, G., 2020. Rare earth elements in the East Sea (Japan Sea): Distributions, behaviors, and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 286, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.07.016>
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Sholkovitz, E., Shen, G.T., 1995. The incorporation of rare earth elements in modern coral. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2749–2756. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00170-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00170-5)
- Sholkovitz, E., Szymczak, R., 2000. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters* 179, 299–309. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00112-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00112-6)
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat Geochem* 1, 1–34. <https://doi.org/10.1007/BF01025229>
- 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. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90152-L](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90152-L)
- Sholkovitz, E.R., 1990. Rare-earth elements in marine sediments and geochemical standards. *Chemical Geology* 88, 333–347. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90097-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90097-Q)
- Sholkovitz, E.R., Elderfield, H., 1988. Cycling of dissolved rare earth elements in Chesapeake Bay. *Global Biogeochemical Cycles* 2, 157–176. <https://doi.org/10.1029/GB002i002p00157>
- Sköld, M., Rosenberg, R., 1996. Arm regeneration frequency in eight species of ophiuroidea (Echinodermata) from European sea areas. *Journal of Sea Research* 35, 353–362. [https://doi.org/10.1016/S1385-1101\(96\)90762-5](https://doi.org/10.1016/S1385-1101(96)90762-5)
- Smrzka, D., Zwicker, J., Bach, W., Feng, D., Himmler, T., Chen, D., Peckmann, J., 2019. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review. *Facies* 65, 41. <https://doi.org/10.1007/s10347-019-0581-4>

- Song, H., Shin, W.-J., Ryu, J.-S., Shin, H.S., Chung, H., Lee, K.-S., 2017. Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea. *Chemosphere* 172, 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.135>
- Sonke, J.E., Salters, V.J.M., 2006. Lanthanide–humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1495–1506. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.017>
- Sottolichio, A., Castaing, P., 1999. A synthesis on seasonal dynamics of highly-concentrated structures in the Gironde estuary. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 329, 795–800. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(00\)88634-6](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(00)88634-6)
- Sousa, R., Antunes, C., Guilhermino, L., 2008. Ecology of the invasive Asian clam *Corbicula fluminea* (Müller, 1774) in aquatic ecosystems: an overview. *Annales de Limnologie - International Journal of Limnology* 44, 85–94. <https://doi.org/10.1051/limn:2008017>
- Souza, L.A., Pedreira, R.M.A., Miró, M., Hatje, V., 2021. Evidence of high bioaccessibility of gadolinium-contrast agents in natural waters after human oral uptake. *Science of The Total Environment* 793, 148506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148506>
- Squadrone, S., Brizio, P., Stella, C., Favaro, L., Da Rugna, C., Florio, D., Gridelli, S., Abete, M.C., 2019a. Feathers of Humboldt penguin are suitable bioindicators of Rare Earth Elements. *Science of The Total Environment* 678, 627–631. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.032>
- Squadrone, S., Brizio, P., Stella, C., Mantia, M., Battuello, M., Nurra, N., Sartor, R.M., Orusa, R., Robetto, S., Brusa, F., Mogliotti, P., Garrone, A., Abete, M.C., 2019b. Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health. *Science of The Total Environment* 660, 1383–1391. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.112>
- Squadrone, S., Brizio, P., Stella, C., Mantia, M., Favaro, L., Biancani, B., Gridelli, S., Da Rugna, C., Abete, M.C., 2020. Differential Bioaccumulation of Trace Elements and Rare Earth Elements in the Muscle, Kidneys, and Liver of the Invasive Indo-Pacific Lionfish (*Pterois* spp.) from Cuba. *Biol Trace Elem Res* 196, 262–271. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01918-w>
- Squadrone, S., Brizio, P., Stella, C., Prearo, M., Pastorino, P., Serracca, L., Ercolini, C., Abete, M.C., 2016. Presence of trace metals in aquaculture marine ecosystems of the northwestern Mediterranean Sea (Italy). *Environmental Pollution* 215, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.096>
- Squadrone, S., Stella, C., Brizio, P., Abete, M.C., 2018. A Baseline Study of the Occurrence of Rare Earth Elements in Animal Feed. *Water Air Soil Pollut* 229, 190. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3825-y>
- Steinmann, M., Stille, P., 2008. Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic–granitic catchment basin (Massif Central, France). *Chemical Geology* 254, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.04.004>
- Strady, E., Kim, I., Radakovitch, O., Kim, G., 2015. Rare earth element distributions and fractionation in plankton from the northwestern Mediterranean Sea. *Chemosphere* 119, 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.049>
- Su, N., Yang, S., Guo, Y., Yue, W., Wang, X., Yin, P., Huang, X., 2017. Revisit of rare earth element fractionation during chemical weathering and river sediment transport: REE, WEATHERING, AND RIVER TRANSPORT. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 18, 935–955. <https://doi.org/10.1002/2016GC006659>
- Sverjensky, D.A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* 67, 70–78. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90039-6)
- Szynkowska, M.I., Pawlaczyk, A., Maćkiewicz, E., 2018. Bioaccumulation and Biomagnification of Trace Elements in the Environment, in: Chojnacka, K., Saeid, A. (Eds.), *Recent Advances in Trace Elements*. Wiley, pp. 251–276. <https://doi.org/10.1002/9781119133780.ch13>
- Tadayon, Y., Vantelon, D., Gigault, J., Dia, A., Pattier, M., Dutruch, L., Davranche, M., 2024. Rare earth elements interaction with iron-organic matter colloids as a control of the REE environmental

- dissemination. *Journal of Colloid and Interface Science* 655, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.110>
- Tang, J., Johannesson, K.H., 2003. Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2321–2339. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01413-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01413-8)
- Tay, S.L., Scott, J.M., Palmer, M.C., Reid, M.R., Stirling, C.H., 2021. Occurrence, geochemistry and provenance of REE-bearing minerals in marine placers on the West Coast of the South Island, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* 64, 89–106. <https://doi.org/10.1080/00288306.2020.1736585>
- Taylor, R., 1990. Interpretation of the Correlation Coefficient: A Basic Review. *Journal of Diagnostic Medical Sonography* 6, 35–39. <https://doi.org/10.1177/875647939000600106>
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33, 241–265. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1988. Chapter 79 The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, pp. 485–578. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(88\)11011-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(88)11011-8)
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: its composition and evolution*, Blackwell Scientific Publication, Oxford. <https://www.osti.gov/biblio/6582885>.
- Teichert, N., Carassou, L., Sahraoui, Y., Lobry, J., Lepage, M., 2018. Influence of intertidal seascape on the functional structure of fish assemblages: Implications for habitat conservation in estuarine ecosystems. *Aquatic Conserv: Mar Freshw Ecosyst* 28, 798–809. <https://doi.org/10.1002/aqc.2914>
- Telgmann, L., Wehe, C.A., Birka, M., Künnemeyer, J., Nowak, S., Sperling, M., Karst, U., 2012. Speciation and Isotope Dilution Analysis of Gadolinium-Based Contrast Agents in Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11929–11936. <https://doi.org/10.1021/es301981z>
- Tepe, N., Romero, M., Bau, M., 2014. High-technology metals as emerging contaminants: Strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012. *Applied Geochemistry* 45, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.006>
- Thomas, R., 2013. *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, Third Edition. CRC Press.
- Thomsen, H.S., 2017. Are the increasing amounts of gadolinium in surface and tap water dangerous? *Acta Radiol* 58, 259–263. <https://doi.org/10.1177/0284185116666419>
- Tommasi, F., Thomas, P.J., Pagano, G., Perono, G.A., Oral, R., Lyons, D.M., Toscanesi, M., Trifuoggi, M., 2021. Review of Rare Earth Elements as Fertilizers and Feed Additives: A Knowledge Gap Analysis. *Arch Environ Contam Toxicol* 81, 531–540. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00773-4>
- Tostevin, R., Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T., Clarkson, M.O., Wood, R.A., 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology* 438, 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
- Tranchida, G., Oliveri, E., Angelone, M., Bellanca, A., Censi, P., D'Elia, M., Neri, R., Placenti, F., Sprovieri, M., Mazzola, S., 2011. Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean Sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination. *Marine Pollution Bulletin* 62, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.11.003>
- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J., Eikenberg, J., 1999. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater 20.
- Trueman, C.N., Kocsis, L., Palmer, M.R., Dewdney, C., 2011. Fractionation of rare earth elements within bone mineral: A natural cation exchange system. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 310, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.01.002>
- Turekian, K.K. (Ed.), 2010. *Marine chemistry & geochemistry: a derivative of the encyclopedia of ocean science*, 2. ed. ed. Academic Press, London.

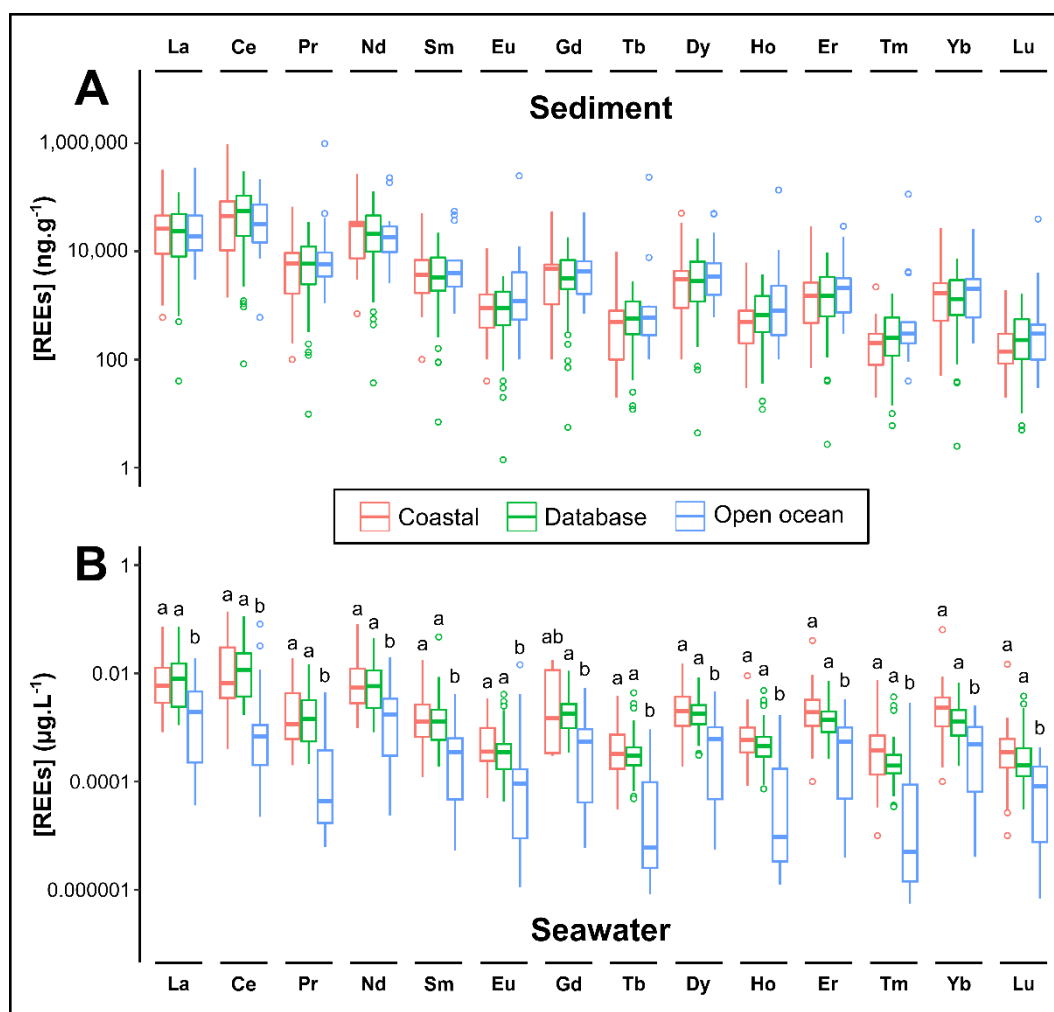
- Turner, R.D., Whitred, M., Dickson, G.A., 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm. Pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1093–1103.
- Tütken, T., Vennemann, T.W., Pfretzschner, H.-U., 2011. Nd and Sr isotope compositions in modern and fossil bones – Proxies for vertebrate provenance and taphonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5951–5970. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.024>
- Twilley, R., Castañeda-Moya, E., Rivera-Monroy, V., Rovai, A., 2017. Productivity and Carbon Dynamics in Mangrove Wetlands, in: *Mangrove Ecosystems: A Global Biogeographic Perspective: Structure, Function, and Services*. pp. 113–162. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62206-4_5
- UHC Service Coverage Index, 2022. World Health Organization - UHC Service Coverage Index (SDG 3.8.1). <https://www.who.int/data/gho/data/indicators/indicatordetails/GHO/uhc-index-of-service-coverage> (accessed 19 January 2023).
- Valdés-Vilchis, S., Sánchez-Beristain, F., Bernal, J.P., Juárez-Aguilar, E.A., 2021. Rare Earth Elements and Yttrium (REE+Y) patterns in recent *Anadara brasiliana* shells from Playa Norte, Barra de Cazonos (Veracruz, Mexico): Evidence of anthropogenic contamination linked to river output? *Journal of South American Earth Sciences* 110, 103368. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103368>
- Van Steveninck, R.F.M., Van Steveninck, M.E., Chescoe, D., 1976. Intracellular binding of lanthanum in root tips of barley (*Hordeum vulgare*). *Protoplasma* 90, 89–97. <https://doi.org/10.1007/BF01276481>
- Vassallo, D.V., Simões, M.R., Furieri, L.B., Fiorese, M., Fiorim, J., Almeida, E.A.S., Angeli, J.K., Wiggers, G.A., Peçanha, F.M., Salaiques, M., 2011. Toxic effects of mercury, lead and gadolinium on vascular reactivity. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research* 44, 939–946. <https://doi.org/10.1590/S0100-879X2011007500098>
- Verplanck, P.L., Furlong, E.T., Gray, J.L., Phillips, P.J., Wolf, R.E., Esposito, K., 2010. Evaluating the Behavior of Gadolinium and Other Rare Earth Elements through Large Metropolitan Sewage Treatment Plants. *Environmental Science & Technology* 44, 3876–3882. <https://doi.org/10.1021/es903888t>
- Verplanck, P.L., Taylor, H.E., Nordstrom, D.K., Barber, L.B., 2005. Aqueous Stability of Gadolinium in Surface Waters Receiving Sewage Treatment Plant Effluent, Boulder Creek, Colorado. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6923–6929. <https://doi.org/10.1021/es048456u>
- Viers, J., Dupré, B., 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053>
- Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R., 2010. Single and binary biosorption of cerium and europium onto crab shell particles. *Chemical Engineering Journal* 163, 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.012>
- Wang, J., Li, S., 2022. Applications of rare earth elements in cancer: Evidence mapping and scientometric analysis. *Front. Med.* 9, 946100. <https://doi.org/10.3389/fmed.2022.946100>
- Wang, L., Han, X., Ding, S., Liang, T., Zhang, Y., Xiao, J., Dong, L., Zhang, H., 2019. Combining multiple methods for provenance discrimination based on rare earth element geochemistry in lake sediment. *Science of The Total Environment* 672, 264–274. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.484>
- Wang, X., Barrat, J.-A., Bayon, G., Chauvaud, L., Feng, D., 2020. Lanthanum anomalies as fingerprints of methanotrophy. *Geochem. Persp. Lett.* 14, 26–30. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2019>
- Wang, X.-N., Gu, Y.-G., Wang, Z.-H., 2022. Rare earth elements in different trophic level marine wild fish species. *Environmental Pollution* 292, 118346. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118346>
- Wang, Z., Yin, L., Xiang, H., Qin, X., Wang, S., 2019. Accumulation patterns and species-specific characteristics of yttrium and rare earth elements (YREEs) in biological matrices from Maluan

- Bay, China: Implications for biomonitoring. *Environmental Research* 179, 108804. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108804>
- Wang, Z., Shu, J., Wang, Zhaoru, Qin, X., Wang, S., 2022. Geochemical behavior and fractionation characteristics of rare earth elements (REEs) in riverine water profiles and sentinel Clam (*Corbicula fluminea*) across watershed scales: Insights for REEs monitoring. *Science of The Total Environment* 803, 150090. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150090>
- Warner, G., 1982. Food and Feeding Mechanisms: Ophiuroidea, in: *Echinoderm Nutrition*. CRC Press.
- Weber, O., Jouanneau, J.M., Ruch, P., Mirmand, M., 1991. Grain-size relationship between suspended matter originating in the Gironde estuary and shelf mud-patch deposits. *Marine Geology* 96, 159–165. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(91\)90213-N](https://doi.org/10.1016/0025-3227(91)90213-N)
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (7), 1217–1232.
- Wei, B., Li, Y., Li, H., Yu, J., Ye, B., Liang, T., 2013. Rare earth elements in human hair from a mining area of China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 96, 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.05.031>
- Weltje, L., Heidenreich, H., Zhu, W., Wolterbeek, H.Th., Korhammer, S., de Goeij, J.J.M., Markert, B., 2002. Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands. *Science of The Total Environment* 286, 191–214. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00978-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00978-0)
- Weng, Z.H., Jowitt, S.M., Mudd, G.M., Haque, N., 2013. Assessing rare earth element mineral deposit types and links to environmental impacts. *Applied Earth Science* 122, 83–96. <https://doi.org/10.1179/1743275813Y.0000000036>
- Wijnhoven, S.W.P., Peijnenburg, W.J.G.M., Herberts, C.A., Hagens, W.I., Oomen, A.G., Heugens, E.H.W., Roszek, B., Bisschops, J., Gosens, I., Van De Meent, D., Dekkers, S., De Jong, W.H., Van Zijverden, M., Sips, A.J.A.M., Geertsma, R.E., 2009. Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. *Nanotoxicology* 3, 109–138. <https://doi.org/10.1080/17435390902725914>
- Wiseman, C.L.S., Hassan Pour, Z., Zereini, F., 2016. Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. *Chemosphere* 145, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.056>
- WoRMS Editorial Board, 2023. World Register of Marine Species. Available from. <https://www.marinespecies.org>. at VLIZ. Accessed 2023-06-28. doi:10.14284/170.
- Wyndham, T., McCulloch, M., Fallon, S., Alibert, C., 2004. High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: biogeochemical cycling and a new environmental proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2067–2080. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.004>
- Wysocka, I., 2021. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. *Talanta* 221, 121636. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121636>
- Wysocka, I.A., Rogowska, A.M., Kostrz-Sikora, P., 2023. Investigation of anthropogenic gadolinium in tap water of polish cities: Gdańsk, Kraków, Warszawa, and Wrocław. *Environmental Pollution* 323, 121289. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121289>
- Yan, D., Ro, S., Sunam, O., Kim, S., 2020. On the Global Rare Earth Elements Utilization and Its Supply-Demand in the Future. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 508, 012084. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/508/1/012084>
- Yang, L., Wang, X., Nie, H., Shao, L., Wang, G., Liu, Y., 2016. Residual levels of rare earth elements in freshwater and marine fish and their health risk assessment from Shandong, China. *Marine Pollution Bulletin* 107, 393–397. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.034>
- Yano, J., Muroi, T., Sakai, S., 2016. Rare earth element recovery potentials from end-of-life hybrid electric vehicle components in 2010–2030. *J Mater Cycles Waste Manag* 18, 655–664. <https://doi.org/10.1007/s10163-015-0360-4>
- Yeghicheyan, D., Aubert, D., Coz, M.B.-L., Chmeleff, J., Delpoux, S., Djouaev, I., Granier, G., Lacan, F., Piro, J.-L., Rousseau, T., Cloquet, C., Marquet, A., Menniti, C., Pradoux, C., Freydier, R.,

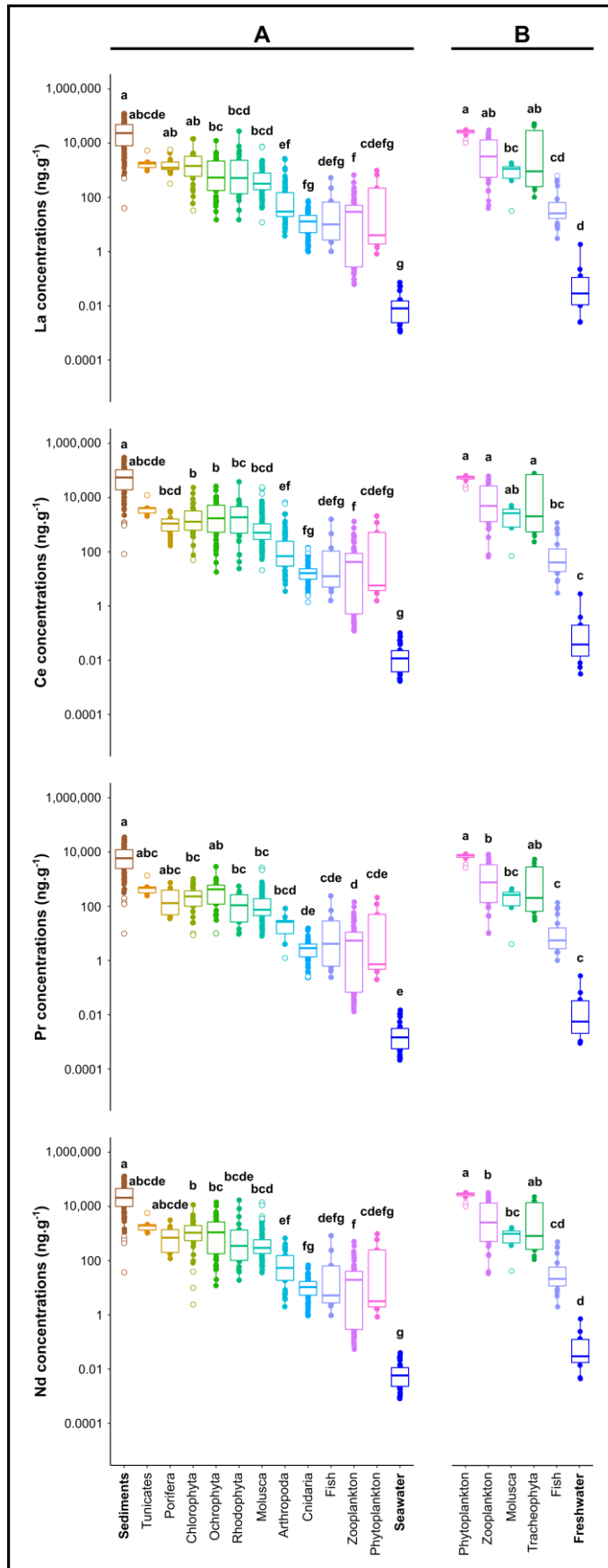
- Silva-Filho, E.V. da, Suchorski, K., 2019. A New Interlaboratory Characterisation of Silicon, Rare Earth Elements and Twenty-Two Other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Certified Reference Material SLRS-6 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research* 43, 475–496. <https://doi.org/10.1111/ggr.12268>
- Yen Le, T.T., García, M.R., Grabner, D., Nachev, M., Balsa-Canto, E., Hendriks, A.J., Zimmermann, S., Sures, B., 2020. Mechanistic simulation of bioconcentration kinetics of waterborne Cd, Ag, Pd, and Pt in the zebra mussel *Dreissena polymorpha*. *Chemosphere* 242, 124967. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124967>
- Zawisza, B., Pytlakowska, K., Feist, B., Polowniak, M., Kita, A., Sitko, R., 2011. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 2373–2390. <https://doi.org/10.1039/C1JA10140D>
- Zhang, C., Wang, L., Zhang, S., Li, X., 1998. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. *Applied Geochemistry* 13, 451–462. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00079-6)
- Zhang, K., Zocher, A.-L., Bau, M., 2023. Rare earth elements and yttrium in shells of invasive mussel species from temperate rivers in Central Europe: Comparison between *C. fluminea*, *D. bugensis*, and *D. polymorpha*. *Chemical Geology* 121878. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121878>
- Zhao, Y., Wei, W., Santosh, M., Hu, J., Wei, H., Yang, J., Liu, S., Zhang, G., Yang, D., Li, S., 2022. A review of retrieving pristine rare earth element signatures from carbonates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 586, 110765. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110765>
- Zhong, S., Mucci, A., 1995. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 443–453. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)00381-U](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00381-U)
- Zhou, B., Li, Z., Chen, C., 2017. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals* 7, 203. <https://doi.org/10.3390/min7110203>
- Zhu, Y., 2020. Determination of rare earth elements in seawater samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry after coprecipitation with magnesium hydroxide. *Talanta* 209, 120536. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120536>
- Zocher, A.-L., Klimpel, F., Kraemer, D., Bau, M., 2022. Naturally grown duckweeds as quasi-hyperaccumulators of rare earth elements and yttrium in aquatic systems and the bioavailability of gadolinium-based MRI contrast agents. *Science of The Total Environment* 838, 155909. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155909>
- Zucchetta, M., Capoccioni, F., Franzoi, P., Ciccotti, E., Leone, C., 2021. Fish Response to Multiple Anthropogenic Stressors in Mediterranean Coastal Lagoons: A Comparative Study of the Role of Different Management Strategies. *Water* 13, 130. <https://doi.org/10.3390/w13020130>
- Zuykov, M., Pelletier, E., Harper, D.A.T., 2013. Bivalve mollusks in metal pollution studies: From bioaccumulation to biomonitoring. *Chemosphere* 93, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.001>

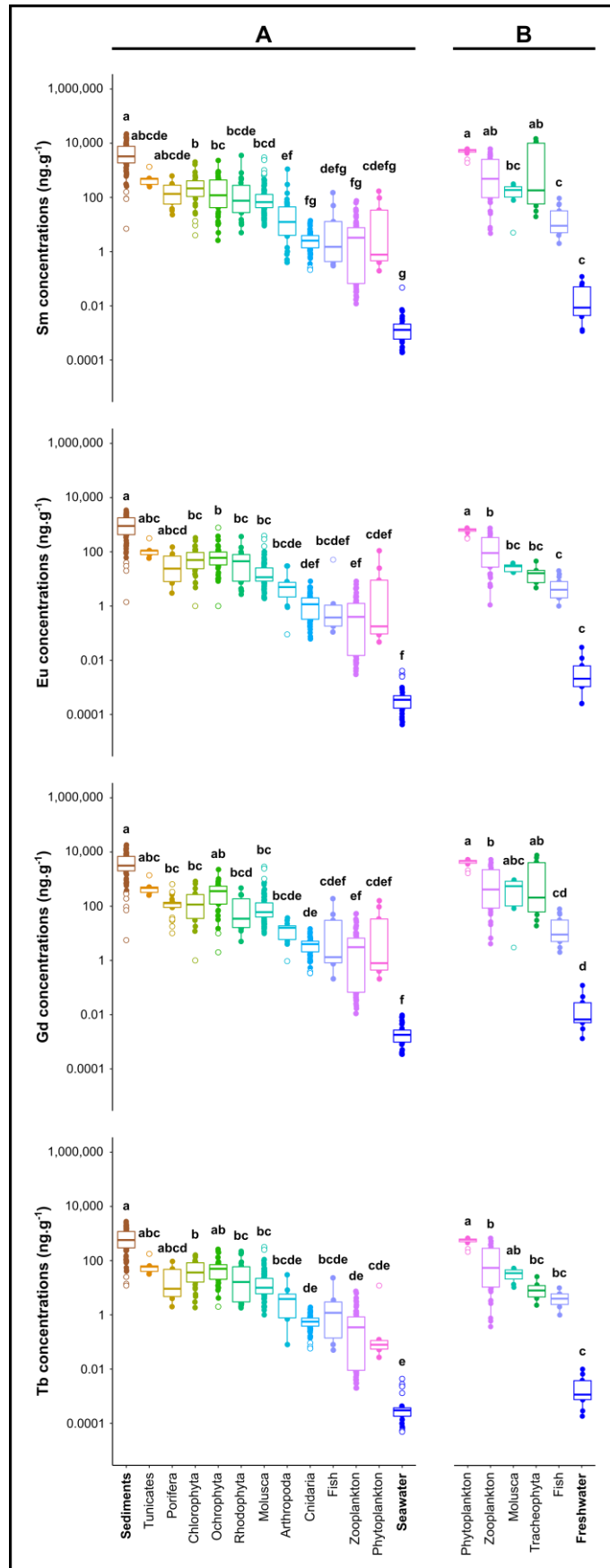
Annexes

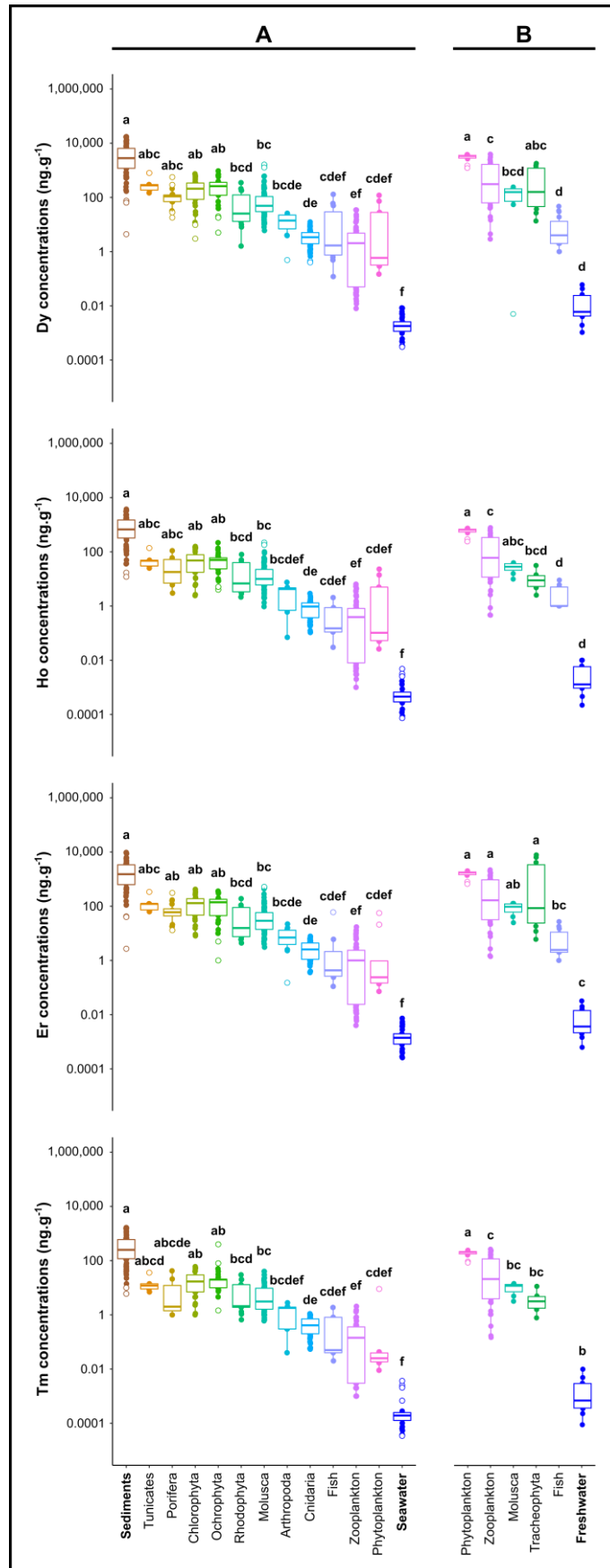
Annexes 1 – figures supplémentaires de l'étude 2.A

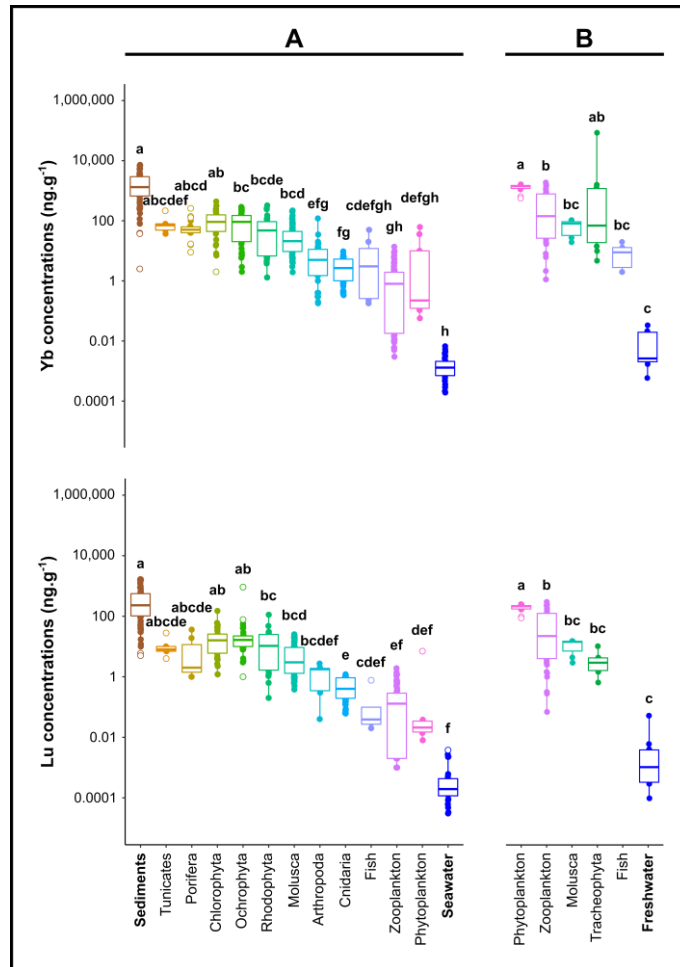


Supplementary Figure A. 1: **A)** REE concentrations in marine sediments (ng.g⁻¹) for the database (green boxplots) and for the coastal (red boxplots) and oceanic (blue boxplots) marine environments (Piarulli et al., 2021). **B)** REE concentrations in seawater (µg.L⁻¹) for the database (green boxplots) and for the coastal (red boxplots) and oceanic (blue boxplots) marine environments (Kuss et al., 2001; Neira et al., 2022; Piarulli et al., 2021). Non-parametric Kruskal-Wallis test ($\alpha=0.05$), Dunn's post-hoc test ($\alpha=0.05$), and Bonferroni correction were applied for each REE. Values considered as outliers are represented by empty circles.

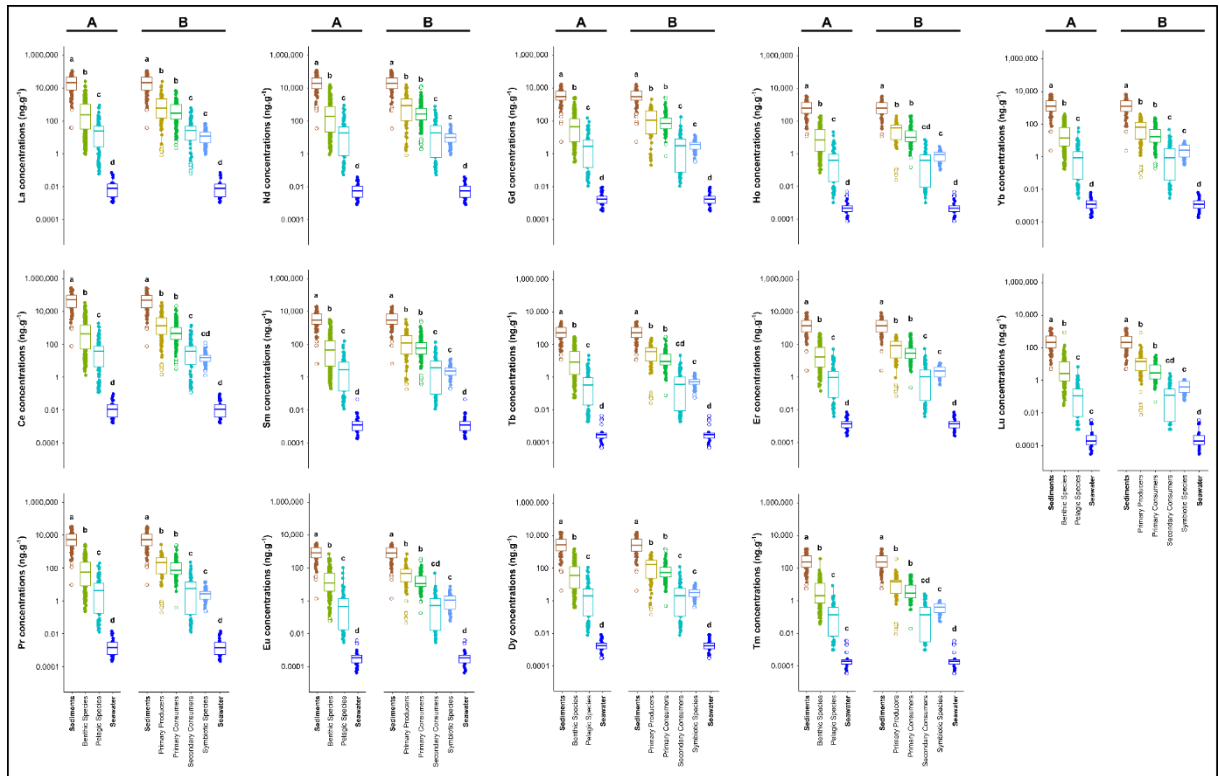








Supplementary Figure A. 2: REE concentrations (ng.g⁻¹; µg.L⁻¹ for water) in the abiotic and biological compartments of marine (A) and freshwater (B) ecosystems, based on the organism's phylum. Non-parametric Kruskal-Wallis test ($\alpha=0.05$), Dunn's post-hoc test ($\alpha=0.05$), and Bonferroni correction were performed. Values considered as outliers are represented by empty circles.



Supplementary Figure A. 3: REE concentrations ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for water) in the abiotic and biological compartments of marine ecosystems, categorized by: **A)** habitat (benthic species, pelagic species); and **B)** trophic position (primary producers, primary and secondary consumers, symbiotic species). Non-parametric Kruskal-Wallis test ($\alpha=0.05$), Dunn's post-hoc test ($\alpha=0.05$), and Bonferroni correction were performed. Values considered as outliers are represented by empty circles.

Supplementary Table A. 1: List of the 102 articles compiled in the database (Pereto et al., 2024a).

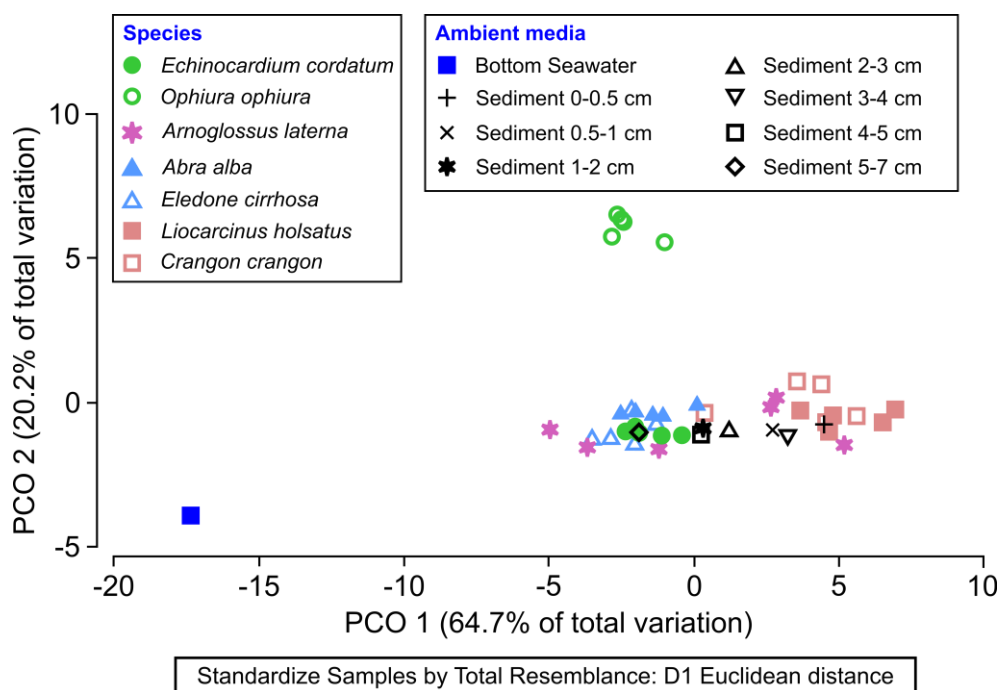
Found in Pereto, C., Baudrimont, M., Coynel, A., 2024a. Global compilation of Rare Earth Element concentrations in biological, sediment and water samples from 1973 to 2023 [dataset]. PANGAEA. <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.963631>

Supplementary Table A. 2: Correlation matrix between the 14 REEs for all biological concentration data in uncontaminated environments. Spearman's method was used, and correlation coefficients (r) are reported. *** p -value < 0.001 .

Correlation matrix (correlation coefficients r); Spearman method; * p -value < 0.001)**

La	0.97 ***	0.97 ***	0.97 ***	0.97 ***	0.92 ***	0.95 ***	0.92 ***	0.93 ***	0.90 ***	0.93 ***	0.96 ***	0.93 ***		
Ce		0.95 ***	0.96 ***	0.95 ***	0.91 ***	0.93 ***	0.91 ***	0.91 ***	0.88 ***	0.89 ***	0.90 ***	0.94 ***		
Pr			0.99 ***	0.99 ***	0.96 ***	0.98 ***	0.96 ***	0.96 ***	0.94 ***	0.94 ***	0.95 ***	0.96 ***		
Nd				0.99 ***	0.95 ***	0.97 ***	0.95 ***	0.95 ***	0.93 ***	0.93 ***	0.93 ***	0.96 ***		
Sm					0.97 ***	0.99 ***	0.98 ***	0.97 ***	0.96 ***	0.96 ***	0.95 ***	0.98 ***		
Eu						0.97 ***	0.98 ***	0.97 ***	0.96 ***	0.95 ***	0.96 ***	0.97 ***		
Gd							0.98 ***	0.98 ***	0.97 ***	0.97 ***	0.96 ***	0.97 ***		
Tb								0.99 ***	0.99 ***	0.98 ***	0.98 ***	0.97 ***		
Dy									0.99 ***	0.99 ***	0.97 ***	0.99 ***		
Ho										0.99 ***	0.99 ***	0.98 ***		
Er											0.98 ***	0.99 ***		
Tm												0.98 ***		
Yb													0.98 ***	
Lu														0.98 ***

Annexes 2 – figures supplémentaires de l'étude 2.B



Supplementary Figure 1: Representation of (i) bottom water, (ii) sediment, and (iii) fauna individual samples in the PCO (Euclidean distance) based on REE-normalized concentrations.

Supplementary Table 1: Average REE concentrations (\pm SD) of certified and measured values in SLRS-6 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) and BCR-668 ($\text{ng}\cdot\text{gDW}^{-1}$). Detection limit values ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) obtained during REE analysis by TQ-ICP-MS.

	SLRS-6 concentrations		BCR-668 concentrations		Detection limits
	Certified	Measured	Certified	Measured	
La	250 \pm 10	230 \pm 6	80 \pm 6	70 \pm 3	0.273
Ce	290 \pm 20	270 \pm 7	89 \pm 7	74 \pm 3	0.349
Pr	60 \pm 2	60 \pm 1	12 \pm 1.1	11 \pm 0.6	0.230
Nd	230 \pm 9	220 \pm 1	54 \pm 4	50 \pm 3	0.292
Sm	40 \pm 2	40 \pm 1	11 \pm 0.8	11 \pm 0.7	0.101
Eu	10 \pm 0.4	10 \pm 0.4	2.8 \pm 0.16	2.6 \pm 0.23	0.065
Gd	30 \pm 3	30 \pm 1	13 \pm 0.6	13 \pm 0.6	0.106
Tb	4 \pm 0.3	4 \pm 0.1	1.6 \pm 0.12	1.5 \pm 0.07	0.048
Dy	20 \pm 1	20 \pm 1	8.9 \pm 0.6	8.4 \pm 0.5	0.093
Ho	4 \pm 0.3	4 \pm 0.1	1.8 \pm 0.6	1.7 \pm 0.1	0.047
Er	10 \pm 1	10 \pm 1	4.5 \pm 0.5	4.1 \pm 0.3	0.065
Tm	2 \pm 0.2	2 \pm 0.1	0.48 \pm 0.08	0.46 \pm 0.03	0.047
Yb	10 \pm 1	10 \pm 0.4	2.8 \pm 0.5	2.7 \pm 0.2	0.225
Lu	2 \pm 0.2	2 \pm 0.1	0.39 \pm 0.02	0.37 \pm 0.04	0.045

Annexe 3 – Labassa et al. (2023)

Marine Pollution Bulletin 197 (2023) 115730



Contents lists available at ScienceDirect

Marine Pollution Bulletin

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



First assessment of Rare Earth Element organotropism in *Solea solea* in a coastal area: The West Gironde Mud Patch (France)

Maëva Labassa^a, Clément Pereto^a, Jörg Schäfer^a, Younes M.I. Hani^a, Magalie Baudrimont^a, Cécile Bossy^a, Émilie P. Dassié^a, Aourel Mauffret^b, Bruno Deflandre^a, Antoine Grémare^a, Alexandra Coynel^{a,*}

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

^b Ifremer, Unité Contamination Chimique des Ecosystèmes Marins (CCEM), 44311 Nantes, France

ARTICLE INFO

Keywords:

REE concentrations
Common sole
Organ-specific signature
Fish
RIOMAR

ABSTRACT

Few studies exist on concentration and internal distribution of Rare Earth Elements (REEs) in marine fishes. REEs organotropism was determined in common sole (*Solea solea*) from the West Gironde Mud Patch (WGMP; N-E Atlantic Coast, France). The highest \sum REEs concentrations occurred in liver ($213 \pm 49.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ DW) and gills ($119 \pm 77.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ DW) followed by kidneys ($57.7 \pm 25.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ DW), whereas the lowest levels were in muscles ($4.53 \pm 1.36 \mu\text{g kg}^{-1}$ DW) of *Solea solea*. No significant age- or sex-related differences were observed. The organotropism varied among groups of REEs. Light and heavy REEs preferentially accumulated in liver and gills, respectively. All considered organs showed different normalized REEs patterns, suggesting differences in internal distribution processes between organs. Further work should address: (1) baseline levels worldwide, and (2) factors controlling uptake and organ-specific concentration of REEs.

1. Introduction

Through their sedimentary and biogeochemical characteristics, River-dominated Ocean MARGin (RIOMAR) systems constitute key components of ecosystem functioning in coastal areas. They are especially important for the delivery of ecosystem services to mankind (Charreau, 1988; Lamarque et al., 2021). The West Gironde Mud Patch (WGMP) is a sedimentary body located in the Bay of Biscay (France), which is supplied in particles by Gironde Estuary inputs. The WGMP is a key area for early life stages of several exploited marine species, including the common sole (*Solea solea*), an emblematic species representing a strong economic interest for fisheries.

Many coastal species, including algae, bivalves, crustaceans, fishes, and mammals are increasingly exposed to emerging metal contaminants, such as the Rare Earth Elements (REEs; MacMillan et al., 2017; Squadroni et al., 2019). The current knowledge regarding health and environmental risks associated with the exposure to these emerging contaminants remains however largely insufficient (Neira et al., 2022; Piarulli et al., 2021).

REEs represent a group of 17 trace metals, including scandium (Sc; Z = 21), yttrium (Y; Z = 39) and the 15 lanthanides from lanthanum (La; Z

= 57) to lutetium (Lu; Z = 71). REEs are lithophilic metals with similar physical and chemical properties, making them a homogeneous group in the environment due to their close electronic configurations and stable +3 oxidation state (Long et al., 2012). REEs can be divided into three groups, based on their atomic mass (Mayfield and Fairbrother, 2015; Neira et al., 2022; Rétif et al., 2023): light REEs (LREEs; from La to Nd), medium REEs (MREEs; from Sm to Gd) and heavy REEs (HREEs; from Tb to Lu). The electronic, magnetic, optical, or catalytic properties of REEs are widely used in high-technology, chemical industry, and medical applications (Bru et al., 2015). The recent and rapid expansion in REEs consumption in a wide variety of modern applications (e.g. medical technology, green energy, automobile) has led to an increase in their release into riverine (e.g. Kulaksız and Bau, 2013; Li et al., 2015; Johannesson et al., 2017; Lerat-Hardy et al., 2019) and coastal/marine (e.g. Pereto et al., 2023; Brito et al., 2018; Tranchida et al., 2011) environments, making them emerging contaminants.

There is evidence that the Gironde Estuary receives increasing inputs of anthropogenic Gd, from urban areas mainly via the Garonne River, reflecting the evolution of national anti-cancer strategies (Lerat-Hardy et al., 2019). Gadolinium anomalies have been measured in freshwater clams (*Corbicula fluminea*) in a urban tributary of the Gironde Estuary

* Corresponding author.

E-mail address: alexandra.coynel@u-bordeaux.fr (A. Coynel).

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115730>

Received 26 June 2023; Received in revised form 24 October 2023; Accepted 26 October 2023

Available online 31 October 2023

0025-326X/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

(Pereto et al., 2020). In addition, Briant et al. (2021) have reported the highest REEs concentrations in the wild oysters of the Gironde Estuary mouth compared to those collected along the French Atlantic and Mediterranean coasts. Conversely, no data are currently available on potential REEs releases into the coastal zone of the Gironde Estuary. Hence, there is a real need for monitoring natural REEs levels in coastal organisms living in this zone, such as the common sole.

Although some recent studies have addressed the natural concentration of REEs in marine fishes (Li et al., 2016; Squadrone et al., 2019; Squadrone et al., 2020; Lortholario et al., 2020), only few studies have investigated REEs distribution in different tissues (organotropism), and the age or sex effects on their concentration (Squadrone et al., 2020; Lortholario et al., 2021; Squadrone et al., 2022). This constitutes a major gap, since organotropism provides key information for (i) the identification of transfer pathways, (ii) the understanding of detoxification at the individual scale, and (iii) the evaluation of potential health risks related to the consumption of specific tissues. Moreover, to our knowledge, there is no data available for REEs in *Solea solea*.

The objectives of this study are to i) provide the first data on the natural REEs concentrations in the muscles, kidneys, liver and gills of the common sole, *Solea solea*, and compare with previous studies on fish, ii) assess the contribution of REEs between these target organs, and iii) compare REEs patterns between target organs.

2. Materials and methods

2.1. Study area

The West Gironde Mud Patch (WGMP) is a ca 420 km² large thin sedimentary body about 15 km off the Gironde Estuary within the Bay of Biscay (France). The WGMP extends over depth ranging from 30 to 75 m along a main NE-SW orientation (Fig. 1; Jouanneau et al., 1989; Lesueur et al., 1991). The WGMP is a temperate coastal system supplied in

particles by the Gironde Estuary (Dubosq et al., 2021; Lamarque et al., 2021) and strongly submitted to hydrodynamic influences (Lesueur et al., 2002). Sandy-muddy environments, such as the WGMP, are habitats for several coastal species, including the common sole *Solea solea* (Koutsikopoulos et al., 1989).

2.2. Sampling

Solea solea were collected in April 2021 in the distal area of WGMP during the MAGMA cruise (MAGMA; 10.17600/18000861) which took place on board the OR/V “Côtes de la Manche”. A total of 14 individuals were collected using a beam trawl and kept alive on board within trays fueled with running seawater until the return to the harbor. They were immediately euthanized, visually sexed, weighed (wet weight), measured (total length) and dissected. Target organs (i.e. liver, kidneys, gills, and muscles) were recovered, weighed and kept at -20 °C before freeze-drying them in the laboratory. The otoliths, located in the inner ear cavity, were collected to determine the age of individuals, following the international aging protocol (Vitale et al., 2019).

2.3. Analytical methods

All laboratory material in contact with the samples was cleaned by immersion into HNO₃ (10 % v/v) for three days, thoroughly rinsed with ultrapure water (MilliQ®), dried in a laminar flow hood and stored in double sealed polypropylene bags until use. Freeze-dried organs were ground and homogenized in an agate mortar. Subsamples of each organ (0.100–0.150 g DW) and certified reference material (CRM) were microwave digested (MARS 6, CEM) in Teflon tubes with 4 ml/4 ml of HNO₃ ultrex/MilliQ® (Nørregaard et al., 2019). 2.8 ml of the sample was then taken and diluted using 2 % HNO₃ to achieve a final volume of 5.25 ml. Samples, blanks, and CRM were diluted using HNO₃ 2 % before analysis. The simultaneous determination of the REEs concentrations

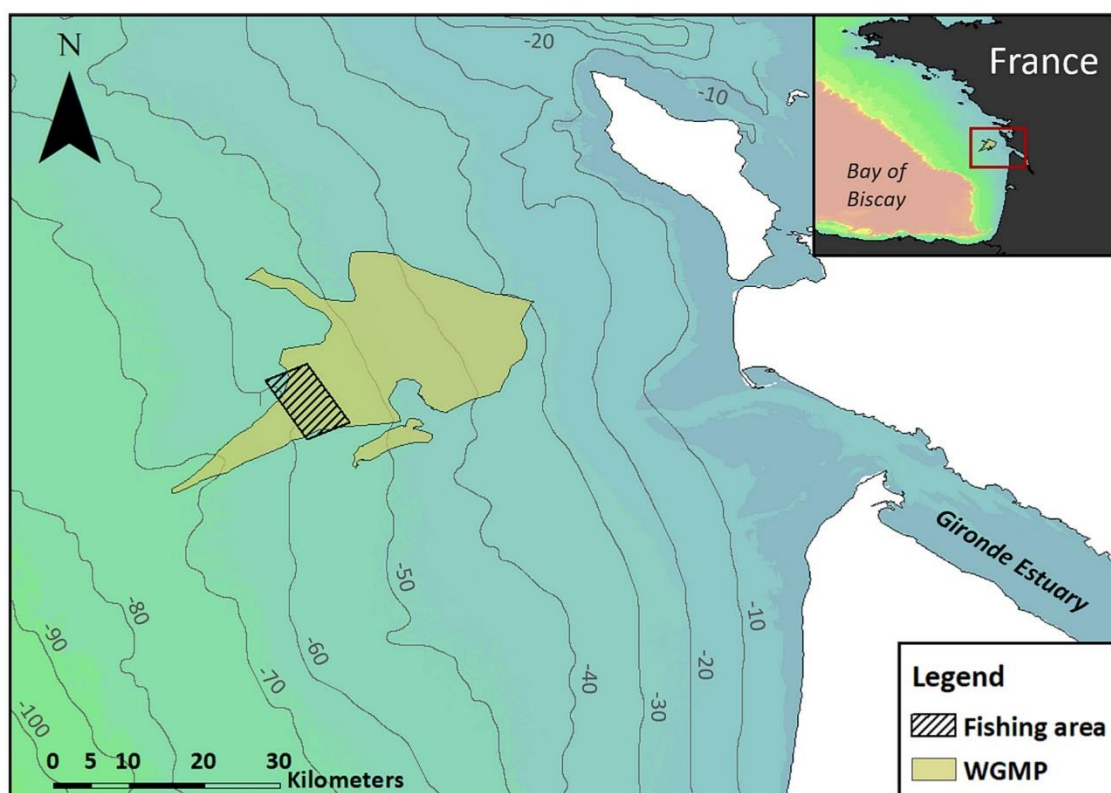


Fig. 1. Sampling area (hatched area) of *Solea solea* in the West Gironde Mud Patch (WGMP; NE Atlantic Ocean) off the Gironde Estuary.

was performed by a Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (Thermo Scientific® iCAP TQ - ICP-MS) in KED and O₂ modes, depending on the isotope. External calibration was used with multi-element mixed standard solutions, prepared for each analytical session. Interference control and correction were performed according to Lerat-Hardy et al. (2019). After blank correction, REEs concentrations were expressed in microgram per kilogram dry weight of tissue samples ($\mu\text{g kg}^{-1}$ DW).

2.4. Analytical quality control

The systematic parallel analysis of procedural blanks and the CRM (SLRS-6; Yeghicheyan et al., 2019, BCR-668 tissues of mussels; Kramer et al., 2001) allowed for the determination of detection limits, accuracy, and precision. Results obtained were in good agreement with the certified values. Recovery values for BCR-668 ranged from 76 % to 92 % and between 80 % and 110 % for SLRS-6 (Supplementary Table 1). All the relative standard deviations were below 10 % for all REEs. Limits of detection (LOD; 3 σ of procedural blanks) and limits of quantification (LOQ; 10 σ of procedural blanks) were determined for each REE (Supplementary Table 1).

2.5. Data processing and statistical analysis

2.5.1. Data treatment for comparison with other studies

REEs concentrations in target organs of *Solea solea* from the WGMP have been compared to those reported in the existing literature on whole individuals and organs from different fish species in contaminated and uncontaminated freshwater and marine environments. In order to compare published REEs concentrations on a wet weight (WW) basis to that of this study on a dry weight (DW) basis, concentrations were converted to $\mu\text{g.kg}^{-1}$ DW before comparison (Wang et al., 2022).

2.5.2. Normalization of REEs concentrations and calculation of anomalies and ratios

Data are represented as Median and Median Absolute Deviation (MAD) for \sum REEs (sum of all REEs concentrations), \sum LREEs, \sum MREEs, and \sum HREEs concentrations ($\mu\text{g kg}^{-1}$ DW) in the target organs. MAD is a robust statistical measure of variability with little sensitivity to outliers (Leys et al., 2013). Concentrations were normalized to the Post-Archean Australian Shale (PAAS; Pourmand et al., 2012) in order to mask the Oddo-Harkins effect that reflects the strongly variable natural abundances between elements with odd and pair atomic numbers (Arienzo et al., 2022). This allows to better visualize and quantify possible anomalies in REEs patterns reflecting REEs enrichments or depletions. Anomalies were quantified for La (1; La_{PAAS}/La_{PAAS}^*), Ce (2; Ce_{PAAS}/Ce_{PAAS}^*) and Eu (3; Eu_{PAAS}/Eu_{PAAS}^*) by interpolation using neighboring elements, from the following equations (Lawrence et al., 2006; Alibo and Nozaki, 1999):

$$La_{PAAS}/La_{PAAS}^* = \frac{La_{PAAS}}{Nd_{PAAS} + 3 \times (Pr_{PAAS} - Nd_{PAAS})} \quad (1)$$

$$Ce_{PAAS}/Ce_{PAAS}^* = \frac{Ce_{PAAS}}{Nd_{PAAS} + 2 \times (Pr_{PAAS} - Nd_{PAAS})} \quad (2)$$

$$Eu_{PAAS}/Eu_{PAAS}^* = \frac{Eu_{PAAS}}{Sm_{PAAS} \times 0.5 + Gd_{PAAS} \times 0.5} \quad (3)$$

with REE_{PAAS} the PAAS-normalized concentrations of REEs and REE_{PAAS}^* the theoretical concentration of REEs were obtained by interpolation or extrapolation.

Anomalies were considered positive for values >1 and negative for values <1 (Rétif et al., 2023). Similarly, calculating the ratios between the three groups of REEs (i.e. LREEs/MREEs, LREEs/HREEs and MREEs/HREEs) allows to study the fractionation of REEs. For this purpose, REEs

without pattern anomalies have been chosen to represent each group, i.e. LREEs: Pr, MREEs: Gd and HREEs: Lu.

2.5.3. Statistical processing

Statistical treatments were applied to the data using Rstudio (RStudio Team, 2021). The non-parametric Kruskal-Wallis test was used and the results were considered significantly different when p -value < 0.05. The Dunn test was used for post-hoc multiple comparison tests to allow the comparison between groups that are unbalanced in terms of number of observations (Cook and Wheat, 2005; David, 2019). Nine samples display one or more REE concentration values lower than the LOQ. Therefore, these data were removed from the dataset (Supplementary Table 2).

3. Results

3.1. REEs concentration for different ages and sexes

Collected individuals were between 78.8 and 193 g WW and between 22 and 29 cm in total length. The otolith analysis showed that they were between 2 and 7 years old. To analyse the potential influence of age on REEs concentrations, collected individuals were separated into three age groups, with Group I = 2 years old ($n = 4$), Group II = 3 years old ($n = 5$), and Group III > 3 years (5 to 7 years old; $n = 5$). There was no statistically significant difference between these age groups for \sum REEs, \sum LREEs, \sum MREEs and \sum HREEs concentrations, whatever the target organ (Kruskal-Wallis, p -value > 0.05 in all cases). Nine males and five females were collected. There was no significant difference in REEs concentrations between males and females, whatever the target organ and studied element (p -value > 0.05). Accordingly, for the remaining of the manuscript, results are based on the whole data set without discriminating individuals according to their age or sex.

3.2. REEs concentrations and contribution in the target organs

Median values for \sum REEs were $213 \pm 49.9 \mu\text{g kg}^{-1}$ DW for liver, $119 \pm 77.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ DW for gills, $57.7 \pm 25.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ DW for kidneys, and $4.53 \pm 1.36 \mu\text{g kg}^{-1}$ DW for muscles (Fig. 2).

Significant differences were observed in the REEs concentrations between some target organs, depending on REEs groups (Kruskal-Wallis, p -value < 0.05).

Liver generally exhibited the highest values for \sum REEs, \sum LREEs, and to a lesser extent for \sum MREEs, followed by gills and kidneys. Gills displayed significantly (Kruskal-Wallis, p -value < 0.05) higher \sum HREEs concentrations than the other target organs. Muscles showed the lowest concentrations for all considered REEs groups. Overall, \sum LREEs had the highest concentrations, followed by \sum MREEs and then \sum HREEs for all organs (Fig. 2).

The distribution of the different groups of REEs among the target organs, as represented by their relative contributions to \sum REEs, highlights that LREEs represented the major REEs fraction in all target organs (Fig. 3). In all target organs, Ce (35 % to 41 %) was the dominant REEs, followed by La (18 % to 29 %), and Nd (20 % to 21 %). Liver displayed the lowest HREEs (1 %) contribution to \sum REEs, compared to kidneys (5 %), gills (6 %), or muscles (9 %). The lowest contributions to \sum REEs occurred for Tm (from 0.03 % to 0.3 %) and Lu (from 0.03 % to 0.3 %).

3.3. REEs patterns and anomalies for target organs

The method proposed by Lawrence et al. (2006) for the identification of anomalies in the REEs patterns applied to the present dataset on PAAS-normalized REEs in fish tissues (Fig. 4) suggests that there are clear positive La anomalies in liver, kidneys and gills of most individuals studied. The median values of calculated La anomalies ranged from 1.10 (muscles) to 1.68 (liver), and were >1.20 in all liver samples, in 54 % of gills, in 79 % of kidneys and only in 23 % of muscles samples (Fig. 5).

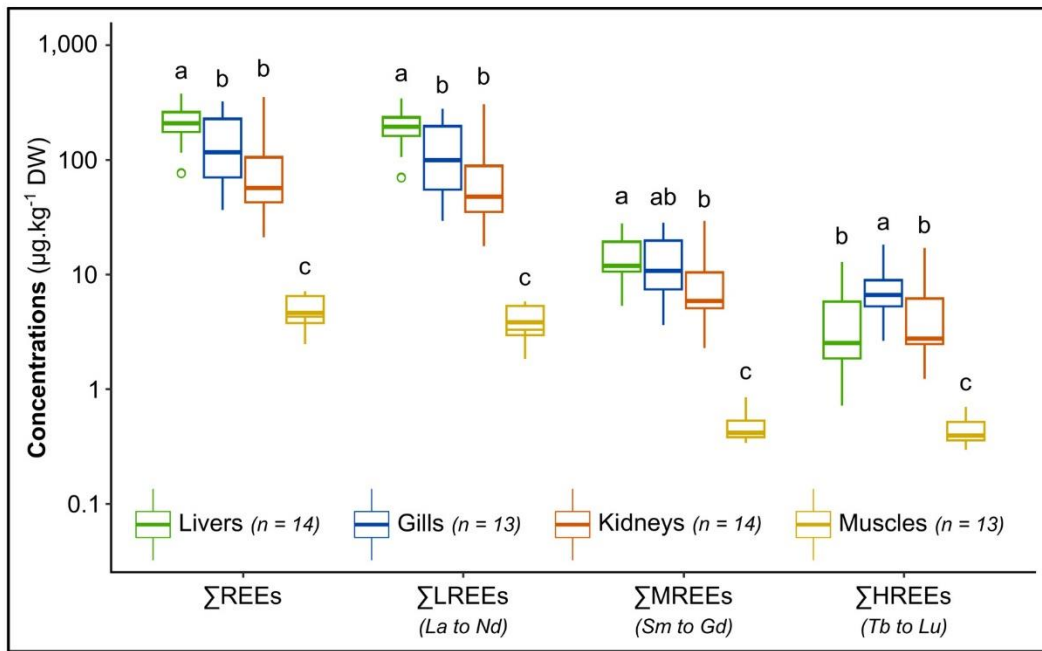


Fig. 2. Distribution of REEs concentrations for ΣREEs, ΣLREEs, ΣMREEs and ΣHREEs (µg.kg⁻¹ DW) in target organs of *Solea solea*: liver (green), gills (blue), kidneys (orange) and muscles (yellow). Associated data are summarized in Supplementary Table 2. The different letters represent significant differences between concentrations (Kruskal Wallis; p-value <0.05). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

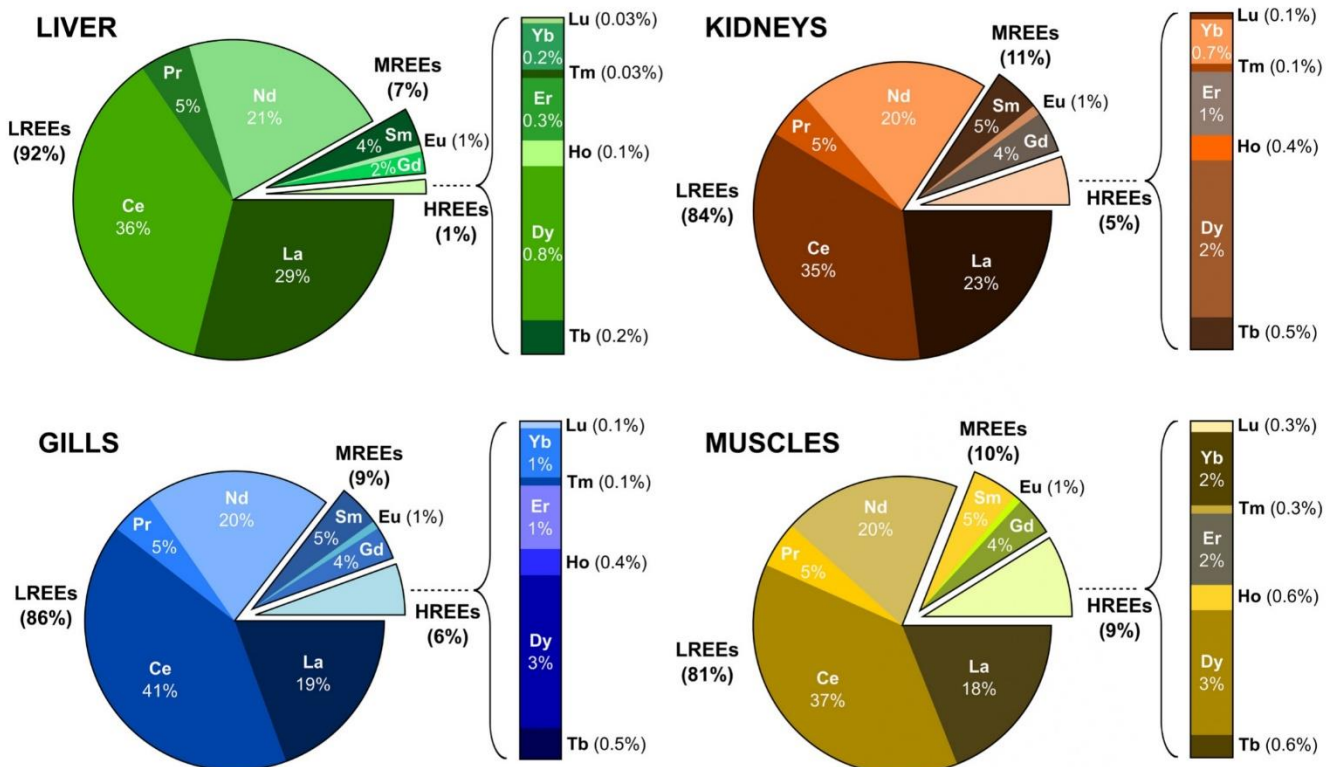


Fig. 3. Contribution (%) of the 14 REEs to the ΣREEs for each target organ. REEs were classified according to their group: LREEs (La to Nd), MREEs (Sm to Gd) and HREEs (Tb to Lu).

Regarding Ce anomalies, a significant difference was observed between the liver (0.937 ± 0.0335), which showed a negative anomaly, and the gills (1.07 ± 0.119), which showed a positive anomaly in *Solea solea*. Of

all the individuals considered, 93 % of livers showed negative anomalies and 77 % of gills showed positive anomalies. The data tend to suggest positive Eu anomalies in liver (1.14 ± 0.0635), gills (1.14 ± 0.0693) and

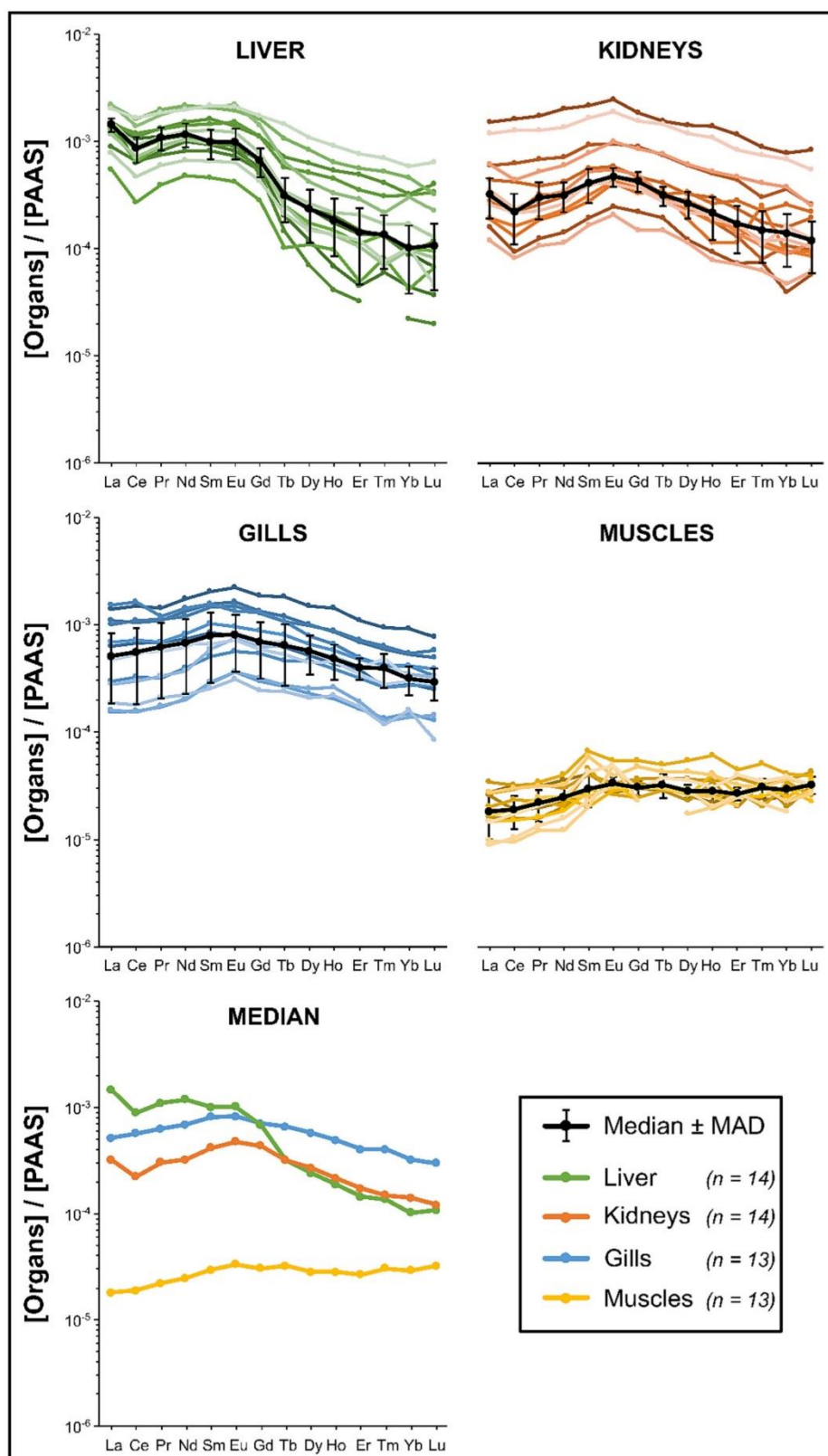


Fig. 4. PAAS-normalized patterns (Post-Archean Australian Shale; Pourmand et al., 2012) in target organs of *Solea solea*: liver (green), kidneys (orange), gills (blue), muscles (yellow) and median normalized patterns (\pm MAD; black with error bars). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

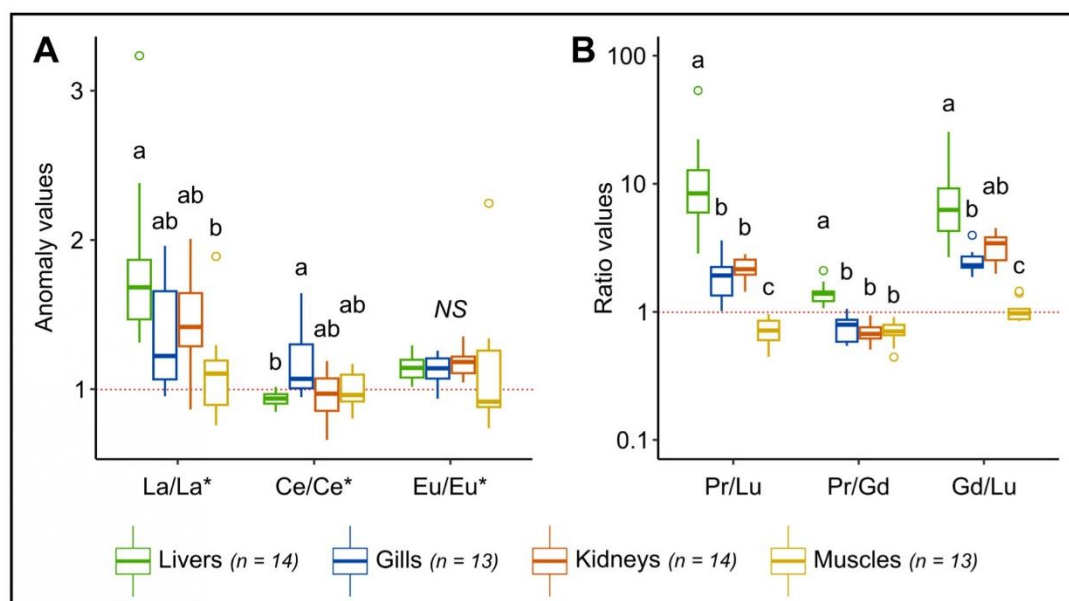


Fig. 5. Distribution of anomalies (La/La*, Ce/Ce*, Eu/Eu*) and ratio (Pr/Lu, Pr/Gd, Gd/Lu) values in target organs of *Solea solea*: liver (green), gills (blue), kidneys (orange) and muscles (yellow). Associated data are summarized in Supplementary Table 3. The different letters represent significant differences between anomalies or ratios (Kruskal Wallis; p -value < 0.05); NS signifies that no significant difference occurred. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

kidneys (1.18 ± 0.0505), and a negative Eu anomaly in muscles (0.981 ± 0.215), yet the differences in Eu anomalies in the different organs were not statistically different (p -value < 0.05).

There was a strong partitioning between LREEs and HREEs with a median Pr/Lu ratio of 8.42 ± 3.66 for the liver, compared to ratios for the gills (1.92 ± 0.545), kidneys (2.15 ± 0.287), and muscles (0.715 ± 0.173). A significant difference was observed for the partitioning of LREEs and MREEs, reflected by the positive Pr/Gd ratio of the liver (1.39 ± 0.102) and the negative Pr/Gd ratios of the other organs (Fig. 5; Supplementary Table 3). The MREEs and HREEs partitioning as expressed by Gd/Lu ratios showed significant differences between liver (6.26 ± 2.50), gills (2.31 ± 0.199) and muscles (0.975 ± 0.119). Kidneys (3.44 ± 0.703) showed intermediate Gd/Lu ratios between liver and gills.

4. Discussion

4.1. Age and sexual influences on REEs concentrations

The current dataset does not show age- or sex-related differences in REEs concentrations in *Solea solea*. Nevertheless, this observation relies on a relatively low number of individuals, and one cannot exclude that the limited dataset of this study may limit the assertion of these results. Based on the available data, the absence of age- or sex-related differences in REEs concentrations is consistent with results reported for black triggerfish (*Melichthys niger*; Hauser-Davis et al., 2023). However, these results contrast with previous work, on other marine or freshwater fish species, that suggested clear differences between life stages (Mayfield and Fairbrother, 2015; MacMillan et al., 2017; Lortholario et al., 2020) as well as sex (MacMillan et al., 2017; Lortholario et al., 2020). These contrasting findings may be attributed to the fact that these authors have studied different life stages or a wider range of ages (MacMillan et al., 2017; Lortholario et al., 2020), whereas the present work addresses only adult individuals of *Solea solea*. Furthermore, there is a stronger sexual dimorphism in other fish species implying differences in growth, feeding behavior, lipid content, etc. (e.g. eel; Lortholario et al., 2020), whereas sexual dimorphism is weak in *Solea solea* (James et al., 1986). The

possibility that other external environmental factors may influence the presence/absence of sex- or age-related REEs accumulation cannot be ruled out.

4.2. Organ-specific concentrations and patterns

The concentrations of REEs display significant differences within distinct organs (organotropism), showing the highest concentrations in liver (e.g. REEs, LREEs and MREEs; Fig. 2), except for HREEs in gills.

This present study shows that *Solea solea* individuals accumulated more LREEs (Ce > La > Nd) than MREEs or HREEs (Fig. 3). These results reflect to some extent the natural abundance of REEs in the Earth's crust, where LREEs are naturally more abundant than HREEs (Bru et al., 2015).

REEs concentrations in organs of *Solea solea* from the WGMP have been compared to those reported in the existing literature (Fig. 6). The observed REEs concentrations in organs of *Solea solea* were overall similar in magnitude to those reported in the existing literature (MacMillan et al., 2017; Lortholario et al., 2021; Squadroni et al., 2022).

4.2.1. Organotropism

The Σ REEs organotropism of *Solea solea* followed a general pattern: liver > gills > kidneys > muscles (Fig. 2). In the Bay of Biscay, concentrations in liver, gills, kidneys, and muscles in male silver European eel from the Loire Estuary (Lortholario et al., 2021), ~200 km to the north of our study site, and the resulting organotropism were rather similar to those measured in *Solea solea* collected in the WGMP. The REEs concentrations in liver of Brook Trout (*Salvelinus fontinalis*), a freshwater fish from the eastern Canadian Arctic (MacMillan et al., 2017), are similar in magnitude as those in liver of *Solea solea* from the WGMP. Hauser-Davis et al. (2023) reported Σ REEs concentrations in black triggerfish (*Melichthys niger*), a demersal species from a pristine area in the South Atlantic Ocean, which were roughly three to five-times lower than ours results in gills and liver respectively. Despite large differences in concentration, the organotropism found by these authors is close to that we observed in *Solea solea*. Similarly, Squadroni et al. (2022) reported Σ REEs concentrations in spotted dogfish (*Scyliorhinus*

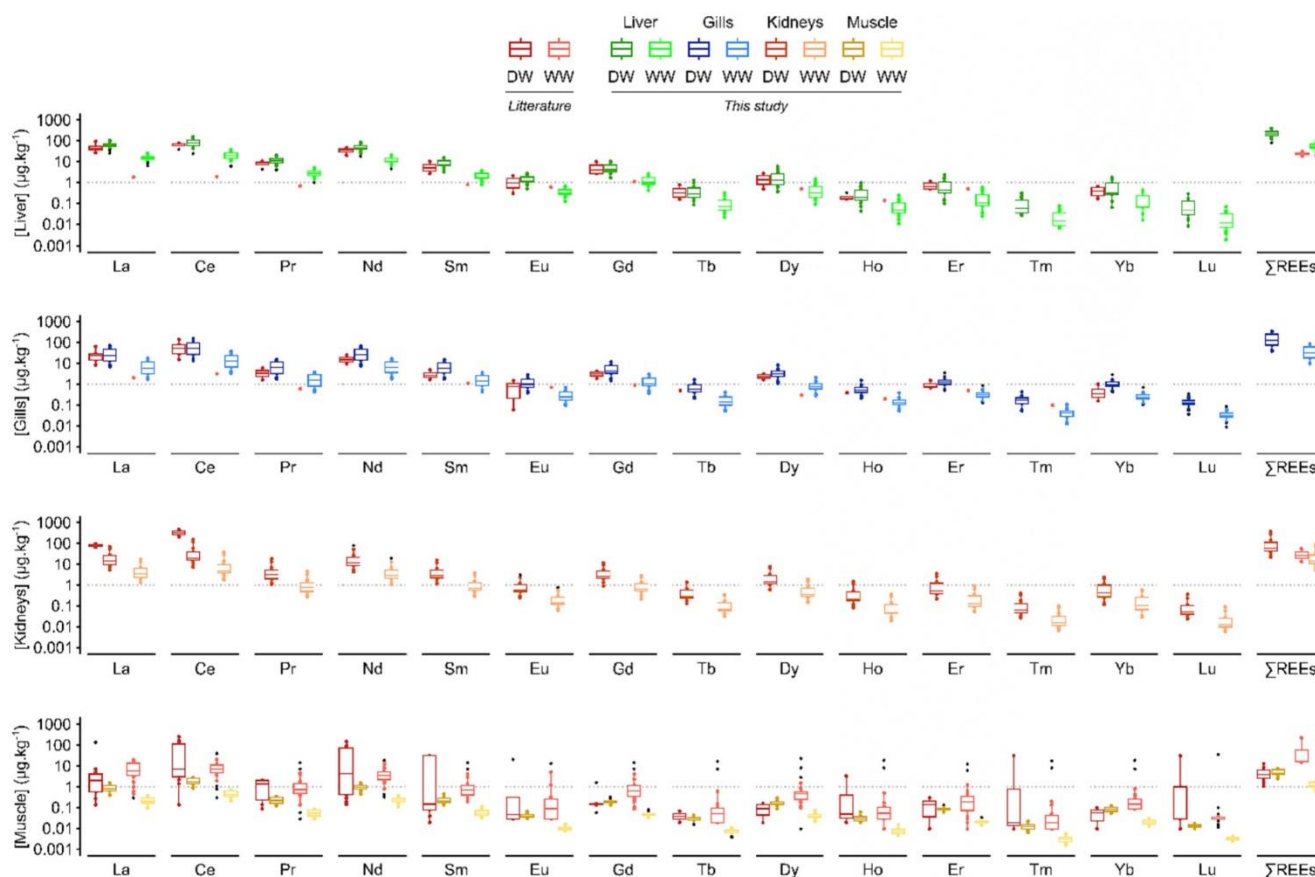


Fig. 6. Comparison of REEs concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ DW or WW) between literature data (dark or light red boxplots) and target organs of *Solea solea*: liver (dark or light green), gills (dark or light blue), kidneys (dark or light orange), muscles (dark or light yellow). Literature references are available in Supplementary Table 4. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

stellaris), a chondrichthyes benthic species, obtained from an aquatic park, as follows: liver ($30 \pm 1.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ WW) > muscle ($15 \pm 2.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ WW) > kidney ($13 \pm 1.3 \mu\text{g kg}^{-1}$ WW). If the concentrations in liver and kidneys are in good agreement with our data, ΣREEs in muscle of spotted dogfish were clearly higher. The latter observation strongly supports the need for more systematic research on REEs in natural environments to allow for advanced comparison.

Hauser-Davis et al. (2023) suggested that the observed REEs concentrations and the resulting organotropism may result from dietary exposure rather than contact with the sediment. In fact, previous works have reported that REEs in pelagic fish species tend to be lower than those in benthic species, attributed to the greater proximity of the latter to sediments containing relatively high REEs due to their mineral content (Mayfield and Fairbrother, 2015; Wang et al., 2019). Given that *Solea solea* is a benthic fish mainly feeding on benthic macrofauna (Lagardère, 1987), this may explain higher concentrations in organs of *Solea solea* from the WGMP than in those of black triggerfish (*Melichthys niger*; Hauser-Davis et al., 2023).

The general scarcity of published data on REEs in fish organs (e.g. liver, kidneys, gills) and the disparity of organs and elements targeted in these pioneer studies (MacMillan et al., 2017; Squadrone et al., 2020; Souza et al., 2021; Lortholario et al., 2021; Squadrone et al., 2022; Hauser-Davis et al., 2023), limit the comparison of REEs in these organs between different species and geographical regions, clearly suggesting the need for more systematic monitoring of REEs in different fish species worldwide (Fig. 6).

4.2.2. Organ-specific patterns

The distribution of the different REEs groups, as well as that of the

elements within their group, differ between the target organs (Fig. 3), which implies differences in PAAS-normalized patterns of the various organs.

The organs exhibited different patterns of REEs (Fig. 4), potentially reflecting different absorptive pathways through the organism, or differences in regulatory and excretory systems. Liver exhibits LREEs ~ 1000 times lower than the respective elements in the normalizing reference material PAAS, whereas PAAS-normalized HREEs in liver are up to one order of magnitude lower than PAAS-normalized LREEs, as previously observed in Brook Trout liver by MacMillan et al. (2017).

The strong partitioning between LREEs and HREEs for the liver, compared to ratios for the other target organs, may suggest a different metabolism in terms of managing the detoxification and/or elimination capacities of HREEs in the liver compared to other organs (Fig. 5). This pattern clearly contrasts with that of kidneys and gills, where PAAS-normalized MREEs tend to be higher than those of LREEs and HREEs, the latter appearing as even more depleted than the LREEs (Fig. 4).

The relative depletion of HREEs in all organs studied, except for muscle (Fig. 4) may be attributed to higher availability of LREEs reflecting greater solubility (Pratas et al., 2017). However, unlike the liver, muscle is not an organ of metabolism/excretion, implying differences in metabolic levels between the target organs due to their also very different physiological roles. Moreover, this may have repercussions on the management of metallic elements, which is different for each organ. These differences could explain the contrast with the more homogeneous REEs pattern in muscle, which is relatively similar to a classic seawater pattern (Elderfield et al., 1990). Accordingly, the concentrations and the partitioning between REEs groups can be attributed to uptake pathways and function of the different organs, such as transfer,

detoxification or storage organs.

Positive La anomalies in seawater have been attributed to processes in brackish waters along estuarine salinity gradients (Lawrence and Kamber, 2006). The observed differences in La anomalies in the liver, gills and kidneys of *Solea solea* may therefore reflect REEs partitioning by the different organs implied in the transfer (i.e. gills) and detoxification (i.e. liver and kidneys). In addition, the kidneys allow osmotic regulation of the organism (Takvam et al., 2021), which could also contribute to the presence of these positive anomalies in La. Interestingly, similar or even slightly greater La anomalies also occurred in liver of European eel (calculated from supplementary data in Lortholario et al., 2021).

MacMillan et al. (2017) have reported negative Ce anomalies in various aquatic organisms, including brook trout liver. In *Solea solea*, both the liver and kidneys also exhibit negative Ce anomalies. Conversely, the present dataset shows a positive Ce anomaly in the gills of *Solea solea*, an organ that has been seldomly studied in fish (Hauser-Davis et al., 2023; Lortholario et al., 2021; Souza et al., 2021). In oceanic environments, negative Ce anomalies are typical features of the water column (Lawrence and Kamber, 2006). In oxidizing oceanic conditions, Ce³⁺ tends to transition to Ce⁴⁺ form and precipitates as CeO₂ (Elderfield et al., 1990). These speciation changes in the water column might then lead to varying bioavailability between Ce and its neighboring elements (i.e. La, Nd). Therefore, the observations in the organs of *Solea solea* could reflect the sorption of Ce onto the gill tissues, via direct pathway, leading to a depletion of Ce in the liver and kidneys of the individuals, accounting for the presence of negative anomalies. Fish kidneys play a role in the osmotic regulation of the organism, potentially explaining the seawater signatures found in this organ (i.e., positive La anomaly and negative Ce anomaly). However, future work should aim to understand the mechanisms of REEs transfer and organ-specific accumulation through both, the transfer (i.e. gills) and detoxification (i.e. liver and kidneys) organs.

The PAAS-normalized patterns provided slight positive Eu anomalies in the studied fish, which is in good agreement with previous studies on a large variety of biological samples, including terrestrial plants, freshwater fish, birds, marine invertebrates, and mammals (MacMillan et al., 2017). The absence of significant differences between target organs in our dataset might suggest that Eu anomalies cannot result from specific functions of each organ.

Further work on the respective roles of (i) the regional geological background, and (ii) physiologically induced changes of REEs patterns in different biological species is necessary to reliably define reference patterns for biological samples and then identify anomalies that reflect natural environmental processes and/or emerging anthropogenic REEs sources.

4.2.3. Potential controls on organ-specific distribution

For HREEs, the highest concentrations in the gills are consistent with observations in European eel at the yellow eel stage (Lortholario et al., 2021). The fact that the highest concentrations of HREEs occurred in gills, rather than in liver, probably reflects the relatively low proportion of HREEs in liver, compared to the other organs (i.e. gills, kidneys, and muscles). This may potentially be explained by the direct REEs uptake pathway (i.e. respiration via the gill epithelium) together with relatively stronger fixation of the HREEs by the replacement of calcium in the epithelium (Martin and Richardson, 1979; Figueiredo et al., 2018). In fact, HREEs are efficient antagonists of calcium absorption (Evans, 1983) and marine fish mainly absorb calcium through the gills (Flik et al., 1995; Baldisserotto, 2019).

Numerous studies have shown that metals such as Cu, Zn, and Pb concentrate mostly in the liver and kidneys (Fernandes et al., 2008; Shahjahan et al., 2022) because these organs are the primary sites of metal sequestration or detoxification (e.g. Pannetier et al., 2016). Given that liver is an organ responsible for the detoxification of metals (Hauser-Davis et al., 2023), this might explain higher concentrations of

REEs in liver of *Solea solea* compared to the other target organs.

The relatively higher accumulation of REEs in different detoxification organs (i.e. liver and kidneys) compared to muscle could be attributed to the higher metabolic activity of those organs compared to muscle (Serra et al., 1993; Canli et al., 1998), as well as lower absorption and/or binding power of muscle (Uluturhan and Kucuksezgin, 2007; Pan et al., 2022). This explains that the REEs concentrations in muscle were close to or even below detection limits, in agreement with previous works, reporting that REEs occurred at ultra-trace levels or were not detected in fish muscles (Mayfield and Fairbrother, 2015; Yang et al., 2016; MacMillan et al., 2017; Lortholario et al., 2020). Considering that (i) human consumption of *Solea solea* usually is restricted to muscle and (ii) the general trophic dilution along the aquatic food chain (Santos et al., 2023), one would expect potential health risks due to consumption of *Solea solea* from the WGMP to be very low.

5. Conclusion

This study presents the first data on REEs contents in different organs of the common sole (*Solea solea*) from the West Gironde Mud Patch, allowing the establishment of a baseline for future investigations in this area and at a greater scale, in the Bay of Biscay (NE Atlantic Ocean). As such, this work contributes to fill the general knowledge gaps in the assessment of the accumulation of REEs in marine fish, which is still largely under-documented. The REEs concentrations in adult soles were within the range of values previously reported for various fish freshwater and marine species worldwide, and did not show significant age or sex-related difference based on the current dataset. Comparison with the few existing publications on REEs organotropism confirmed relatively greater REEs accumulation in liver and lowest in muscles, consistent with literature on REEs. There are clear differences in REEs distribution patterns between target organs, suggesting internal distribution processes favoring HREEs accumulation in gills, compared to LREEs. The global organotropism of REEs in *Solea solea* exhibited a consistent trend, with the highest accumulation found in the liver, followed by the gills, kidneys, and muscles. The role of exposure, uptake pathways and physiological processes in the redistribution of REEs in fish needs to be further explored. The approach of identifying anomalies in the different organs using PAAS-normalized REEs patterns seems to reflect different organ functions. There is a general need for more systematic monitoring of REEs in different species of fish (and other marine organisms) worldwide to establish reliable (i) REEs baselines (ii) factors (e.g. exposure pathway, physiological processes, species-specific responses) controlling uptake and bioaccumulation of REEs and (iii) environmental quality standards for wildlife and especially coastal aquatic organisms, which may be needed as biomonitors for the emerging REEs contamination of coastal systems expected in the near future.

CRedit authorship contribution statement

Maëva Labassa: Investigation, Formal analysis, Data curation, Visualization, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing
 Clément Pereto: Formal analysis, Data curation, Visualization, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing
 Jörg Schäfer: Validation, Supervision, Project administration, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing
 Magalie Baudrimont: Writing - Review & Editing
 Younes M.I. Hani: Resources, Writing - Review & Editing
 Cécile Bossy: Validation of analytical data, Writing - Review & Editing
 Émilie P. Dassié: Resources, Writing - Review & Editing
 Aourel Mauffret: Resources, Writing - Review & Editing
 Bruno Deflandre: Funding acquisition, Writing - Review & Editing
 Antoine Gremare: Funding acquisition, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing
 Alexandra Coyne: Supervision, Project administration, Writing -

Original Draft, Writing - Review & Editing

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The present work is a contribution to the MAGMA project funded by the Nouvelle-Aquitaine Region, the LabEx Côte and the French Office for Biodiversity (OFB), including funding for the doctoral research of M. Labassa, which is greatly acknowledged. Furthermore, we would also thank the Adour-Garonne Water Agency and Laboratory of Fisheries Resources, Boulogne-Sur-Mer, France for age-determination of fishes. We sincerely acknowledge the captains and crews of the OR/V "Côtes de la Manche" for their great help during the MAGMA cruises, which were funded by the French Oceanographic Fleet (DOI: [10.17600/18000861](https://doi.org/10.17600/18000861)).

The authors would like to thank the instrumental platform "Majeurs et Métaux traceS" (M&Ms) (EPOC, University of Bordeaux) for performing the quantification of REEs.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115730>.

References

- Alibo, D.S., Nozaki, Y., 1999. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 363–372. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00279-8).
- Arienzo, M., Ferrara, L., Trifuoggi, M., Toscanesi, M., 2022. Advances in the fate of rare earth elements, REE, in transitional environments: coasts and estuaries. *Water* 14, 401. <https://doi.org/10.3390/w14030401>.
- Baldisserotto, B., 2019. *Fish Osmoregulation*. CRC Press.
- Briant, N., Le Monier, P., Bruzac, S., Sireau, T., Aratijo, D.F., Grouhel, A., 2021. Rare Earth Element in bivalves' soft tissues of French metropolitan coasts: spatial and temporal distribution. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00821-7>.
- Brito, P., Prego, R., Mil-Homens, M., Caçador, I., Caetano, M., 2018. Sources and distribution of yttrium and rare earth elements in surface sediments from Tagus estuary, Portugal. *Sci. Total Environ.* 621, 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.245>.
- Bru, K., Christmann, P., Labbé, J.F., Lefebvre, G., 2015. *Panorama 2014 du marché des Terres Rares*. Orléans, France.
- Canli, M., Ay, Ö., Kalay, M., 1998. Levels of heavy metals (Cd, Pb, Cu, Cr and Ni) in tissue of *Cyprinus carpio*, *Barbus capito* and *Chondrostoma regium* from the Seyhan River, Turkey. *Turkish J. Zool.* 22, 149–158.
- Charuau, A., 1988. *Les pêcheries mixtes de langoustine et merlu du Golfe de Gascogne, modélisation bio-économique et simulation des procédures de gestion (DGXIV/B/1: 2378 - IFREMER 88/1210774/BF)*.
- Cook, P.A., Wheat, P., 2005. *Using Statistics to Understand the Environment*. Routledge. <https://doi.org/10.4324/9780203977286>.
- David, V., 2019. *Statistics in Environmental Sciences*. John Wiley & Sons.
- Dubosq, N., Schmidt, S., Walsh, J.P., Grémare, A., Gillet, H., Lebleu, P., Poirier, D., Perello, M.-C., Lamarque, B., Deflandre, B., 2021. A first assessment of organic carbon burial in the West Gironde Mud Patch (Bay of Biscay). *Cont. Shelf Res.* 221, 104419. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104419>.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 971–991. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90432-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90432-K).
- Evans, C.H., 1983. Interesting and useful biochemical properties of lanthanides. *Trends Biochem. Sci.* 8, 445–449. [https://doi.org/10.1016/0968-0004\(83\)90032-4](https://doi.org/10.1016/0968-0004(83)90032-4).
- Fernandes, D., Bebianno, M.J., Porte, C., 2008. Hepatic levels of metal and metalloids in two commercial fish species of the Northern Iberian shelf. *Sci. Total Environ.* 391, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.057>.
- Figureiredo, C., Grilo, T.F., Lopes, C., Brito, P., Diniz, M., Caetano, M., Rosa, R., Raimundo, J., 2018. Accumulation, elimination and neuro-oxidative damage under lanthanum exposure in glass eels (*Anguilla anguilla*). *Chemosphere* 206, 414–423. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.029>.
- Flik, G., Verbost, P.M., Bonga, S.E.W., 1995. 12 calcium transport processes in fishes. In: *Fish Physiology*. Elsevier, pp. 317–342. [https://doi.org/10.1016/S1546-5098\(08\)60251-4](https://doi.org/10.1016/S1546-5098(08)60251-4).
- Hauser-Davis, R.A., Bordon, I.C., Willmer, I.Q., Lopes, A.P., Moreira, S.C., Saint'Pierre, T.D., Vianna, M., 2023. First metal and metalloid study assessment for the Black Triggerfish *Melichthys niger* (Bloch, 1786): baseline data from a pristine South Atlantic oceanic island. *Mar. Pollut. Bull.* 187, 114593. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114593>.
- James, D., Partridge, P., Pillay, N., 1986. Absence of sexual dimorphism in the common sole, *Solea solea* (L.). *J. Fish Biol.* 29 (4), 429–434.
- Johannesson, K.H., Palmore, C.D., Fackrell, J., Prouty, N.G., Swarzenski, P.W., Chevris, D.A., Telfeyan, K., White, C.D., Burdige, D.J., 2017. Rare earth element behavior during groundwater-seawater mixing along the Kona Coast of Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* 198, 229–258. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.009>.
- Jouanneau, J.M., Weber, O., Latouche, C., Vernet, J.P., Dominik, J., 1989. Erosion, non-deposition and sedimentary processes through a sedimentological and radioisotopic study of surficial deposits from the "Ouest-Gironde vasière" (Bay of Biscay). *Cont. Shelf Res.* 9, 325–342. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(89\)90037-X](https://doi.org/10.1016/0278-4343(89)90037-X).
- Koutsikopoulos, C., Desauany, Y., Dorel, D., Marchand, J., 1989. The Role of Coastal Areas in the Life History of Sole (*Solea solea* L.) in the Bay of Biscay. *Scientia Marina (Barcelona)*.
- Kramer, K.J.M., de Haan, E., Kramer, G.N., van het Groenewoud, H., Quevauviller, Ph., 2001. The Certification of the Contents (Mass Fractions) of Ce, Dy, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Th and U in Mussel Tissue CRM 668. *European Commission*.
- Kulaksız, S., Bau, M., 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.033>.
- Lagarrière, J.P., 1987. Feeding ecology and daily food consumption of common sole, *Solea vulgaris* Quensel, juveniles on the French Atlantic coast. *J. Fish Biol.* 30, 91–104.
- Lamarque, B., Deflandre, B., Galindo Dalto, A., Schmidt, S., Romero-Ramirez, A., Garabetian, F., Dubosq, N., Diaz, M., Grasso, F., Sottolichio, A., Bernard, G., Gillet, H., Cordier, M.-A., Poirier, D., Lebleu, P., Derriennic, H., Danilo, M., Murilo Barboza Tenório, M., Grémare, A., 2021. Spatial distributions of surface sedimentary organics and sediment profile image characteristics in a high-energy temperate marine RiOMar: the west Gironde mud patch. *J. Mar. Sci. Eng.* 9, 242. <https://doi.org/10.3390/jmse9030242>.
- Lawrence, M.G., Kamber, B.S., 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing—revisited. *Mar. Chem.* 100, 147–161. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.11.007>.
- Lawrence, M.G., Greig, A., Collerson, K.D., Kamber, B.S., 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquat. Geochem.* 12, 39–72. <https://doi.org/10.1007/s10498-005-4471-8>.
- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Dutruel, L., Pereto, C., Bossy, C., Gil-Diaz, T., Capdeville, M.-J., Blanc, G., Schäfer, J., 2019. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies. *Sci. Total Environ.* 656, 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.343>.
- Lesueur, P., Tastet, J.P., Weber, O., Sinko, J.A., 1991. *Modele facologique d'un corps sédimentaire pelitique de plate-forme: La vasière Ouest-Gironde (France)*. *Oceanologica Acta, Special issue*.
- Lesueur, P., Tastet, J.P., Weber, O., 2002. Origin and morphosedimentary evolution of fine-grained modern continental shelf deposits: the Gironde mud fields (Bay of Biscay, France). *Sedimentology* 49, 1299–1320. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2002.00498.x>.
- Leys, C., Ley, C., Klein, O., Bernard, P., Licata, L., 2013. Detecting outliers: do not use standard deviation around the mean, use absolute deviation around the median. *J. Exp. Soc. Psychol.* 49, 764–766. <https://doi.org/10.1016/j.jesp.2013.03.013>.
- Li, J.-X., Zhu, Z.-W., Yin, X.-F., Han, B., Zheng, L., Wang, J.-T., Wang, X.-R., 2015. Analysis of contents and distribution patterns of rare earth elements in the surface sediments of the south mid-Atlantic ridge. *Chin. J. Anal. Chem.* 43, 21–26. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(15\)60796-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(15)60796-4).
- Li, J.-X., Zheng, L., Sun, C.-J., Jiang, F.-H., Yin, X.-F., Chen, J.-H., Han, B., Wang, X.-R., 2016. Study on ecological and chemical properties of rare earth elements in tropical marine organisms. *Chin. J. Anal. Chem.* 44, 1539–1546. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(16\)60963-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(16)60963-5).
- Long, K.R., Van Gosen, B.S., Foley, N.K., Cordier, D., 2012. The principal Rare Earth Elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective. In: *Sinding-Larsen, R., Wellmer, F. W. (Eds.), Non-Renewable Resource Issues: Geoscientific and Societal Challenges*. International Year of Planet Earth. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 131–155. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-8679-2-7>.
- Lortholario, M., Zalouk-Vergnoux, A., Couderc, M., Kamari, A., François, Y., Herrenknecht, C., Poirier, L., 2020. Rare earth element bioaccumulation in the yellow and silver European eel (*Anguilla anguilla*): a case study in the Loire estuary (France). *Sci. Total Environ.* 719, 134938. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134938>.
- Lortholario, M., Poirier, L., Kamari, A., Herrenknecht, C., Zalouk-Vergnoux, A., 2021. Rare earth element organotopism in European eel (*Anguilla anguilla*). *Sci. Total Environ.* 766, 142513. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142513>.
- MacMillan, G.A., Chételat, J., Heath, J.P., Mickpegak, R., Amyot, M., 2017. Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian

- Arctic. *Environ Sci Process Impacts* 19, 1336–1345. <https://doi.org/10.1039/C7EM00082K>.
- Martin, B., Richardson, F.S., 1979. Lanthanides as probes for calcium in biological systems. *Q. Rev. Biophys.* 12, 181–209. <https://doi.org/10.1017/s0033583500002754>.
- Mayfield, D.B., Fairbrother, A., 2015. Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues. *Chemosphere* 120, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.010>.
- Neira, P., Romero-Freire, A., Basallote, M.D., Qiu, H., Cobelo-García, A., Cánovas, C.R., 2022. Review of the concentration, bioaccumulation, and effects of lanthanides in marine systems. *Front. Mar. Sci.* 9, 920405 <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.920405>.
- Nørregaard, R.D., Kaarsholm, H., Bach, L., Nowak, B., Geertz-Hansen, O., Søndergaard, J., Sonne, C., 2019. Bioaccumulation of rare earth elements in juvenile arctic char (*Salvelinus alpinus*) under field experimental conditions. *Sci. Total Environ.* 688, 529–535. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.180>.
- Pan, B., Wang, Y., Li, D., Wang, T., Du, L., 2022. Tissue-specific distribution and bioaccumulation pattern of trace metals in fish species from the heavily sediment-laden Yellow River, China. *J. Hazard. Mater.* 425, 128050 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128050>.
- Pannetier, P., Caron, A., Campbell, P.G.C., Pierron, F., Baudrimont, M., Couture, P., 2016. A comparison of metal concentrations in the tissues of yellow American eel (*Anguilla rostrata*) and European eel (*Anguilla anguilla*). *Sci. Total Environ.* 569–570, 1435–1445. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.232>.
- Pereto, C., Coynel, A., Lerat-Hardy, A., Gourves, P. Y., Schäfer, J., Baudrimont, M., 2020. Corbicula fluminea: a sentinel species for urban Rare Earth Element origin. *Sci. Total Environ.* 732, 138552 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138552>.
- Pereto, C., Lerat-Hardy, A., Baudrimont, M., Coynel, A., 2023. European fluxes of medical gadolinium to the ocean: a model based on healthcare databases. *Environ. Int.* 173, 107868 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107868>.
- Piarulli, S., Hansen, B.H., Ciesielski, T., Zocher, A.-L., Malzahn, A., Olsvik, P.A., Sonne, C., Nordtug, T., Jenssen, B.M., Booth, A.M., Farkas, J., 2021. Sources, distribution and effects of rare earth elements in the marine environment: current knowledge and research gaps. *Environ. Pollut.* 291, 118230 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118230>.
- Pourmand, A., Dauphas, N., 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. *Chem. Geol.* 291, 38–54. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.011>.
- Pratas, J., Favas, P.J., Varun, M., D'Souza, R., Paul, M.S., 2017. Distribution of rare earth elements, thorium and uranium in streams and aquatic mosses of Central Portugal. *Environ. Earth Sci.* 76, 1–11.
- Rétif, J., Zalouk-Vergnoux, A., Briant, N., Poirier, L., 2023. From geochemistry to ecotoxicology of rare earth elements in aquatic environments: diversity and uses of normalization reference materials and anomaly calculation methods. *Sci. Total Environ.* 856, 158890 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158890>.
- RStudio Team, 2021. RStudio: Integrated Development Environment for R. RStudio, PBC, Boston, MA. URL: <http://www.rstudio.com/>.
- Santos, A.C.S.S., Souza, L.A., Araujo, T.G., De Rezende, C.E., Hatje, V., 2023. Fate and trophic transfer of rare earth elements in a tropical estuarine food web. *Environ. Sci. Technol.* 57, 2404–2414. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c07726>.
- Serra, R., Carpena, E., Torresani, G., Andreucci, A., Grandini, S., 1993. Concentrations of Zn, Cu, Fe and Cd in *Liza ramada* and *Leuciscus cephalus* [Enlila-Romagna]. *Archivio Veterinario Italiano* (Italy).
- Shahjahan, M., Taslima, K., Rahman, M.S., Al-Emran, M., Alam, S.I., Faggio, C., 2022. Effects of heavy metals on fish physiology – a review. *Chemosphere* 300, 134519. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134519>.
- Souza, I.C., Morozes, M., Azevedo, V.C., Mendes, V.A.S., Duarte, I.D., Rocha, L.D., Matsumoto, S.T., Elliott, M., Baroni, M.V., Wunderlin, D.A., Monferrán, M.V., Fernandes, M.N., 2021. Trophic transfer of emerging metallic contaminants in a neotropical mangrove ecosystem food web. *J. Hazard. Mater.* 408, 124424 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124424>.
- Squadrone, S., Brizio, P., Stella, C., Mantia, M., Battuello, M., Nurra, N., Sartor, R.M., Orusa, R., Robetto, S., Brusa, F., Moggiotti, P., Garrone, A., Abete, M.C., 2019. Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: implications for food safety and human health. *Sci. Total Environ.* 660, 1383–1391. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.112>.
- Squadrone, S., Brizio, P., Stella, C., Mantia, M., Favaro, L., Biancani, B., Gridelli, S., Da Rugna, C., Abete, M.C., 2020. Differential bioaccumulation of trace elements and rare earth elements in the muscle, kidneys, and liver of the invasive Indo-Pacific Lionfish (*Pterois* spp.) from Cuba. *Biol. Trace Elem. Res.* 196, 262–271. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01918-w>.
- Squadrone, S., Biancani, B., Da Rugna, C., Favaro, L., Pederiva, S., Abete, M.C., 2022. Trace and rare earth element bioaccumulation in the spotted dogfish (*Scyliorhinus stellaris*). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 70262–70268. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20886-8>.
- Takvam, M., Wood, C.M., Kryvi, H., Nilsen, T.O., 2021. Ion transporters and osmoregulation in the kidney of teleost fishes as a function of salinity. *Front. Physiol.* 12, 664588 <https://doi.org/10.3389/fphys.2021.664588>.
- Tranchida, G., Oliveri, E., Angelone, M., Bellanca, A., Censi, P., D'Elia, M., Neri, R., Placenti, F., Sprovieri, M., Mazzola, S., 2011. Distribution of rare earth elements in marine sediments from the strait of Sicily (western Mediterranean Sea): evidence of phosphogypsum waste contamination. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.11.003>.
- Uluturhan, E., Kucuksezgin, F., 2007. Heavy metal contaminants in Red Pandora (*Pagellus erythrinus*) tissues from the Eastern Aegean Sea, Turkey. *Water Res.* 41, 1185–1192. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.044>.
- Vitale, F., Worsøe Clausen, L., Ní Chonchúir, G., 2019. Handbook of fish age estimation protocols and validation methods (report). In: ICES Cooperative Research Reports (CRR). <https://doi.org/10.17895/ices.pub.5221>.
- Wang, Z., Yin, L., Xiang, H., Qin, X., Wang, S., 2019. Accumulation patterns and species-specific characteristics of yttrium and rare earth elements (YREEs) in biological matrices from Maluan Bay, China: implications for biomonitoring. *Environ. Res.* 179, 108804 <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108804>.
- Wang, X.-N., Gu, Y.-G., Wang, Z.-H., 2022. Rare earth elements in different trophic level marine wild fish species. *Environ. Pollut.* 292, 118346 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118346>.
- Yang, L., Wang, X., Nie, H., Shao, L., Wang, G., Liu, Y., 2016. Residual levels of rare earth elements in freshwater and marine fish and their health risk assessment from Shandong, China. *Mar. Pollut. Bull.* 107, 393–397. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.034>.
- Yeghicheyan, D., Aubert, D., Bouhnik-Le Coz, M., Chmeleff, J., Delpoux, S., Djouaeva, I., Granier, G., Lacan, F., Piro, J., Rousseau, T., Cloquet, C., Marquet, A., Menniti, C., Pradoux, C., Freyrier, R., Vieira Da Silva-Filho, E., Suchorski, K., 2019. A new interlaboratory characterisation of silicon, rare earth elements and twenty-two other trace element concentrations in the Natural River water certified reference material SLRS -6 (NRC-CNRC). *Geostand. Geoanal. Res.* 43, 475–496. <https://doi.org/10.1111/ggr.12268>.

Annexes 4 – figures supplémentaires de l'étude 3.A

Supplementary Table A. 1: GBCA consumption (number of prescriptions), population (inhabitants) and Gd_{anth} fluxes (kg_{Gd}.yr⁻¹) modeled for France (regions and major watersheds).

	GBCA consumption (number of prescriptions)							Population (inhabitants)					Gd _{anth} Fluxes (kg _{Gd} .yr ⁻¹)									
	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	
Regions																						
Nouvelle Aquitaine ^{1,5}	119,459	132,328	142,969	149,786	158,991	166,683	160,965	5,879,144	5,911,482	5,935,603	5,956,978	5,979,778	5,999,253	6,018,424	110.5	121.5	132.7	145.5	157.8	166.1	159.2	
Occitanie ^{1,2,5}	140,839	153,047	164,734	172,314	179,794	189,546	177,875	5,730,753	5,774,185	5,808,435	5,845,102	5,885,496	5,918,981	5,951,850	131.7	143.7	156.7	168.8	182.5	190.6	179.6	
Ile de France ⁴	267,369	296,924	329,051	347,848	370,306	401,838	393,455	12,027,565	12,082,144	12,117,132	12,174,880	12,213,447	12,252,917	12,291,557	253.5	283.8	315.7	341.5	377.2	410.4	395.8	
Normandie ^{1,5}	61,828	72,637	78,219	80,489	84,908	92,297	89,358	3,335,645	3,339,131	3,335,929	3,330,478	3,327,477	3,320,832	3,313,432	56.0	65.9	70.5	76.8	84.4	90.5	87.6	
Hauts de France ³	185,666	200,780	216,754	224,850	226,895	237,746	232,071	6,006,156	6,009,976	6,006,870	6,003,815	6,004,108	5,995,908	5,987,795	179.7	192.6	209.4	222.5	226.5	237.6	232.5	
Grand Est ^{2,3,4}	121,125	133,984	146,768	153,660	158,528	164,115	155,748	5,554,645	5,559,051	5,555,186	5,549,586	5,550,389	5,543,407	5,536,002	110.6	122.6	132.7	145.0	157.8	164.4	155.9	
Pays de la Loire ⁵	66,063	76,951	85,800	88,808	89,888	90,968	87,023	3,690,833	3,718,512	3,737,632	3,757,600	3,781,423	3,800,348	3,818,421	64.6	74.8	82.5	88.4	91.0	92.6	88.2	
Centre-Val de Loire ^{1,5}	51,091	55,513	61,868	63,319	67,296	71,044	66,885	2,577,435	2,578,592	2,577,866	2,576,252	2,572,853	2,569,510	2,565,726	46.5	50.8	57.0	60.1	67.3	71.3	68.1	
PACA & Corse ²	142,919	158,783	174,424	179,257	188,497	194,777	184,303	5,307,650	5,335,260	5,352,383	5,365,828	5,391,386	5,407,952	5,423,449	137.9	151.6	166.3	175.9	188.5	196.3	185.9	
Auvergne-Rhone Alpes ^{1,2,5}	170,133	193,759	210,083	218,024	226,525	230,955	222,698	7,820,966	7,877,698	7,916,889	7,948,287	7,994,459	8,030,533	8,064,146	144.4	164.1	182.2	201.5	226.0	230.4	219.7	
Bourgogne-Franche Comte ^{2,3,5}	54,732	62,132	71,036	74,688	79,352	82,269	75,322	2,820,623	2,820,940	2,818,338	2,811,423	2,807,807	2,801,577	2,794,517	49.3	56.7	65.0	71.3	77.8	80.0	73.1	
Bretagne	49,217	54,788	62,110	65,616	66,700	69,699	71,219	3,276,543	3,293,850	3,306,529	3,318,904	3,335,414	3,347,004	3,358,524	42.8	47.6	53.7	60.6	65.9	69.2	69.8	
France	1,430,441	1,591,626	1,743,816	1,818,659	1,897,680	1,991,937	1,916,922	64,027,958	64,300,821	64,468,792	64,639,133	64,844,037	64,988,222	65,123,843	1,327.6	1,475.7	1,624.6	1,758.0	1,902.7	1,999.5	1,915.6	
Watersheds																						
Gironde estuary	115,832	130,020	141,914	149,549	157,933	165,662	159,987	5,228,985	5,308,814	5,388,643	5,468,473	5,548,302	5,628,131	5,707,961	104.1	116.6	128.0	143.0	158.3	165.6	159.2	
Rhone estuary	206,041	235,595	264,502	282,519	302,027	320,349	310,776	8,910,615	9,188,339	9,466,063	9,743,787	10,021,511	10,299,235	10,576,959	187.8	214.7	242.7	270.3	301.9	320.1	309.9	
Seine estuary	383,683	426,454	470,833	494,201	518,489	553,651	536,959	16,717,756	16,802,154	16,886,552	16,970,949	17,055,347	17,139,745	17,224,142	359.3	400.8	443.1	479.1	519.9	554.7	536.2	
Rhine-Meuse system	89,068	100,647	112,740	120,682	127,096	134,445	130,332	4,084,541	4,175,881	4,267,221	4,358,562	4,449,902	4,541,242	4,632,583	81.3	92.1	102.0	113.9	126.5	134.7	130.5	
Loire estuary	188,200	187,316	206,782	216,584	228,473	239,230	230,718	8,195,756	8,284,942	8,374,128	8,463,313	8,552,499	8,641,685	8,730,870	147.8	168.7	187.7	206.8	227.6	238.1	228.8	
Total	982,823	1,080,033	1,196,771	1,263,536	1,334,019	1,413,337	1,368,771	43,137,653	43,760,130	44,382,607	45,005,084	45,627,561	46,250,038	46,872,515	880.3	992.8	1,103.5	1,213.1	1,334.3	1,413.1	1,364.6	
Garonne River (LR site)	66,292	74,439	81,277	85,678	90,511	94,971	91,746	2,992,605	3,039,384	3,086,163	3,132,943	3,179,722	3,226,501	3,273,281	59.6	66.8	74.1	81.9	90.7	94.9	91.3	

On the watershed of: ¹ Gironde estuary; ² Rhone estuary; ³ Seine estuary; ⁴ Rhine-Meuse system; ⁵ Loire estuary
Watershed population (italic) : Estimations

Supplementary Table A. 2: Population by country (Total) and by European seaboard (Seaboards) in 2015. Universal Health Coverage (UHC) index and flux of Gd_{anth} (kg_{Gd}·yr⁻¹) for the G_{6m} submodel in 2015. Total number of MRI scans per country and flux of Gd_{anth} for the Gem submodel. Gd_{anth} fluxes obtained by the European model in 2015.

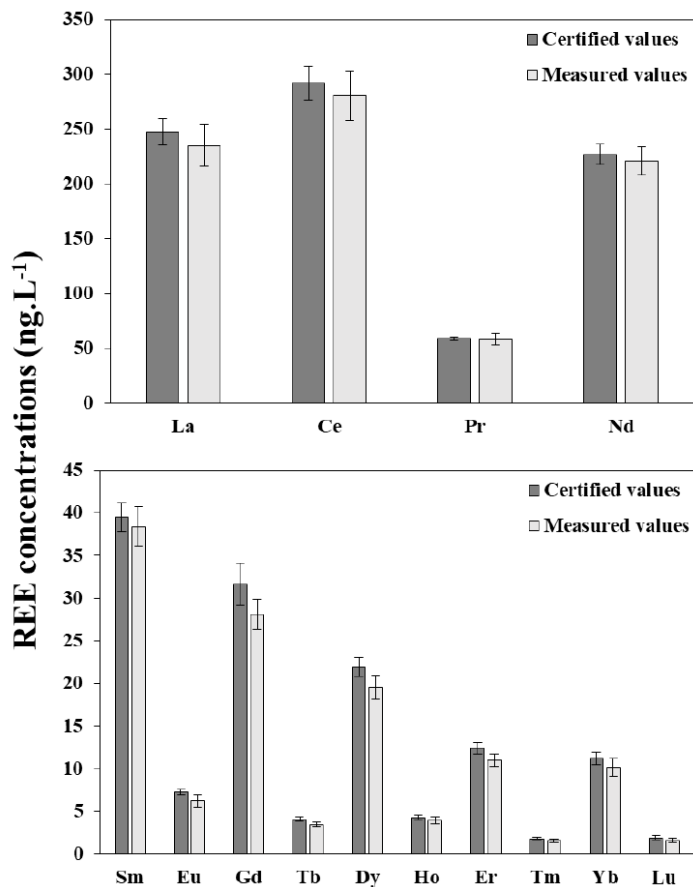
	Population (inhab.)		Submodel : G _{6m}		Submodel : Gem		European Model
	Total	Seaboard	UHC	Gd _{anth} Fluxes (kg _{Gd} ·yr ⁻¹)	MRI scans (Total)	Gd _{anth} Fluxes (kg _{Gd} ·yr ⁻¹)	Gd _{anth} Fluxes (kg _{Gd} ·yr ⁻¹)
Atlantic Ocean							
Germany	80,688,538	67,839,138	82	1,665.9	11,322,130	2,056.6	2,056.6
Austria	8,544,610	413,301	79	9.8	1,014,939	10.6	10.6
Belgium	11,299,186	11,299,186	83	280.9	964,597	208.4	208.4
Czech Republic	10,543,173	6,330,162	74	140.3	505,785	65.6	65.6
Denmark	5,669,093	1,373,594	82	33.7	466,600	24.4	24.4
Spain	46,121,679	22,892,717	81	555.3	3,637,973	390.1	390.1
Finland	5,474,224	26,975	79	0.6	228,506	0.2	0.2
France	64,395,347	48,442,667	78	1,131.6	6,830,649	1,110.2	1,110.2
Guernsey ¹	63,138	63,138	85	1.6			1.6
Isle of Man ¹	87,779	87,779	85	2.2			2.2
Svalbard ²	2,870	2,870	86	0.1			0.1
Faroe Islands ³	48,197	48,197	82	1.2			1.2
Ireland	4,688,439	4,688,439	79	110.9			110.9
Iceland	329,425	329,425	85	8.4	27,094	5.9	5.9
Jersey ¹	100,553	100,553	85	2.6			2.6
Liechtenstein ⁴	37,531	37,531	82	0.9	3,997	0.9	0.9
Luxembourg	567,106	567,106	82	13.9	42,450	9.2	9.2
Norway	5,208,107	5,140,937	86	132.4			132.4
Netherlands	16,924,927	16,924,927	85	430.8	876,864	189.4	189.4
Portugal	10,356,070	10,356,070	81	251.2	376,295 ^a	81.3	81.3
United Kingdom	64,714,995	64,714,995	85	1,647.3	3,666,104 ^a	792.0	792.0
Russia	143,456,965	889,552	71	18.9			18.9
Switzerland	8,298,662	6,380,303	82	156.7	578,652 ^a	96.1	96.1
Atlantic seaboard		268,949,562					5,311
Baltic Sea							
Germany	80,688,538	3,011,671	82	74.0	11,322,130	91.3	91.3
Belarus	9,495,823	3,280,672	74	72.7			72.7
Denmark	5,669,093	4,295,499	82	105.5	466,600	76.4	76.4
Estonia	1,312,590	1,312,590	75	29.5	61,542	13.3	13.3
Finland	5,474,224	5,447,249	79	128.9	228,506	49.1	49.1
Åland Islands ⁵	29,227	29,227	79	0.7			0.7
Latvia	1,970,501	1,970,501	67	39.5	84,176	18.2	18.2
Lithuania	2,878,406	2,878,406	70	60.3	118,463	25.6	25.6
Norway	5,208,107	86,324	86	2.2			2.2
Poland	38,611,798	38,557,323	74	854.5	1,056,804	228.0	228.0
Czech Republic	10,543,173	1,464,731	74	32.5	505,785	15.2	15.2
Russia	143,456,965	9,820,275	71	208.8			208.8
Slovakia	5,426,271	205,966	75	4.6	307,935	2.5	2.5
Sweden	9,779,436	9,779,436	85	248.9			248.9
Ukraine	44,823,751	1,736,243	65	33.8			33.8
Baltic seaboard		83,876,113					1,087
Mediterranean Sea							
Albania	2,896,665	2,896,665	58	50.3			50.3
Andorra ⁶	70,473	70,473	81	1.6			1.6
Bosnia-Herzegovina	3,810,417	497,907	60	8.9			8.9
Bulgaria	7,149,785	2,661,652	64	51.0	45,430	3.7	3.7
Cyprus	1,165,293	1,165,293	75	26.2	5,823	1.3	1.3
Croatia	4,240,314	1,365,339	60	24.5	166,572	11.6	11.6
Spain	46,121,679	20,941,700	81	508.0	3,637,973	356.9	356.9
France	64,395,347	15,854,653	78	370.3	6,830,649	363.3	363.3
Greece	10,954,560	10,954,560	74	242.8	655,000	141.5	141.5
Italy	59,799,759	59,783,893	81	1,450.2	4,734,548	1,022.6	1,022.6
Kosovo ⁷	1,895,456	971,954	65	18.9			18.9
Northern Macedonia	2,078,452	2,078,452	70	43.6	19,945	4.3	4.3
Malta	418,674	418,674	81	10.2	22,166	4.8	4.8
Monaco ⁸	37,730	37,730	78	0.9			0.9
Montenegro	625,783	465,618	67	9.3			9.3
San Marino ⁸	31,781	31,781	81	0.8			0.8
Serbia	6,955,550	12,451	65	0.2	96,737	0.04	0.04
Slovenia	2,067,535	265,479	79	6.3	87,414	2.4	2.4
Switzerland	8,298,662	1,888,158	82	46.4	578,652 ^a	28.4	28.4
Turkey	78,665,813	38,953,384	71	828.3			828.3
Vatican ⁸	800	800	81	0.02			0.02
Mediterranean seaboard		161,316,616					2,860
Black Sea							
Germany	80,688,538	9,830,744	82	241.4	11,322,130	298.0	298.0
Austria	8,544,610	8,131,309	79	192.4	1,014,939	208.7	208.7
Belarus	9,495,823	6,215,151	74	137.7			137.7
Bosnia-Herzegovina	3,810,417	3,312,510	60	59.5			59.5
Bulgaria	7,149,785	4,488,133	64	86.0	45,430	6.2	6.2
Croatia	4,240,314	2,855,839	60	51.3	166,572	24.2	24.2
Georgia	3,999,815	1,596,643	66	31.6			31.6
Hungary	9,855,040	9,855,040	73	215.4	371,306	80.2	80.2
Kosovo ⁷	1,895,456	923,502	65	18.0			18.0
Moldova	4,068,900	4,068,900	68	82.9			82.9
Montenegro	625,783	160,165	67	3.2			3.2
Poland	38,611,798	42,077	74	0.9	1,056,804	0.2	0.2
Czech Republic	10,543,173	2,748,280	74	60.9	505,785	28.5	28.5
Romania	19,511,337	19,511,337	73	426.5	202,429	43.7	43.7
Russia	143,456,965	22,598,454	71	480.5			480.5
Serbia	6,955,550	6,943,099	65	135.2	96,737	20.9	20.9
Slovakia	5,426,271	5,220,305	75	117.3	307,935	64.0	64.0
Slovenia	2,067,535	1,802,056	79	42.6	87,414	16.5	16.5
Switzerland	8,298,662	30,201	82	0.7	578,652 ^a	0.5	0.5
Turkey	78,665,813	25,634,368	71	545.1			545.1
Ukraine	44,823,751	43,087,508	65	838.7			838.7
Black sea seaboard		179,055,621					2,989

UHC of: ¹ United Kingdom; ² Norway; ³ Denmark; ⁴ Switzerland; ⁵ Finland; ⁶ France; ⁷ Serbia; ⁸ Italy
^a MRI scans for hospitals only

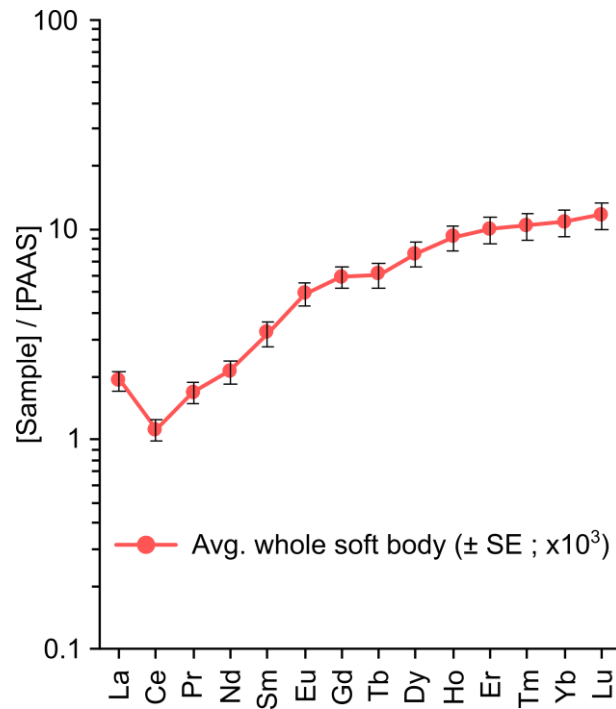
Annexes 5 – figures supplémentaires de l'étude 3.B

Supplementary data: Recovery efficiency (% \pm RSD) for REEs concentrations of certified reference material SLRS-6 (n = 72). Detection limit for REEs analyzed in inorganic and biological samples (n = 27; mean). Histograms of certified and measured concentrations for the certified reference material SLRS-6 (n = 72; mean \pm SD).

	Recovery (%) \pm RSD	Detection Limit (ng.L ⁻¹)
La	94.8 \pm 8.09	0.54
Ce	96.2 \pm 8.01	1.23
Pr	99.2 \pm 8.46	0.19
Nd	97.4 \pm 5.75	0.60
Sm	97.2 \pm 6.02	0.17
Eu	85.8 \pm 11.4	0.07
Gd	88.9 \pm 6.12	0.22
Tb	85.0 \pm 7.23	0.05
Dy	89.0 \pm 7.13	0.11
Ho	91.4 \pm 9.92	0.09
Er	88.7 \pm 6.91	0.08
Tm	87.2 \pm 10.9	0.10
Yb	91.1 \pm 10.2	0.28
Lu	83.2 \pm 17.6	0.10



Annexes 6 – figures supplémentaires de l'étude 3.C



Supplementary Figure 1: REE PAAS-normalized pattern (PAAS data from Pourmand et al., 2012) for the average whole soft body ($\times 10^3$; \pm SE) of contaminated individuals (C₁; n = 18).

Supplementary Table 1: Quality control of acid digestions and REE analyses. Average concentrations (\pm SD) of measured and certified REEs for BCR-668 (n = 19; Kramer et al., 2002; revised in 2013) and SLRS-6 (n = 12; Yeghicheyan et al., 2019) and associated average recoveries (\pm SD; %). Average detection limits (\pm SD) obtained during REE analyses (n = 6).

	BCR-668 (ng.g ⁻¹ _{DW})			SLRS-6 (ng.L ⁻¹)			Detection limits (ng.L ⁻¹)
	measured	certified	recovery (%)	measured	certified	recovery (%)	
La	71 ± 3	80 ± 6	89 ± 3	229.6 ± 7.2	248.3 ± 12.1	92 ± 3	0.29 ± 0.16
Ce	75 ± 3	89 ± 7	84 ± 4	274.9 ± 6.2	292.7 ± 15.1	94 ± 2	0.3 ± 0.11
Pr	11.1 ± 0.5	12.3 ± 1.1	90 ± 4	57.1 ± 0.9	59.1 ± 1.9	97 ± 2	0.28 ± 0.17
Nd	50 ± 2	54 ± 4	93 ± 3	222.7 ± 5.8	227.8 ± 9.4	98 ± 3	0.29 ± 0.15
Sm	11.4 ± 0.7	11.2 ± 0.8	102 ± 6	39.2 ± 1.3	39.5 ± 1.7	99 ± 3	0.10 ± 0.03
Eu	2.49 ± 0.27	2.79 ± 0.16	89 ± 10	6.79 ± 0.47	7.26 ± 0.35	94 ± 7	0.06 ± 0.04
Gd	13 ± 0.6	13 ± 0.6	96 ± 4	29.7 ± 1.1	31.6 ± 2.5	94 ± 4	0.10 ± 0.02
Tb	1.49 ± 0.07	1.62 ± 0.12	92 ± 5	3.61 ± 0.14	4.07 ± 0.27	89 ± 3	0.06 ± 0.03
Dy	8.4 ± 0.4	8.9 ± 0.6	94 ± 5	20.6 ± 0.7	21.9 ± 1.1	94 ± 3	0.08 ± 0.03
Ho	1.7 ± 0.1	1.8 ± 0.6	93 ± 5	4.1 ± 0.1	4.3 ± 0.3	96 ± 3	0.06 ± 0.03
Er	4.1 ± 0.3	4.5 ± 0.5	91 ± 6	11.5 ± 0.4	12.4 ± 0.7	93 ± 3	0.07 ± 0.03
Tm	0.46 ± 0.03	0.48 ± 0.08	96 ± 6	1.6 ± 0.08	1.79 ± 0.18	89 ± 4	0.05 ± 0.03
Yb	2.4 ± 0.3	2.8 ± 0.5	87 ± 9	10.7 ± 0.5	11.2 ± 0.7	95 ± 4	0.23 ± 0.12
Lu	0.376 ± 0.03	0.389 ± 0.024	97 ± 8	1.73 ± 0.04	1.91 ± 0.23	90 ± 2	0.06 ± 0.04

Indicative certification value in italics

Supplementary Table 2: Parameters of linear regression equations (a, b, R²) and power functions (a, b, r²) for uptake and elimination kinetics. Biodynamic parameters determined from the regression equations (k_u , k_{us} , k_{ul} , k_e , k_{es} , k_{el} , $t_{1/2}$).

	Tissues	Equation parameters				Biodynamic parameters			
		Type	a	b	Determ. Coeff.	k_u	k_{us}	k_{ul}	$t_{1/2}$
Uptake kinetics	Gills	Power	3.286	0.220	0.99	-	3.29	0.16 ± 0.12	-
	Digestive gland	Power	1.826	0.748	0.96	-	1.83	0.80 ± 0.16	-
	Mantle	Linear	0.254	-	0.94	0.25	-	-	-
	Muscle	Power	0.815	0.276	0.96	-	0.82	0.05 ± 0.04	-
	Remaining tissues	Linear	0.377	-	0.90	0.38	-	-	-
	Whole soft body	Power	1.298	0.506	0.95	-	1.30	0.24 ± 0.10	-
Elimination kinetics	Tissues	Type	a	b	Determ. Coeff.	k_e	k_{es}	k_{el}	$t_{1/2}$
	Gills	Power	6011	-2.218	0.98	-	0.69	0.31 ± 0.14	7
	Digestive gland	Power	211226	-3.073	1.00	-	2.43	0.93 ± 0.53	5
	Mantle	Linear	-0.183	9.204	1.00	0.18	-	-	15
	Muscle	Power	119	-1.342	1.00	-	0.12	0.07 ± 0.02	14
	Remaining tissues	Power	272	-1.187	0.87	-	0.39	0.23 ± 0.07	15
	Whole soft body	Linear	-0.256	11.721	1.00	0.26	-	-	12

Power type equation : $[Gd_{anth}] = a \times time^b$

Linear type equation for uptake : $[Gd_{anth}] = a \times time$; for elimination : $[Gd_{anth}] = a \times time + b$

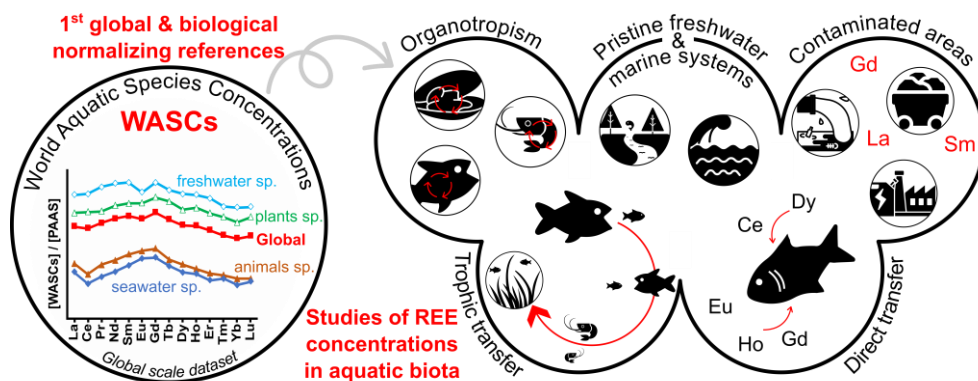
Annexes 7 – A global-scale biological reference for normalizing REE concentrations in aquatic organisms

Pereto, C., Baudrimont, M., Coynel, A., *en préparation*. A global-scale biological reference for normalizing REE concentrations in aquatic organisms

Highlights

- First data set of biological normalizing references for aquatic species
- Robust linear regressions for modeling specific and global normalizing references
- Four specific normalizing references for studying REE concentrations in biota
- A global biological normalizing reference (WASC) for inter-comparisons
- Mean WASC-normalized REE concentrations as a new tool for bioaccumulation studies

Graphical abstract



Abstract

Over the past two decades, the increasing production and consumption of Rare Earth Elements (REEs) for modern technologies has led to their growing occurrence in the aquatic environment. The analysis of REE patterns, i.e. normalized-REE concentrations using a geochemical material (e.g. Post-Archean Australian Shale; PAAS) can be useful tools to investigate the REE bioaccumulation in aquatic organisms. However, geochemical material limits the interpretation of biological normalized-patterns and no biological normalizing reference currently exists.

Using a database of $\approx 12,000$ REE concentrations in aquatic organisms, this study aims at determining the first global-scale biological normalizing reference for studying the REE concentrations in aquatic biota. These biological normalizing references were defined by modeling, using robust linear regressions between a predictor REE (i.e. gadolinium) and the other 13 REEs. Five biological normalizing references were defined and referenced as WASCs (World Aquatic Species Concentrations): i) a global normalizing reference, allowing for large-scale inter-comparison studies (WASC); and ii) four specific biological normalizing references, representing freshwater species (WASC_{FS}), marine species (WASC_{MS}), aquatic plants (WASC_P), and aquatic animals (WASC_A), enabling a detailed characterization of REE normalized patterns. These five biological normalizing references show varying degrees of enrichment in medium REEs.

The characteristics (i.e. anomalies, enrichments, and depletions), advantages, and limitations associated with these first biological normalizing references were discussed by comparing them to a commonly used geochemical material (i.e. PAAS). In addition to obtain smooth and consistent normalized-patterns, the WASCs allow for a direct and straightforward comparison of concentrations with natural levels of REE concentrations. Calculating the average of WASCs-normalized concentrations ($\overline{REE_N}$) enables the direct and simple assessment of the concentration levels of a sample relative to a biological reference. Finally, special attention was given to the prospects associated with the future development of biological normalizing references.

Keywords: Rare Earth Elements; WASC; robust linear regressions; ecosystems; kingdoms; PAAS

1. Introduction

Rare Earth Elements (REEs), including the lanthanide series (lanthanum to lutetium) are characterized by a +3 oxidation state and similar electron configurations. These elements occur in groups and have similar physicochemical properties and behaviors in environmental systems (Balaram, 2019). Due to these properties, strong positive correlations are commonly observed among the concentrations of the 14 REEs within the same sample, matrix (e.g. water, soil, sediment), or study site (e.g. Amyot et al., 2017; Brito et al., 2018).

The natural abundance of REEs exhibits an Oddo-Harkins effect (i.e. saw-tooth abundance pattern; Arienzo et al., 2022), resulting in abundance differences between REEs with even and odd atomic numbers and with low and high atomic numbers. To study the behavior of REEs, it is necessary to normalize the REE concentrations in samples using a normalizing material to correct the Oddo-Harkins effect. Among these normalizing material, Post-Archean Australian Shale (PAAS; McLennan, 1989; Nance and Taylor, 1976; Pourmand et al., 2012) is the most commonly used by the scientific community (Rétif et al., 2023). It can be considered a global geochemical normalizing material as it represents the average composition of the upper continental crust and allows for simple inter-comparison of studies on a global scale (Rétif et al., 2023). There are currently many other geochemical materials available, some of which are more specific and suitable to the studied matrix, such as World River Average Silts (WRAS; Bayon et al., 2015), World River Average Clays (WRAC; Bayon et al., 2015), or Mid-Ocean Ridge Basalt (MORB; Sun and McDonough, 1989; Taylor and McLennan, 2003). These specific geochemical materials enable a better interpretation of REE behavior but their use can limit the large scale inter-comparisons.

Normalizing REE concentrations allows the interpretation of their behavior in the environment with the identification of positive or negative deviations (i.e. anomalies), highlighting the specific behavior of a REE in response to environmental processes. Various calculation methods (e.g. interpolation, extrapolation, logarithmic regression) and equations can be employed to quantify the REE anomalies (e.g. Alibo and Nozaki, 1999; Kulaksız and Bau, 2013; Lawrence et al., 2006; Rétif et al., 2023). REEs are commonly subdivided into three groups based on their atomic masses: i) Light REEs (LREEs; La to Nd), ii) Medium REEs (MREEs; Sm to Gd), and iii) Heavy REEs (HREEs; Tb to Lu). The deviation of one of these three groups from the others can be quantified through calculations such as REE ratios (Bosco-Santos et al., 2017; Santos et al., 2023), providing information about REE fractionation and sample-specific characteristics.

With the development of modern technologies (e.g. low-carbon energy, electronics, medicine), the exploitation of REEs has significantly increased over the past two decades (Balaram, 2019), leading to their release into aquatic environments (e.g. Kulaksız and Bau, 2013; Lerat-Hardy et al., 2021; Pereto et al., 2023). In addition to direct contamination from REE mining activities (e.g. Liang et al., 2014; Liu et al.,

2019), three major sources of contaminations are typically observed in the environment: i) gadolinium-based contrast agents used in medical imaging (e.g. Bau and Dulski, 1996; Hatje et al., 2016; Lerat-Hardy et al., 2019), ii) industrial discharges (La; Sm) from catalyst production for oil refining (e.g. Klaver et al., 2014; Kulaksız and Bau, 2013, 2011; Olmez et al., 1991), and iii) industrial plume of phosphate ore mining and processing (e.g. Bosco-Santos et al., 2018, 2017; Brito et al., 2018; Tranchida et al., 2011). By calculating anomalies or REE ratios, it is possible to dissociate and accurately quantify the natural and anthropogenic contributions of REEs in the studied matrices.

Due to the marked increase in REE emissions into the environment, studies have focused on the REE concentrations in aquatic organisms (e.g. Blinova et al., 2020; Piarulli et al., 2021, and references therein). By using REE patterns normalized by geochemical materials, previous studies highlighted the presence of natural (e.g. Dang et al., 2023; Leonard et al., 2019; Wang et al., 2019) or anthropogenic (e.g. Akagi and Edanami, 2017; Bonnail et al., 2017; Merschel and Bau, 2015; Pereto et al., 2020) anomalies in aquatic organisms. However, the use of a geochemical material for studying REEs in biota limits the interpretation of the obtained patterns. Indeed, the observation of REE fractionations (i.e. natural anomalies, enrichments, or depletions of REE groups) reflects the combined geochemical and biological processes that have occurred between the geological matrix (i.e. the geochemical normalizing material) and the studied organism, including: i) chemical weathering and mechanical erosion processes; ii) biotic or abiotic processes that modify the reactivity of REEs; iii) differences in REEs bioavailability related to transfer pathways. It thus becomes challenging to interpret the observed fractionations in biological samples as specific to the bioavailability of REEs. The use of a biological normalizing reference appears as an appropriate method to understand and interpret the REE fractionations. However, no biological normalizing reference is currently available (Rétif et al., 2023). Thus, the main objective of this study is to define the first biological normalizing references that is applicable to uncontaminated and contaminated individuals.

Although there are still significant knowledge gaps regarding the bioavailability of REEs and their concentrations in aquatic organisms (e.g. Neira et al., 2022; Piarulli et al., 2021), certain findings should be considered in defining biological normalizing references. Studies have demonstrated large ranges of REE concentrations between freshwater and marine organisms (e.g. Dang et al., 2023; MacMillan et al., 2017; Yang et al., 2016) and several orders of magnitude between trophic levels (e.g. Amyot et al., 2017; MacMillan et al., 2017; Santos et al., 2023) or habitats (e.g. Amyot et al., 2017; Mayfield and Fairbrother, 2015; Wang et al., 2019). Similar to abiotic compartments, strong positive correlations have been observed among the concentration values of the 14 REEs within aquatic ecosystems (e.g. Amyot et al., 2017; MacMillan et al., 2017; Wang et al., 2019). However, the equations associated with these correlations appear to differ depending on the group of organisms (plants, invertebrates, vertebrates; MacMillan et al., 2017). These differences are also present at other integration levels (e.g. kingdoms,

phyla, species, organs). Therefore, a biological normalizing reference should be representative and adapted for the overall natural REE concentration levels on a global-scale and at various integration levels. As observed for geochemical materials specific to certain matrices (e.g. WRAS, WRAC, MORB), it seems pertinent to focus on specific biological normalizing references that accurately represents the studied organisms in terms of concentrations and fractionations.

In this context, this study is based on a bibliographic compilation of REE concentration data in aquatic organisms (Pereto et al., 2024a). The originality of this study lies in determining the first global biological normalizing reference and exploring potential specific biological normalizing references (e.g. kingdom, phylum, habitat), while mitigating inherent imbalances in the used database as much as possible. The objectives are to: i) propose a reliable method for evaluating concentrations representative of global and specific concentrations in biota; ii) determine the general fractionations of these biological normalizing references that are representative of aquatic organisms; and iii) assess the applicability and relevance of these biological normalizing references based on the shape of the produced patterns and their characteristics in the case of uncontaminated and REE-contaminated organisms.

2. Materials and methods

2.1. Database structure

The used database (Pereto et al., 2024a) encompasses 102 articles for a total of 19,534 REE concentration data in aquatic environments (i.e. waters, sediments, organisms). The REE concentrations for aquatic organisms ($n=15,710$; $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) are categorized based on several criteria (e.g. bibliographic reference, species name and phylum, habitat, geographic location). It is important to note that this database is overrepresented by marine organisms (80% of the database), both in terms of plants (62% of plants) and animals (86% of animals). Moreover, 43% of the entire database is represented by mollusks from freshwater and marine ecosystems.

A selection was made from this database to define the global and specific biological normalizing references. Only concentration data in organisms uncontaminated by REEs were retained ($n=11,871$). The study by Cowgill (1973), included in the uncontaminated dataset, was excluded due to extremely high values for Ce, Sm, and Yb compared to the other REE concentrations ([Supplementary Figure A.1](#)). Finally, this study is based on a total of 11,439 concentration data in uncontaminated aquatic organisms and includes all concentration data, regardless of the analyzed organ, species phylum, geographic origin, habitat, or trophic position.

A correlation matrix ([Supplementary Table A.1](#)) was calculated based on this complete database ($n=11,439$) using the Pearson correlation method (R package: *PerformanceAnalytics*; function: *chart.Correlation*) between the concentration data of the 14 REEs.

2.2. Robust linear regressions for assessing biological normalizing references

The selected database was divided into four datasets including freshwater species (n=1,676), marine species (n=9,763), plant kingdom (n=1,982), and animal kingdom (n=9,457). The mean (\pm SE; Standard Error) and median (\pm MAD; Median Absolute Deviation) REE concentrations were calculated for these datasets ([Supplementary Table A.2](#)). Each mean and median concentrations were then normalized to PAAS (data from Pourmand et al., 2012) to assess whether the resulting REE-patterns were free from the Oddo-Harkins effect and potentially usable as biological normalizing references. However, this approach was abandoned because the respective patterns were highly interfered (i.e. saw-tooth patterns; [Supplementary Figure A.2](#)), mainly due to the presence of outliers.

Robust linear regressions (R package: *robustbase*, function: *lmrob*, method *SMDS*, settings *KS2014*) were performed to mitigate the influence of non-normal distribution of observations. This method reduces the impact of outliers on regression by assigning them lower weights calculated through iterative procedures (Koller and Stahel, 2011). The data were log₁₀-transformed to minimize the influence of outliers on the regression models. One REE was selected as the predictor to estimate the mean concentrations of the other 13 REEs using robust linear regressions. Based on the correlation matrix ([Supplementary Table A.1](#)), a mean correlation coefficient (r mean) was calculated for each REE. Gadolinium was selected as the predictor because of the highest r mean (0.98) and robust linear regression models were performed between Gd and the other elements for each dataset. These four datasets were defined to retain a large number of data, enabling the application of regression models. The resulting robust linear regression models allow the definition of the following linear equations for each REE (Equation 1; [Table 1](#)):

$$\log_{10}([REE]) = a_{REE} \times \log_{10}([Gd_m]) + b_{REE} \quad (\text{Equation 1})$$

With [REE] represents the predicted mean concentration in REE, a_{REE} the slope of the linear regression, b_{REE} the intercept, and [Gd_m] the mean concentration of Gd for each of the four datasets: 967 ng.g⁻¹ for freshwater species, 254 ng.g⁻¹ for marine species, 744 ng.g⁻¹ for aquatic plants, and 297 ng.g⁻¹ for aquatic animals ([Table 1](#)). The adjusted coefficient of determination (R² adj.), the number of observations (n obs.), and the number of outliers (n outliers) were also obtained ([Table 1](#)). Homoscedasticity on the residual variance was visually checked and determined satisfactory using residuals vs. fitted values biplots. All analyses were performed using R (RStudio; RStudio Team, 2021) with the mentioned packages.

Table 1: Parameters of robust linear regressions between Gd concentrations (Gd_m) and the 13 other REEs: slope (a_{REE}), intercept (b_{REE}), adjusted R^2 , number of observations, number of outliers (see section 2.3). Mean Gd concentrations (Gd_m) for each of the four datasets ($WASC_{FS}$; $WASC_{MS}$; $WASC_P$; $WASC_A$). Predicted REE concentrations ($ng.g^{-1}$) for the specific normalizing references ($WASC_{FS}$; $WASC_{MS}$; $WASC_P$; $WASC_A$) and the global normalizing reference WASC (mean of predicted concentrations from the four specific normalizing references).

WASCs		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd_m ¹	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
WASC_{FS} (Freshwater species)	slope a_{REE} ¹	0.994	1.035	1.035	1.041	1.023	0.898	/	1.003	1.030	1.027	1.021	1.010	1.030	1.021
	intercept b_{REE} ¹	0.790	0.974	0.088	0.662	-0.009	-0.465	/	-0.898	-0.232	-0.933	-0.478	-1.343	-0.583	-1.389
	R^2 adj.	0.993	0.992	0.996	0.997	0.999	0.983	/	0.998	0.997	0.996	0.997	0.997	0.996	0.996
	n obs. (n outliers) ²	111 (5)	111 (1)	110 (2)	107 (5)	107 (5)	106 (0)	/	94 (5)	108 (3)	102 (0)	106 (2)	80 (4)	97 (2)	87 (1)
	Predicted [REEs]¹	5730	11549	1503	5865	1105	164	967	125	695	136	372	47	310	46
WASC_{MS} (Marine species)	slope a_{REE} ¹	0.954	1.008	1.014	1.016	1.010	0.981	/	1.019	1.016	1.024	1.038	0.944	0.941	0.930
	intercept b_{REE} ¹	0.866	0.940	0.042	0.642	-0.029	-0.658	/	-0.944	-0.207	-0.945	-0.559	-1.155	-0.373	-1.157
	R^2 adj.	0.934	0.919	0.972	0.975	0.985	0.980	/	0.985	0.978	0.949	0.926	0.939	0.936	0.901
	n obs. (n outliers) ²	669 (0)	670 (0)	648 (1)	655 (1)	652 (4)	608 (2)	/	611 (12)	665 (0)	632 (0)	656 (0)	416 (0)	477 (0)	426 (0)
	Predicted [REEs]¹	1446	2324	303	1219	251	50	254	32	172	33	86	13	78	12
WASC_P (aquatic Plants)	slope a_{REE} ¹	1.043	1.033	1.057	1.055	1.030	0.943	/	0.984	0.981	0.972	0.973	0.952	0.987	0.956
	intercept b_{REE} ¹	0.623	0.956	-0.047	0.570	-0.076	-0.580	/	-0.819	-0.098	-0.762	-0.340	-1.140	-0.458	-1.165
	R^2 adj.	0.985	0.975	0.991	0.994	0.997	0.982	/	0.990	0.995	0.980	0.988	0.955	0.980	0.943
	n obs. (n outliers) ²	108 (1)	109 (1)	105 (4)	103 (6)	103 (6)	104 (3)	/	102 (2)	106 (3)	104 (2)	106 (0)	102 (2)	104 (3)	105 (0)
	Predicted [REEs]¹	4161	8346	975	3970	761	135	744	102	525	107	285	39	237	38
WASC_A (aquatic Animals)	slope a_{REE} ¹	0.951	1.013	1.020	1.022	1.016	0.974	/	1.013	1.015	1.016	1.033	0.937	0.943	0.926
	intercept b_{REE} ¹	0.874	0.934	0.049	0.646	-0.027	-0.649	/	-0.947	-0.214	-0.954	-0.567	-1.176	-0.393	-1.188
	R^2 adj.	0.935	0.927	0.971	0.975	0.985	0.978	/	0.987	0.978	0.952	0.928	0.948	0.940	0.913
	n obs. (n outliers) ²	676 (0)	673 (0)	652 (0)	659 (0)	657 (2)	608 (1)	/	607 (11)	666 (1)	628 (0)	658 (0)	396 (0)	469 (0)	409 (0)
	Predicted [REEs]¹	1683	2747	374	1490	306	57	297	36	198	36	97	14	87	13
WASC	Predicted [REEs]³	3255	6241	789	3136	606	102	566	74	397	78	210	28	178	27

¹ $\log_{10}(\text{Predicted [REEs]}) = a_{REE} \times \log_{10}([Gd_m]) + b_{REE}$

² number of observations used for robust linear model (n obs) and number of outliers considered in robust linear model (n outliers)

³ mean of $WASC_{FS}$, $WASC_{MS}$, $WASC_P$ and $WASC_A$ ($ng.g^{-1}$)

2.3. Characterization of biological normalizing references

The linear equations were used to predict the mean REE concentrations, representative of each group of aquatic organisms (Table 1). These predicted concentrations were then selected to define the REE concentrations of four specific biological normalizing references (World Aquatic Species Concentrations; WASCs), representing freshwater species (WASC_{FS}), marine species (WASC_{MS}), aquatic plants (WASC_P), and aquatic animals (WASC_A). The mean predicted concentrations were calculated across the four datasets to define a global biological normalizing reference (WASC; Table 1). This approach allows overcoming the inherent limitations of the used database by assigning equal weight to each of the four subsets of aquatic species.

The suitability of these five datasets (i.e. WASC, WASC_{FS}, WASC_{MS}, WASC_P, WASC_A) as biological normalizing references relies on obtaining smooth and consistent REE patterns during their application. Therefore, the normalized patterns of the five WASCs should be smooth (i.e. without saw-tooth patterns), potentially exhibiting slight fractionations. The REE concentrations of the five WASCs were normalized to PAAS and were characterized by calculating three anomalies and two REE ratios on the PAAS-normalized REE concentrations (REE_N). The REE anomalies were calculated for three REEs that naturally exhibit anomalies in aquatic environments: i) La (La/La*; Equation 2; Lawrence et al., 2006), ii) Ce (Ce/Ce*; Equation 3; Lawrence et al., 2006), and iii) Eu (Eu/Eu*; Equation 4; Alibo and Nozaki, 1999). The calculation methods for La and Ce anomalies were chosen for their respective independence in Ce and La.

$$La_N/La_N^* = La_N/(Pr_N + 2 \times (Pr_N - Nd_N)) \quad (\text{Equation 2})$$

$$Ce_N/Ce_N^* = Ce_N/(Pr_N + (Pr_N - Nd_N)) \quad (\text{Equation 3})$$

$$Eu_N/Eu_N^* = Eu_N/(0.5 \times Sm_N + 0.5 \times Gd_N) \quad (\text{Equation 4})$$

The REE ratio Pr_N/Yb_N, representing the LREE/HREE ratio, provides an overview of the general shape of the REE patterns. The R_{MREE} ratio was calculated to determine the enrichment or depletion of MREEs in the pattern (Equation 5). This ratio, adapted from the ratios proposed by Noack et al. (2014) and Duvert et al. (2015), is calculated as the ratio between the mean MREE concentrations (i.e. Sm, Eu, Gd) and the mean LREE (i.e. La to Nd) and HREE (i.e. Tb to Lu) concentrations.

$$R_{MREE} = \text{mean}(MREE_N)/\text{mean}(LREE_N, HREE_N) \quad (\text{Equation 5})$$

Finally, the average of the normalized concentrations ($\overline{REE_N}$) was calculated across the five WASCs to determine the mean factor separating the concentrations of the biological matrices from those of the PAAS.

2.4. Applicability of biological normalizing references

Using independent datasets, two cross-validation approaches were conducted to assess the relevance and applicability of the WASCs across species belonging to different kingdoms, phyla, and habitats, in both REE-contaminated and uncontaminated environments.

Firstly, the WASC, WASC_P, and WASC_A were applied to the data on natural REE concentrations obtained by Santos et al. (2023) from several organs of estuarine species belonging to the plant (2 samples) and animal (2 samples) kingdoms. Secondly, the WASC, WASC_{FS}, and WASC_{MS} were applied to REE concentrations from four studies reporting REE contaminations in aquatic organisms. One sample per study was selected to represent different organs of marine and freshwater species. Two studies (Barrat et al., 2022; Le Goff et al., 2019) highlighted Gd contamination in shells and soft tissues of marine mollusks. One study (Merschel and Bau, 2015) demonstrated the presence of La and Sm contaminations in the shell of a freshwater mollusk. Another study (Gaudry et al., 2007) showed REE contamination in a marine macroalgae from industrial plumes of phosphate industry. Details regarding the selected samples are summarized in [Supplementary Table A.3](#).

The relevance and applicability of the five WASCs were evaluated by comparing them to the PAAS-normalized patterns obtained on these samples. All produced patterns were characterized using the three anomaly calculations and the two REE ratios. Samarium (Sm/Sm*; Alibo and Nozaki, 1999) anomalies were calculated for the samples from Merschel and Bau (2015) and Gd anomalies (Gd/Gd*; Alibo and Nozaki, 1999) for the samples from Le Goff et al. (2019) and Barrat et al. (2022). The R_{MREE} ratio was not calculated for patterns exhibiting anthropogenic anomalies in Sm and Gd, nor for patterns derived from the data of Gaudry et al. (2007) due to the absence of Gd concentrations.

Finally, the average of the normalized concentrations ($\overline{REE_N}$) was calculated for all samples from these two approaches to determine the mean factor separating the sample concentrations from those of the employed normalizing references (i.e., WASC, WASC_{FS}, WASC_{MS}, WASC_P, WASC_A, PAAS).

3. Results and discussion

3.1. Robust Linear Regression Models: An Appropriate Approach?

As observed in other studies (Amyot et al., 2017; MacMillan et al., 2017; Wang et al., 2019), the correlation matrix ([Supplementary Table A.1](#)) shows strong positive and significant correlations ($0.73 \leq r \leq 1.0$; $p\text{-value} < 0.001$) among the natural REE concentrations on a global scale, regardless of the organism's habitat, kingdom, phylum, or geographic origin.

At the scale of regional ecosystems, MacMillan et al. (2017) observed different correlations among plants, invertebrates, and vertebrates, considering all organs and including terrestrial, freshwater, and marine species. This finding emphasizes the importance of considering the relative abundance differences among REEs when assessing representative biological normalizing references. Robust linear models applied to the four datasets highlight strong positive and significant correlations ($0.90 \leq r^2 \text{ adj.} \leq 0.99$; $p\text{-value} < 0.05$) between Gd concentrations and those of other REEs ([Table 1](#)). Slight differences in correlations can be observed through the slopes of the regressions ([Table 1](#)) depending on whether freshwater or marine species are considered, or whether animal or plant species are considered. These differences are illustrated in [Supplementary Figure A.3](#), using the correlation between Gd and La as an example. These observations support the findings of MacMillan et al. (2017) and highlight different relative abundances among REEs depending on the organism group.

This modeling approach using robust linear regressions appears relevant for evaluating the REE concentrations in large sets of aquatic organisms characterized by wide concentration ranges. Accordingly, the modeled REE concentrations were used to define four specific normalizing references (i.e. $WASC_{FS}$, $WASC_{MS}$, $WASC_P$, $WASC_A$) and a global biological reference (i.e. $WASC$). These five $WASC$ s were then examined to determine their characteristics (e.g. concentrations, normalized-patterns, fractionations) and their relevance as biological normalizing references.

3.2. Characteristics of biological normalizing references

The sum of REE concentrations ($\sum REEs$) in the 5 $WASC$ s show significant variations, with 28,611 ng.g^{-1} ($WASC_{FS}$), 6,274 ng.g^{-1} ($WASC_{MS}$), 20,426 ng.g^{-1} ($WASC_P$), 7,436 ng.g^{-1} ($WASC_A$), and 15,687 ng.g^{-1} ($WASC$). These concentration ranges are consistent with those observed at the scale of local ecosystems and reflect the natural variations in REE concentrations depending on the organism group considered (e.g. Amyot et al., 2017; Santos et al., 2023; Wang et al., 2019). The mean REE concentrations normalized to PAAS ([Table 2](#)) are strictly less than 1 ($0.03 < \overline{REE}_N < 0.13$), indicating much lower concentrations in aquatic organisms compared to the earth's crust.

Table 2: Values of anomalies (La/La^* ; Ce/Ce^* ; Eu/Eu^*), ratios (Pr_N/Yb_N ; R_{MREE}), and mean normalized concentrations ($\overline{\text{REE}}_N$; normalized to PAAS; data from Pourmand et al., 2012) for the four specific biological normalizing references (WASC_{FS} ; WASC_{MS} ; WASC_{P} ; WASC_{A}) and the global biological normalizing reference WASC (see section VII.5.3).

[WASCs] / [PAAS]	La/La^*	Ce/Ce^*	Eu/Eu^*	Pr/Yb	R_{MREE}	$\overline{\text{REE}}_N$
WASC_{FS}	1.0	0.9	0.8	1.4	1.2	0.13
WASC_{MS}	1.3	1.0	1.1	1.2	1.3	0.03
WASC_{P}	1.2	1.1	0.9	1.2	1.2	0.10
WASC_{A}	1.2	0.9	1.0	1.3	1.4	0.04
WASC	1.1	1.0	0.9	1.3	1.2	0.08

The 5 PAAS-normalized patterns exhibit a decrease in LREEs towards HREEs, with Pr_N/Yb_N ratios ranging from 1.2 to 1.4 (Figure 1; Table 2), and an enrichment in MREEs. This enrichment is slightly less pronounced in freshwater species ($R_{\text{MREE}}=1.2$), aquatic plants ($R_{\text{MREE}}=1.2$), and the global WASC ($R_{\text{MREE}}=1.2$), compared to marine species ($R_{\text{MREE}}=1.3$) and aquatic animals ($R_{\text{MREE}}=1.4$; Table 2). Several studies have reported natural MREE enrichments in aquatic organisms (e.g. Akagi and Edanami, 2017; Santos et al., 2023) which may be a typical characteristic of sedimentary organic matter regardless of its origin (e.g. rivers, oceans, pore waters; Freslon et al., 2014). The observed MREE enrichment in aquatic organisms appears to be a global signature of REEs in biota, possibly linked to the biogeochemical processes controlling this enrichment in sedimentary organic matter.

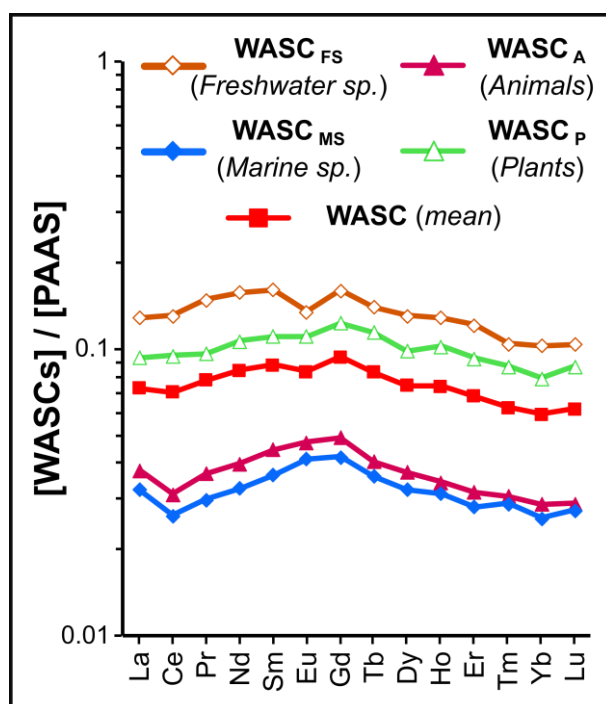


Figure 1: PAAS-normalized patterns (data from Pourmand et al., 2012) of REE concentrations (ng.g^{-1}) calculated for specific biological normalizing references: WASC_{FS} (freshwater species; empty brown diamond); WASC_{MS} (marine species; filled blue diamond); WASC_{P} (aquatic plants; empty green triangle); WASC_{A} (aquatic animals; filled pink triangle); and the global biological normalizing reference WASC (average; red square).

Natural negative Ce anomalies are known in oceanic waters, primarily due to the change in Ce oxidation state from Ce³⁺ to Ce⁴⁺ in oxidizing environments and its precipitation as CeO₂ (Lawrence and Kamber, 2006). However, no pronounced Ce anomaly is visible ($0.9 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 1.1$) in the different WASCs, including marine organisms (Figure 1). This absence of anomaly can be explained by the fact that the majority of marine organism data in WASC_{MS} come from coastal environments. It is therefore possible that negative Ce anomalies may characterize the REE patterns of oceanic organisms.

Freshwater species (WASC_{FS}) exhibit slight negative Eu anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.8$), as observed for the WASC ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.9$; Figure 1; Table 2). Europium is known to undergo oxidation state changes in reducing environments, from Eu³⁺ to Eu²⁺ (Bau, 1991). Positive or negative Eu anomalies are regularly observed in terrestrial (Blinova et al., 2021; Brioschi et al., 2013) and aquatic matrices (e.g. Figueiredo et al., 2022; Santos et al., 2023). The occurrence of negative Eu anomalies in freshwater organisms could be related to differences in the bioavailability or excretion of Eu in the form of Eu²⁺ compared to neighboring REEs. Several authors have demonstrated a link between calcium (Ca) uptake in plants and the presence of Eu anomalies (Ding et al., 2006; Stille et al., 2006). In the divalent form, Eu has an ionic radius (0.117 nm) very close to that of Ca²⁺ (0.112 nm). The competition between these two elements during Ca uptake by organisms could explain the presence of Eu anomalies in aquatic organisms. However, the reasons for the presence of Eu anomalies in biological matrices are still debated (Pourret et al., 2022).

Marine species (WASC_{MS}) show slight positive La anomalies ($\text{La}/\text{La}^* = 1.3$), as observed for aquatic plants ($\text{La}/\text{La}^* = 1.3$) and animals ($\text{La}/\text{La}^* = 1.2$; Table 2). Positive La anomalies are known to occur in estuarine environments due to the differential reactivity of La compared to neighboring REEs in response to salinity gradients (Lawrence and Kamber, 2006). The positive La anomaly observed in marine organisms would then originate from seawater, suggesting a transfer of this anomaly from the environment to organisms. Regarding the anomalies observed in aquatic plants and animals, it is important to note that the data used to assess the WASCs are overrepresented by marine organisms (80% of the database), both in terms of plants (62% of plants) and animals (86% of animals). This overrepresentation could explain the presence of slight positive La anomalies observed for these two groups.

In summary, the WASCs patterns normalized to PAAS are generally smooth and robust for use as biological references. The global WASC appears to be representative of REE concentration characteristics in aquatic organisms. Keeping in mind the limitations associated with the database, the slight anomalies observed in specific WASCs appear to characterize the groups of organisms they

represent. These normalizing references have been applied to two datasets representing freshwater, estuarine, or marine animals or plants, whether contaminated with REEs or not.

3.3. Application and advantages of biological normalizing references

Four samples from Santos et al. (2023) were normalized using PAAS, WASC, WASC_P, and WASC_A to determine the advantages of these normalizing references (Figure 2A to 2D). The produced WASCs-normalized patterns are smooth, without significant deviations, and show notable differences compared to PAAS-normalized patterns.

One major advantage of using WASCs is that they allow direct analysis of biological samples compared to a biological reference. The use of WASCs results in Pr_N/Yb_N ratios that are closer to 1, indicating patterns with less decrease from LREEs to HREEs (Supplementary Table A.4). The R_{MREE} ratios are also closer to 1, indicating the consideration of the natural enrichment of MREEs observed in aquatic organisms. The obtained flattened patterns reflect lower fractionation of the REE series when samples are studied relative to a biological reference. The use of WASCs also enables a clearer view of positive Eu anomalies in the four tested samples (Supplementary Table A.4). Regarding the calculated La and Ce anomalies, the results obtained using WASCs are slightly lower than those obtained using PAAS. The REE patterns produced using WASC and WASC_P are very similar (Figures 2A; 2B). The WASCs-normalized patterns for the shrimp *Litopenaeus sp.* (Figure 2C) show a positive Eu anomaly, with Eu/Eu* = 1.4 and Eu/Eu* = 1.3 for WASC and WASC_A, respectively. Unlike the PAAS-normalized pattern, these patterns indicate a single fractionation of REEs in this species. Considering the natural positive La anomaly observed in animals (WASC_A) allows to highlight a slight positive Ce anomaly in the fish pattern (Figure 2D). The mean normalized concentrations (\overline{REE}_N) are 13 times, 9 times, and 26 times higher than those obtained with PAAS when using WASC, WASC_P, and WASC_A, respectively. The calculations of \overline{REE}_N on samples normalized to WASCs allow direct positioning of the studied samples in relation to their biological reference. For example, the WASC_P-normalized concentrations in periphyton (Figure 2B) show $\overline{REE}_N = 2.1$, indicating that this sample is 2 times more concentrated in REEs than the reference for aquatic plants. \overline{REE}_N becomes relevant descriptors for positioning concentration data in a global context. Our works demonstrate that the use of specific biological normalizing reference allows a finer interpretation of fractionations (i.e. Ce/Ce*, \overline{REE}_N , R_{MREE}), although the use of WASC alone appears to be sufficient.

Four studies (Gaudry et al., 2007; Merschel and Bau, 2015; Le Goff et al., 2019; Barrat et al., 2022) were selected to represent three sources of REE contamination commonly observed in the environment (Figure 2E to 2H; Supplementary Table A.3). Similar to the observations of Santos et al. (2023), the REE patterns produced using WASC, WASC_{FS}, and WASC_{MS} are smooth and similar to those obtained

by normalization to PAAS. The results obtained for Pr_N/Yb_N and R_{MREE} ratios are lower using WASCs ([Supplementary Table A.5](#)), as previously observed. The advantages provided by the tested specific biological references appear to be identical to those revealed earlier. A particular focus was then given to cases of REE contamination.

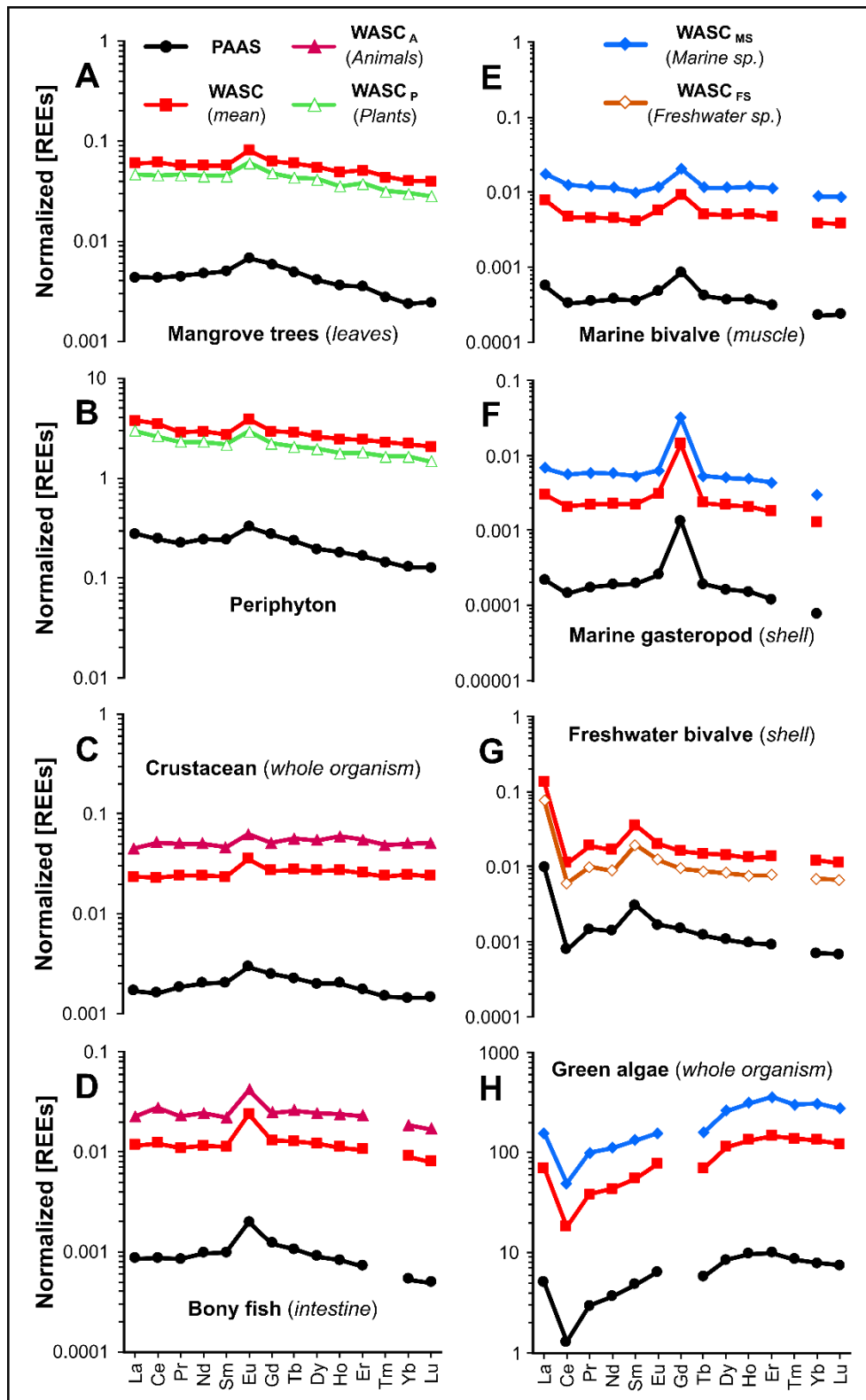


Figure 2: Patterns of REE concentrations (ng.g⁻¹) normalized to PAAS (black circle; A to H), and WASC (red square; A to H). WASC_P-normalized patterns (empty green triangle; A and B; Santos et al., 2023). WASC_A-normalized patterns (filled pink triangle; C and D; Santos et al., 2023). WASC_{FS}-normalized patterns (empty brown diamond; G; Merschel and Bau, 2015). WASC_{MS}-normalized patterns (filled blue diamond; E, F and H; Barrat et al., 2022, Le Goff et al., 2019, Gaudry et al., 2007, respectively). Detailed sample information in [Supplementary Table A.3](#). Results of anomaly calculations, ratios, and \overline{REE}_N in [Supplementary Table A.4](#) and [A.5](#).

Regarding the studies of Barrat et al. (2022) (Figure 2E) and Le Goff et al. (2019) (Figure 2F), the REE patterns normalized to WASC and WASC_{MS} show marked positive Gd anomalies, with Gd/Gd* = 1.7 and 1.8, and Gd/Gd* = 5.3 and 5.5, respectively (Supplementary Table A.5). In comparison, the Gd anomalies calculated from PAAS-normalized patterns (Gd/Gd* = 1.9 and Gd/Gd* = 5.9) are close. Similarly, in the study of Merschel and Bau (2015) (Figure 2G), the La and Sm anomalies observed in REE patterns normalized to WASC (La/La* = 5.6; Sm/Sm* = 1.9) and WASC_{F5} (La/La* = 6.2; Sm/Sm* = 1.8) are coherent with the values obtained using PAAS (La/La* = 5.9; Sm/Sm* = 2.0). In the context of studying the bioaccumulation of anthropogenic REEs, such as Gd (Barrat et al., 2022; Le Goff et al., 2019; Pereto et al., 2020) or Sm (Merschel and Bau, 2015), considering the natural enrichment of MREEs using biological references allows for flattened patterns (i.e. less enriched in MREEs) and thus better visual detection of low-level anthropogenic anomalies in aquatic organisms.

While the work of Gaudry et al. (2007) does not reveal any particular REE anomaly, the combined use of a biological normalizing reference and the calculation of the \overline{REE}_N demonstrates that the *Ulva lactuca* sample (Figure 2H) has concentrations on average 89 times higher than the global mean bioaccumulation (i.e. WASC) and 205 times higher than those of marine organisms (i.e. WASC_{MS}). This method easily and effectively highlights cases of general contaminations across all 14 REEs. The WASCs biological references allow the generation of smooth patterns that are relevant for studying REE concentrations in aquatic organisms, both in the context of natural concentrations and anthropogenic contaminations.

3.4. Perspectives and future developments of biological normalizing references

This study aimed at addressing the current lack of biological normalizing reference for studying REEs in living organisms. Although the global biological reference WASC remains dependent on the database on which it is calculated, WASC represents a first step towards the establishment of global biological normalizing references. With the progressive acquisition of new data and knowledge, future studies will be essential to refine this initial biological reference. Additionally, the use of \overline{REE}_N has proven to be a relevant descriptor for easily evaluating the studied samples within a global context and highlighting the presence of REE-contaminated individuals. Based on WASC-normalized concentrations, this simple descriptor offers significant potential for comparing studies at a global scale, enabling spatial and temporal comparisons at various integration levels (e.g. populations, species, organs).

The available panel of geochemical materials (i.e. n=12; Rétif et al., 2023) allows for both global-scale approaches and inter-comparison of studies using global geochemical materials (e.g. PAAS, NASC,

UCC; McLennan, 1989; Pourmand et al., 2012; Taylor and McLennan, 1985), as well as more specific approaches adapted to the studied samples but limiting inter-comparisons, using specific geochemical materials (e.g. WRAS, WRAC, MORB; Bayon et al., 2015; Sun and McDonough, 1989; Taylor and McLennan, 2003). It is important, therefore, that the development of biological normalizing references ultimately enables the scientific community to strike a balance between global-scale inter-comparison and specific study of biological processes. It is important to note that the use of local biological references representing the study site, the investigated species, or the targeted organ remains the most effective method for understanding the biological processes and the bioavailability of natural and anthropogenic REEs.

Robust linear regressions used in this study proved to be relevant in defining natural REE concentrations while limiting the influence of extreme values and considering a large amount of data representative of large sets of organisms (e.g. kingdoms, ecosystems). We were able to propose the first specific biological normalizing references (i.e. freshwater, marine, animals, plants), which consider peculiarities of REE concentrations in these organisms. However, studies focusing on REE concentrations in different phyla of aquatic organisms (e.g. mollusks, fishes, cnidarians; MacMillan et al., 2017; Santos et al., 2023; Wang et al., 2019) highlighted a multitude of normalized patterns with their respective characteristics.

The database used in this study (Pereto et al., 2024a) exhibits some imbalances that limit the definition of specific biological references at the phylum scale. These limitations are particularly due to the lack of concentration data for the HREEs (e.g. Tm, Lu). However, through valid robust linear regressions between Gd and La, it is possible to observe the differences characterizing certain phyla of aquatic organisms ([Figure 3](#)). Thus, the definition of specific biological references at the phylum scale appears as a relevant perspective for future studies. The construction of these normalizing references will contribute to a better understanding of the processes affecting REE bioavailability, especially in the face of increasing releases of anthropogenic REEs.

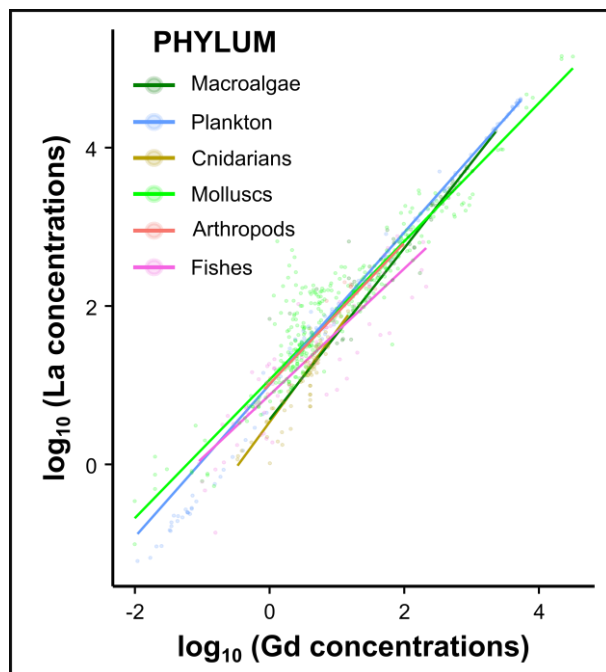


Figure 3: Robust linear regression models were applied between Gd concentrations ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) as the predictor and La concentrations for various phyla of aquatic organisms represented in the database under uncontaminated conditions for REEs (Pereto et al., 2024a). The REE concentrations were \log_{10} -transformed. Refer to section 2.3 for more detail

References

- Akagi, T., Edanami, K., 2017. Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay. *Mar. Chem.* 194, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.02.009>
- Alibo, D.S., Nozaki, Y., 1999. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 363–372. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00279-8)
- Amyot, M., Clayden, M.G., MacMillan, G.A., Perron, T., Arscott-Gauvin, A., 2017. Fate and Trophic Transfer of Rare Earth Elements in Temperate Lake Food Webs. *Environ. Sci. Technol.* 51, 6009–6017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00739>
- Arienzo, M., Ferrara, L., Trifuoggi, M., Toscanesi, M., 2022. Advances in the Fate of Rare Earth Elements, REE, in Transitional Environments: Coasts and Estuaries. *Water* 14, 401. <https://doi.org/10.3390/w14030401>
- Balaram, V., 2019. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geosci. Front.* 10, 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- Barrat, J.-A., Chauvaud, L., Olivier, F., Poitevin, P., Bayon, G., Ben Salem, D., 2022. Rare earth elements and yttrium in suspension-feeding bivalves (dog cockle, *Glycymeris glycymeris* L.): Accumulation, vital effects and pollution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 339, 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.10.033>
- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.* 93, 219–230. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90115-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8)
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 143, 245–255. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00127-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00127-6)
- Bayon, G., Toucanne, S., Skonieczny, C., André, L., Bermell, S., Cheron, S., Dennielou, B., Etoubleau, J., Freslon, N., Gauchery, T., Germain, Y., Jorry, S.J., Ménot, G., Monin, L., Ponzevera, E., Rouget, M.-L., Tachikawa, K., Barrat, J.A., 2015. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* 170, 17–38. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.08.001>
- Blinova, I., Lukjanova, A., Reinik, J., Kahru, A., 2021. Concentration of lanthanides in the Estonian environment: a screening study. *J. Hazard. Mater. Adv.* 4, 100034. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2021.100034>
- Blinova, I., Muna, M., Heinlaan, M., Lukjanova, A., Kahru, A., 2020. Potential Hazard of Lanthanides and Lanthanide-Based Nanoparticles to Aquatic Ecosystems: Data Gaps, Challenges and Future Research Needs Derived from Bibliometric Analysis. *Nanomaterials* 10, 328. <https://doi.org/10.3390/nano10020328>
- Bonnail, E., Pérez-López, R., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., DelValls, T.Á., 2017. A novel approach for acid mine drainage pollution biomonitoring using rare earth elements bioaccumulated in the freshwater clam *Corbicula fluminea*. *J. Hazard. Mater.* 338, 466–471. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.052>
- Bosco-Santos, A., Luiz-Silva, W., Dantas, E.L., 2018. Tracing Rare Earth Element Sources in *Ucides cordatus* Crabs by Means of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ Isotopic Systematics. *Water. Air. Soil Pollut.* 229, 365. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3990-z>
- Bosco-Santos, A., Luiz-Silva, W., Silva-Filho, E.V. da, Souza, M.D.C. de, Dantas, E.L., Navarro, M.S., 2017. Fractionation of rare earth and other trace elements in crabs, *Ucides cordatus*, from a subtropical mangrove affected by fertilizer industry. *J. Environ. Sci.* 54, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.024>
- Brioschi, L., Steinmann, M., Lucot, E., Pierret, M.C., Stille, P., Prunier, J., Badot, P.M., 2013. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. *Plant Soil* 366, 143–163. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1407-0>

- Brito, P., Prego, R., Mil-Homens, M., Caçador, I., Caetano, M., 2018. Sources and distribution of yttrium and rare earth elements in surface sediments from Tagus estuary, Portugal. *Sci. Total Environ.* 621, 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.245>
- Cowgill, U.M., 1973. Biogeochemistry of the rare-earth elements in aquatic macrophytes of Linsley Pond, North Branford, Connecticut. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2329–2345. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90107-5)
- Dang, D.H., Wang, W., Winkler, G., Chatzis, A., 2023. Rare earth element uptake mechanisms in plankton in the Estuary and Gulf of St. Lawrence. *Sci. Total Environ.* 860, 160394. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160394>
- Ding, S., Liang, T., ChaoSheng Zhang, ZeChun Huang, YaNing Xie, And, TongBin Chen, 2006. Fractionation Mechanisms of Rare Earth Elements (REEs) in Hydroponic Wheat: An Application for Metal Accumulation by Plants. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2686–2691. <https://doi.org/10.1021/es052091b>
- Duvert, C., Cendón, D., Raiber, M., Seidel, J., Cox, M., 2015. Seasonal and spatial variations in rare earth elements to identify inter-aquifer linkages and recharge processes in an Australian catchment. *Chem. Geol.* 396. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.022>
- Figueiredo, C., Oliveira, R., Lopes, C., Brito, P., Caetano, M., Raimundo, J., 2022. Rare earth elements biomonitoring using the mussel *Mytilus galloprovincialis* in the Portuguese coast: Seasonal variations. *Mar. Pollut. Bull.* 175, 113335. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113335>
- Freslon, N., Bayon, G., Toucanne, S., Bermell, S., Bollinger, C., Chéron, S., Etoubleau, J., Germain, Y., Khripounoff, A., Ponzevera, E., Rouget, M.-L., 2014. Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 140, 177–198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.016>
- Gaudry, A., Zeroual, S., Gaie-Levrel, F., Moskura, M., Boujral, F.-Z., El Moursli, R.C., Guessous, A., Mouradi, A., Givernaud, T., Delmas, R., 2007. Heavy Metals Pollution of the Atlantic Marine Environment by the Moroccan Phosphate Industry, as Observed through their Bioaccumulation in *Ulva Lactuca*. *Water. Air. Soil Pollut.* 178, 267–285. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9196-9>
- Hatje, V., Bruland, K.W., Flegal, A.R., 2016. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4159–4168. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04322>
- Klaver, G., Verheul, M., Bakker, I., Petelet-Giraud, E., 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). *Appl. Geochem.* 47, 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.020>
- Koller, M., Stahel, W.A., 2011. Sharpening Wald-type inference in robust regression for small samples. *Comput. Stat. Data Anal.* 55, 2504–2515. <https://doi.org/10.1016/j.csda.2011.02.014>
- Kulaksız, S., Bau, M., 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.033>
- Kulaksız, S., Bau, M., 2011. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environ. Int.* 37, 973–979. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.02.018>
- Lawrence, M.G., Greig, A., Collerson, K.D., Kamber, B.S., 2006. Rare Earth Element and Yttrium Variability in South East Queensland Waterways. *Aquat. Geochem.* 12, 39–72. <https://doi.org/10.1007/s10498-005-4471-8>
- Lawrence, M.G., Kamber, B.S., 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing—revisited. *Mar. Chem.* 100, 147–161. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.11.007>

- Le Goff, S., Barrat, J.-A., Chauvaud, L., Paulet, Y.-M., Gueguen, B., Ben Salem, D., 2019. Compound-specific recording of gadolinium pollution in coastal waters by great scallops. *Sci. Rep.* 9, 8015. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44539-y>
- Leonard, N.D., Welsh, K.J., Nguyen, A.D., Sadler, J., Pandolfi, J.M., Clark, T.R., Zhao, J., Feng, Y., Webb, G.E., 2019. High resolution geochemical analysis of massive *Porites spp.* corals from the Wet Tropics, Great Barrier Reef: rare earth elements, yttrium and barium as indicators of terrigenous input. *Mar. Pollut. Bull.* 149, 110634. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110634>
- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Dutruch, L., Pereto, C., Bossy, C., Gil-Diaz, T., Capdeville, M.-J., Blanc, G., Schäfer, J., 2019. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies. *Sci. Total Environ.* 656, 409–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.343>
- Lerat-Hardy, A., Coynel, A., Schäfer, J., Marache, A., Pereto, C., Bossy, C., Capdeville, M.-J., 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). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00816-4>
- Liang, T., Li, K., Wang, L., 2014. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. *Environ. Monit. Assess.* 186, 1499–1513. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3469-8>
- Liu, W.-S., Guo, M.-N., Liu, C., Yuan, M., Chen, X.-T., Huot, H., Zhao, C.-M., Tang, Y.-T., Morel, J.L., Qiu, R.-L., 2019. Water, sediment and agricultural soil contamination from an ion-adsorption rare earth mining area. *Chemosphere* 216, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.109>
- MacMillan, G.A., Chételat, J., Heath, J.P., Mickpegak, R., Amyot, M., 2017. Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian Arctic. *Environ. Sci. Process. Impacts* 19, 1336–1345. <https://doi.org/10.1039/C7EM00082K>
- Mayfield, D.B., Fairbrother, A., 2015. Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues. *Chemosphere* 120, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.010>
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes, in: Chapter 7. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. De Gruyter, pp. 169–200. <https://doi.org/10.1515/9781501509032-010>
- Merschel, G., 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. *Sci. Total Environ.* 533, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.042>
- Nance, W.B., Taylor, S.R., 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1539–1551. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90093-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90093-4)
- Neira, P., Romero-Freire, A., Basallote, M.D., Qiu, H., Cobelo-García, A., Cánovas, C.R., 2022. Review of the concentration, bioaccumulation, and effects of lanthanides in marine systems. *Front. Mar. Sci.* 9, 920405. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.920405>
- Noack, C.W., Dzombak, D.A., Karamalidis, A.K., 2014. Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater. *ACS Publ.* <https://doi.org/10.1021/es4053895>
- Olmez, I., Sholkovitz, E.R., Hermann, D., Eganhouse, R.P., 1991. Rare earth elements in sediments off Southern California: a new anthropogenic indicator. *ACS Publ.* <https://doi.org/10.1021/es00014a015>
- Pereto, C., Coynel, A., Lerat-Hardy, A., Gourves, P.-Y., Schäfer, J., Baudrimont, M., 2020. *Corbicula fluminea*: A sentinel species for urban Rare Earth Element origin. *Sci. Total Environ.* 732, 138552. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138552>

- Pereto, C., Lerat-Hardy, A., Baudrimont, M., Coynel, A., 2023. European fluxes of medical gadolinium to the ocean: A model based on healthcare databases. *Environ. Int.* 173, 107868. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107868>
- Pereto, C., Baudrimont, M., Coynel, A., 2024a. Global compilation of Rare Earth Element concentrations in biological, sediment and water samples from 1973 to 2023 [dataset]. PANGAEA. <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.963631>
- Piarulli, S., Hansen, B.H., Ciesielski, T., Zocher, A.-L., Malzahn, A., Olsvik, P.A., Sonne, C., Nordtug, T., Jenssen, B.M., Booth, A.M., Farkas, J., 2021. Sources, distribution and effects of rare earth elements in the marine environment: Current knowledge and research gaps. *Environ. Pollut.* 291, 118230. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118230>
- Pourmand, A., Dauphas, N., 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. *Chem. Geol.* 291, 38–54. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.011>
- Pourret, O., van der Ent, A., Hursthouse, A., Irawan, D.E., Liu, H., Wiche, O., 2022. The 'europium anomaly' in plants: facts and fiction. *Plant Soil* 476, 721–728. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-05210-6>
- Rétif, J., Zalouk-Vergnoux, A., Briant, N., Poirier, L., 2023. From geochemistry to ecotoxicology of rare earth elements in aquatic environments: Diversity and uses of normalization reference materials and anomaly calculation methods. *Sci. Total Environ.* 856, 158890. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158890>
- RStudio Team, 2021. RStudio: Integrated Development Environment for R. RStudio, PBC, Boston, MA URL <http://www.rstudio.com/>.
- Santos, A.C.S.S., Souza, L.A., Araujo, T.G., de Rezende, C.E., Hatje, V., 2023. Fate and Trophic Transfer of Rare Earth Elements in a Tropical Estuarine Food Web. *Environ. Sci. Technol.* 57, 2404–2414. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c07726>
- Stille, P., Steinmann, M., Pierret, M.-C., Gauthier-Lafaye, F., Chabaux, F., Viville, D., Pourcelot, L., Matera, V., Aouad, G., Aubert, D., 2006. The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3217–3230. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.028>
- Sun, S. -s., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 42, 313–345. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 2003. Chemical Composition and Element Distribution in the Earth's Crust, in: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Elsevier, pp. 697–719. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00097-1>
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publication, Oxford (1985), p. 312. <https://www.osti.gov/biblio/6582885>
- Tranchida, G., Oliveri, E., Angelone, M., Bellanca, A., Censi, P., D'Elia, M., Neri, R., Placenti, F., Sprovieri, M., Mazzola, S., 2011. Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean Sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.11.003>
- Wang, Z., Yin, L., Xiang, H., Qin, X., Wang, S., 2019. Accumulation patterns and species-specific characteristics of yttrium and rare earth elements (YREEs) in biological matrices from Maluan Bay, China: Implications for biomonitoring. *Environ. Res.* 179, 108804. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108804>
- Yang, L., Wang, X., Nie, H., Shao, L., Wang, G., Liu, Y., 2016. Residual levels of rare earth elements in freshwater and marine fish and their health risk assessment from Shandong, China. *Mar. Pollut. Bull.* 107, 393–397. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.034>

Supplementary figures and tables

Supplementary Table A. 1: Correlation matrix based on uncontaminated concentration data in aquatic biota (n=11,439; see section 2.1). Pearson correlation method (R package: *PerformanceAnalytics*; function: *chart.Correlation*) between the concentration data of the 14 REEs (***) p-value < 0.001). Mean of correlation coefficients (r mean) were calculated for each REE.

Correlation matrix (correlation coefficients *r*; Pearson method; *** *p*-value < 0.001)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	r (mean)
La	0.99 ***	0.98 ***	0.97 ***	0.92 ***	0.95 ***	0.97 ***	0.84 ***	0.77 ***	0.78 ***	0.78 ***	0.93 ***	0.77 ***	0.73 ***		0.88
Ce		0.99 ***	0.99 ***	0.95 ***	0.94 ***	0.97 ***	0.87 ***	0.81 ***	0.81 ***	0.81 ***	0.92 ***	0.80 ***	0.76 ***		0.89
Pr			1.00 ***	0.97 ***	0.94 ***	0.97 ***	0.91 ***	0.86 ***	0.86 ***	0.85 ***	0.92 ***	0.85 ***	0.80 ***		0.92
Nd				0.99 ***	0.95 ***	0.98 ***	0.93 ***	0.88 ***	0.88 ***	0.87 ***	0.93 ***	0.87 ***	0.83 ***		0.93
Sm					0.97 ***	0.99 ***	0.97 ***	0.94 ***	0.94 ***	0.94 ***	0.95 ***	0.93 ***	0.89 ***		0.95
Eu						0.99 ***	0.99 ***	0.99 ***	0.99 ***	0.99 ***	0.98 ***	0.99 ***	0.94 ***		0.97
Gd							1.00 ***	1.00 ***	0.99 ***	0.99 ***	0.98 ***	0.99 ***	0.94 ***		0.98
Tb								1.00 ***	0.99 ***	0.99 ***	0.98 ***	0.99 ***	0.94 ***		0.95
Dy									1.00 ***	1.00 ***	0.99 ***	0.99 ***	0.95 ***		0.94
Ho										1.00 ***	0.99 ***	1.00 ***	0.95 ***		0.94
Er											0.99 ***	1.00 ***	0.95 ***		0.94
Tm												0.99 ***	0.94 ***		0.96
Yb													0.95 ***		0.93
Lu															0.89

Supplementary Table A. 2: Means (\pm SE) and medians (\pm MAD) of REE concentrations (ng.g⁻¹) were calculated for freshwater and marine species, as well as for the plant and animal kingdoms. The mean Gd concentrations were used to apply predictive models using robust linear regression.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
mean [REE] \pmSE (ng.g ⁻¹)														
Freshwater species	4495	10512	1390	5343	1115	157	967	143	691	149	389	61	355	58
\pm SE	706	1654	222	856	176	23	146	22	109	23	61	9	55	9
Marine species	1647	3076	395	1534	294	59	254	43	202	45	125	24	120	24
\pm SE	291	523	77	281	57	14	69	10	55	13	37	7	33	6
aquatic Plants	3662	6858	1031	3910	694	119	744	96	497	101	268	40	188	41
\pm SE	551	1022	185	619	113	15	128	13	82	16	43	6	27	8
aquatic Animals	1743	3392	459	1701	340	61	297	47	229	51	142	27	143	25
\pm SE	303	573	80	300	62	16	70	10	57	13	38	8	37	6
median [REE] \pmMAD (ng.g ⁻¹)														
Freshwater species	368	792	99	382	98	28	110	30	71	27	49	14	61	13
\pm MAD	532	1164	144	560	142	39	160	43	104	39	71	19	87	19
Marine species	52	98	9	38	9	2	5	1	4	1	2	1	8	1
\pm MAD	74	140	12	53	13	3	7	1	6	1	3	2	12	2
aquatic Plants	905	1860	250	1075	200	50	230	40	200	44	117	20	80	20
\pm MAD	1252	2568	329	1480	260	59	319	49	241	50	138	21	104	19
aquatic Animals	42	61	7	26	6	2	5	1	3	1	2	1	6	1
\pm MAD	59	87	10	36	9	2	7	1	5	1	3	1	9	1

Supplementary Table A. 3: Detailed information regarding the selected samples to assess the applicability of the biological normalizing references WASCs. The information pertains to the samples presented in Figure 2.

		<i>Santos et al. (2023)</i>				<i>Merschel and Bau (2015)</i>	<i>Le Goff et al. (2019)</i>	<i>Barrat et al. (2022)</i>	<i>Gaudry et al. (2007)</i>
Ecosystem		Estuarine species				Freshwater species	Marine species		
Kingdom		Plants		Animals		Animals	Animals		Plants
Biological matrix	Phylum / Group	Tracheophytes	Periphyton	Crustacean	Bony fish	Mollusc bivalve	Mollusc gasteropod	Mollusc bivalve	Chlorophytes
	Species	<i>Laguncularia racemosa</i>	(pool)	<i>Litopenaeus sp.</i>	<i>Centropomus parallelus</i>	<i>Corbicula fluminea</i>	<i>Patella vulgata</i>	<i>Glycymeris glycymeris</i>	<i>Ulva lactuca</i>
	Organ	leaves	/	whole organism	intestine	shell	shell	adductor muscle	whole organism
Sample information	Country	Brazil				Germany	France		Morocco
	Location	Subaé estuary and Todos os Santos Bay				Rhine river; Leverkusen 2013	PM3; Bay of Brest	sample K; coast of Brest	station 26; Jorf Lasfar
	GPS location	-12.623983, -38.704109				51.036888, 6.955247	48.323709, -4.519458	48.394069, -4.778582	33.075992, -8.670237

Supplementary Table A. 4: Values of anomalies (La/La*; Ce/Ce*; Eu/Eu*), ratios (Pr_N/Yb_N; R_{MREE}), and \overline{REE}_N for the samples from Santos et al. (2023), normalized to PAAS, WASC, WASC_P, and WASC_A, are provided. The information corresponds to the samples presented in Figure 2.

	Mangrove trees ¹ (leaves)			Periphyton			Crustacean ² (whole organism)			Bony fish ³ (intestine)		
	PAAS	WASC	WASC _P	PAAS	WASC	WASC _P	PAAS	WASC	WASC _A	PAAS	WASC	WASC _A
La/La*	1.1	1.0	1.0	1.5	1.4	1.3	1.1	1.0	0.9	1.4	1.2	1.1
Ce/Ce*	1.0	1.1	1.0	1.2	1.2	1.1	0.9	1.0	1.0	1.2	1.2	1.3
Eu/Eu*	1.2	1.4	1.3	1.3	1.4	1.3	1.3	1.4	1.3	1.8	2.0	1.8
Pr/Yb	1.9	1.4	1.5	1.7	1.3	1.4	1.3	1.0	1.0	1.6	1.2	1.2
R _{MREE}	1.5	1.3	1.3	1.4	1.2	1.2	1.4	1.1	1.0	1.7	1.5	1.3
\overline{REE}_N	0.004	0.06	0.04	0.2	2.8	2.1	0.002	0.03	0.05	0.001	0.01	0.02

Samples from Santos et al. (2023)

Studied species: ¹ *Laguncularia racemosa*; ² *Litopenaeus* sp.; ³ *Centropomus parallelus*

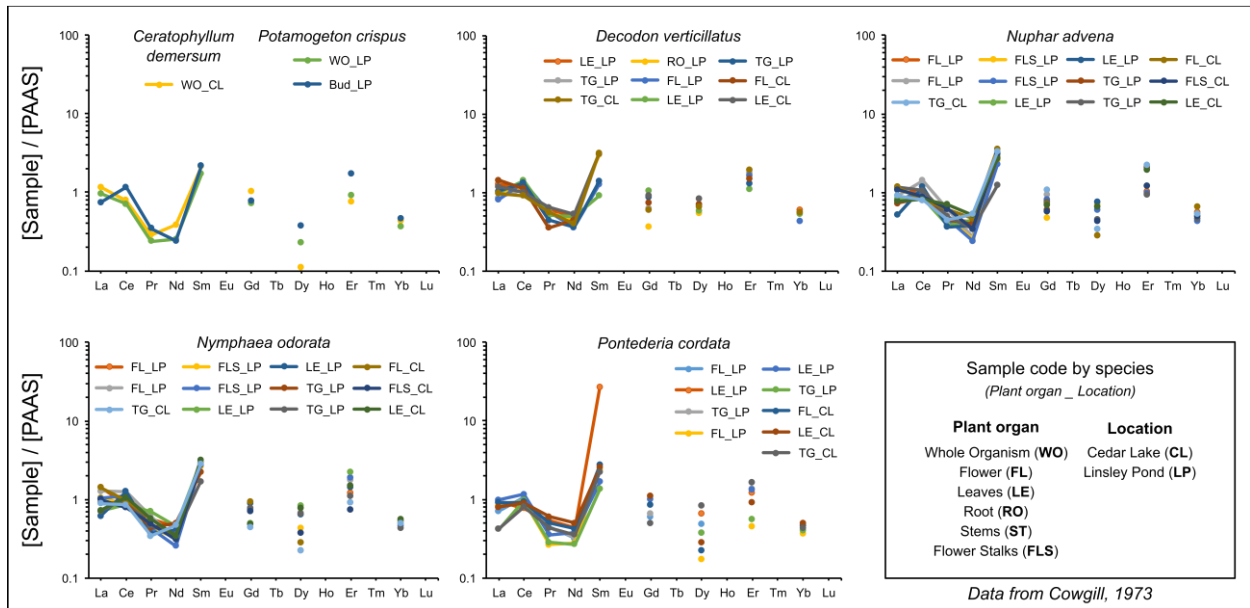
Supplementary Table A. 5: Values of anomalies (La/La*; Ce/Ce*; Eu/Eu*), ratios (Pr_N/Yb_N; R_{MREE}), and \overline{REE}_N for the samples from Barrat et al. (2022), Le Goff et al. (2019), Merschel and Bau (2015) and Gaudry et al. (2007) are provided. The information corresponds to the samples presented in Figure 2.

	Marine bivalve ¹ (muscle)			Marine gasteropod ² (shell)			Freshwater bivalve ³ (shell)			Green algae ⁴ (whole organism)		
	PAAS	WASC	WASC _{MS}	PAAS	WASC	WASC _{MS}	PAAS	WASC	WASC _{FS}	PAAS	WASC	WASC _{MS}
La/La*	1.8	1.6	1.4	1.5	1.4	1.1	5.9	5.6	6.2	3.2	2.5	2.1
Sm/Sm*	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9	2.0	1.9	1.8	1.0	0.9	1.0
Gd/Gd*	1.9	1.7	1.8	5.9	5.3	5.5	1.0	0.9	0.9	-	-	-
Pr/Yb	1.6	1.2	1.3	2.3	1.7	1.9	2.1	1.6	1.4	0.4	0.3	0.3
R _{MREE} ⁵	1.2	1.0	0.9	1.4	1.2	1.1	1.5	1.3	1.4	0.9	0.7	0.7
\overline{REE}_N	0.0004	0.005	0.01	0.0003	0.003	0.01	0.002	0.03	0.01	6	89	205

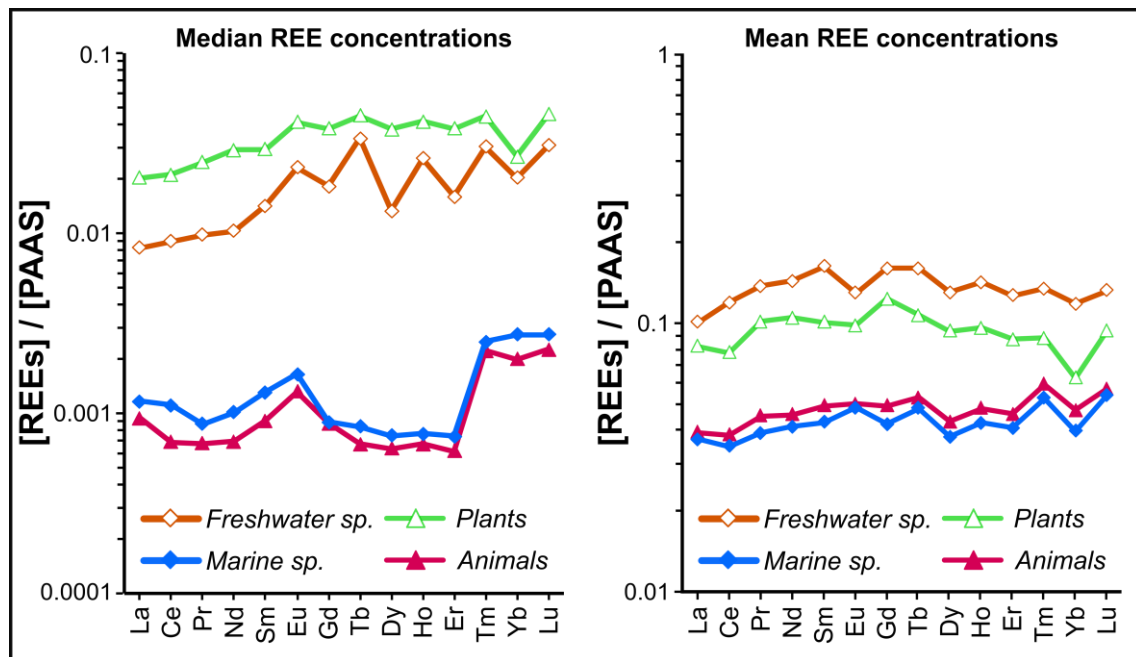
Samples from: ¹ Barrat et al. (2022); ² Le Goff et al. (2019); ³ Merschel and Bau (2015); ⁴ Gaudry et al. (2007)

Studied species: ¹ *Glycymeris glycymeris*; ² *Patella vulgata*; ³ *Corbicula fluminea*; ⁴ *Ulva lactuca*

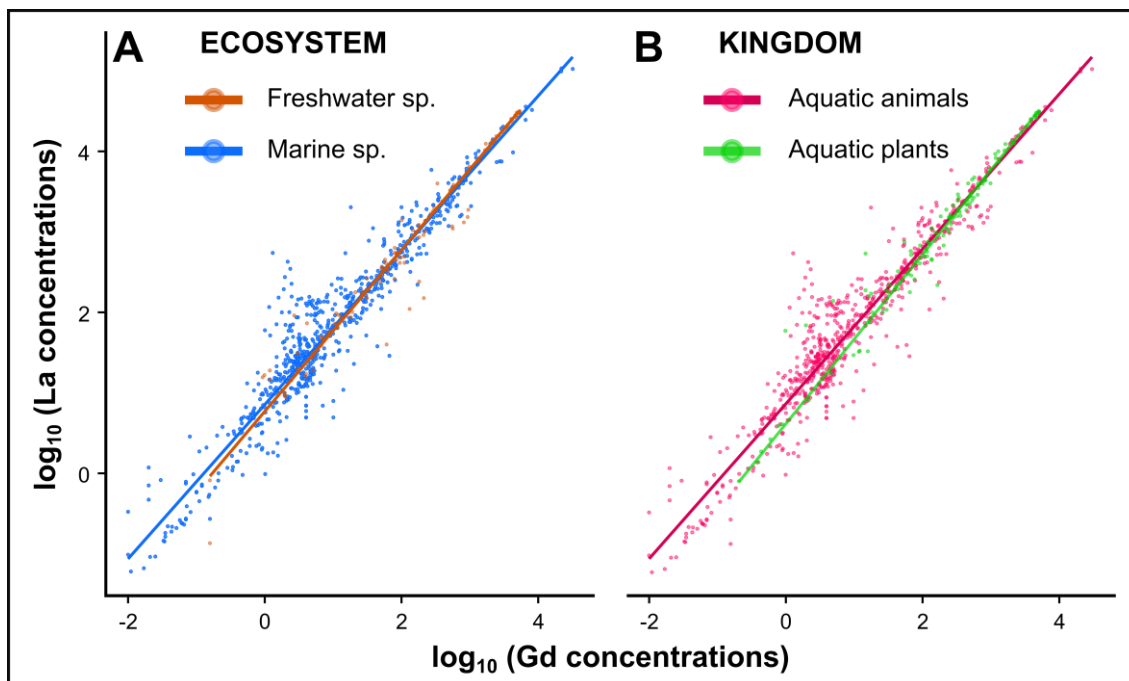
⁵ R_{MREE} calculated without anthropogenic REEs (La, Sm, Gd)



Supplementary Figure A. 1: PAAS-normalized patterns from Cowgill (1973) for various species of freshwater aquatic plants. Refer to section 2.1 for more details.



Supplementary Figure A. 2: PAAS-normalized patterns (data from Pourmand et al., 2012) of median and mean REE concentrations ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) calculated for the following datasets: freshwater species (empty brown diamond), marine species (filled blue diamond), aquatic plants (empty green triangle), and aquatic animals (filled pink triangle). Refer to section 2.2 for more details.



Supplementary Figure A. 3: Robust linear regression models applied between Gd concentrations ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) as the predictor and La concentrations. **A)** Models applied based on the ecosystem of species: freshwater species (brown) and marine species (blue). **B)** Models applied based on the kingdom of species: plant species (green) and animal species (pink). Log₁₀-transformed REE concentration data. See section 2.3 for more details.