

Occurrence, toxicité et méthodes analytiques pour l'analyse des TCE (éléments critiques pour la technologie) dans les matrices environnementales (eaux, sédiments, biote)

F. Gantois, J. Noireaux, J-P. Ghestem, A. Dabrin, L. Dherret

Août 2023

Document final

En partenariat avec



Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2023, au titre de l'action « FG1.1b » du thème FG « Nouveaux outils et connaissances pour optimiser les stratégies de surveillance ».

Auteur (s) :

Fanny Gantois
LNE
Fanny.gantois@lne.fr

Johanna Noireaux
LNE
Johanna.noireaux@lne.fr

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Aymeric Dabrin
INRAE
aymeric.dabrin@inrae.fr

Lysiane Dherret
INRAE
lysiane.dherret@inrae.fr

Vérification du document :

Béatrice Lalere
LNE
beatrice.lalere@lne.fr

Les correspondants

Correspondant OFB P-F. Staub
Autres correspondants OFB O. Perceval, E. Villemagne

Référence du document : Fanny Gantois - Occurrence, toxicité et méthodes analytiques pour l'analyse des TCE (éléments critiques pour la technologie) dans les matrices environnementales (eaux, sédiments, biote) - Rapport AQUAREF 2023 - 49p

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

1. INTRODUCTION.....	7
2. DEFINITION DES ELEMENTS CRITIQUES POUR LA TECHNOLOGIE.....	7
3. ECHANTILLONNAGE - CONDITIONNEMENT - PREPARATION	10
3.1 Matrices liquides.....	11
3.2 Matrices solides.....	12
4. TECHNIQUES ANALYTIQUES MISES EN ŒUVRE POUR L'ANALYSE DES TCE	13
4.1 Analyse totale et spéciation	13
4.2 Performances analytiques et validation de méthode	14
5. SOURCES ET DONNEES D'OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	17
5.1 Sources Naturelles et anthropiques.....	17
5.2 Données d'occurrence dans l'environnement.....	20
6. BIOACCUMULATION ET SANTE HUMAINE	31
6.1 Bioaccumulation	31
6.2 Santé humaine	36
7. CONCLUSION.....	39
8. REFERENCES	41

OCCURRENCE, TOXICITE ET METHODES ANALYTIQUES POUR L'ANALYSE DES TCE (ELEMENTS CRITIQUES POUR LA TECHNOLOGIE) DANS LES MATRICES ENVIRONNEMENTALES (EAUX, SEDIMENTS, BIOTE)

F. Gantois, J. Noireaux, J-P. Ghestem, A. Dabrin, L. Dherret

RESUME

Les éléments chimiques nommés TCE pour « technology critical elements » sont des éléments d'importance critique pour l'industrie des technologies de pointe. Pour la commission européenne, la criticité de ces éléments repose sur deux principaux critères : leur importance économique et les risques liés à leur approvisionnement. Les TCE sont essentiels au fonctionnement et à l'intégrité d'un large éventail d'écosystèmes industriels. Par exemple, le tungstène (W) fait vibrer les téléphones. Le gallium (Ga) et l'indium (In) sont des éléments indispensables aux diodes électroluminescentes (LED) dans les lampes, le silicium-métal est nécessaire à la confection des semi-conducteurs alors que les platinoïdes constituent les piles à hydrogène et les électrolyseurs.

L'augmentation du volume des déchets liés à leur extraction et utilisation et leur tri incomplet sont susceptibles d'accroître leur rejet dans l'environnement. Il est donc nécessaire de disposer de méthodes pour les analyser dans les compartiments environnementaux, afin de connaître leur niveau de fond géochimique dans ces différentes matrices et pour évaluer leur évolution temporelle potentielle dans le milieu et ainsi identifier une éventuelle contamination du milieu.

Ce rapport vise à proposer un état des lieux des avancées scientifiques sur le sujet des TCE notamment (i) sur les méthodes et outils analytiques pour évaluer les concentrations dans l'environnement, (ii) l'occurrence/les sources de certains TCE dans l'environnement et (iii) les effets de ces éléments avec quelques exemples de données de bioaccumulation et/ou de toxicité.

Mots clés (thématique et géographique) :

Eléments critiques pour la technologie, méthode d'analyses, occurrences, toxicité, bioaccumulation, eaux de surface, milieux aquatiques

OCCURRENCE, TOXICITY AND ANALYTICAL METHODS FOR THE TCE (TECHNOLOGY-CRITICAL ELEMENTS) ANALYSIS IN ENVIRONMENTAL MONITORING (WATERS, SEDIMENTS, BIOTA)

F. Gantois, J. Noireaux, J-P. Ghestem, A. Dabrin, L. Dherret

ABSTRACT

Chemical elements called technology critical elements or TCE are important elements for the new technologies industry. The criticality of TCE is based on two main criteria: the economic importance of the TCE and the risks associated with its supply. TCE are essential to the functioning and integrity of a wide range of industrial ecosystems. Tungsten (W) is essential to the phones vibrate mode. Gallium (Ga) and indium (In) are part of the light emitting diode (LED) technology in lighting. Semiconductors need silicon metal. Hydrogen cells and electrolyzers need platinum group metals.

The increasing demand for these elements combined to the storage of TCE-containing waste and the incomplete sorting of electronic wastes is increasing the risk of their release into aquatic and other ecosystems. Reliable methods are necessary to analyze them in the various environmental matrices to know their geochemical baseline level in these different matrices and to be able to follow their temporal evolution and identify possible contaminations.

The purpose of this report is to provide an update on the state of the art in TCE science, including (i) analytical methods and tools for assessing environmental concentrations, (ii) occurrence/sources of selected TCE in the environment, and (iii) effects of these elements with some examples of bioaccumulation and toxicity data.

Key words (thematic and geographical area):

Technology critical elements, analysis method, occurrences, toxicity, bioaccumulation, surface waters, aquatic environment

1. INTRODUCTION

Certains éléments chimiques d'importance particulière pour l'industrie des hautes technologies sont appelés « éléments critiques pour la technologie » ou TCE (Technology Critical Elements). Ces matières premières critiques sont essentielles au fonctionnement et à l'intégrité d'un large éventail de systèmes industriels.

Ainsi de nombreux TCE sont utilisés dans les produits industriels à forts enjeux, notamment le lithium (Li), l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), le gallium (Ga), le germanium (Ge), le platine (Pt), le lanthane (La), le cérium (Ce) et le gadolinium (Gd), mais les opportunités de recyclage sont récentes et limitées à quelques éléments critiques. Les éléments ayant le plus fort taux de recyclage en Europe ($\geq 20\%$) sont le cuivre (Cu), le cobalt (Co) ainsi que les éléments du groupe du platine. Quelques autres éléments commencent à être recyclés comme les terres rares (en anglais rare-earth element ou REE) avec des taux de recyclage inférieurs à 5%. L'augmentation du volume des déchets liés à leur extraction et utilisation, et leur tri incomplet de ces déchets électroniques sont susceptibles d'entraîner leur rejet croissant dans l'environnement en tant que contaminants d'intérêt émergents. Actuellement, les connaissances sont parcellaires quant à leur occurrence, leur devenir dans l'environnement de même que leur écotoxicité. Une meilleure connaissance des concentrations de ces éléments dans les milieux naturels est donc nécessaire en disposant de méthodes de mesures robustes et sensibles en fonction des grandes familles d'éléments (platinoïdes, terres rares...) et des matrices dans lesquels les TCE sont susceptibles d'être dispersés (eau, sédiment, biote...).

Ce rapport consiste en une veille scientifique sur les données disponibles pour ces éléments, les compartiments où ces éléments sont majoritairement présents, les sites à privilégier pour évaluer leurs éventuels apports anthropiques à l'échelle locale (ex : rejets urbains) ou globale (ex : dépôts atmosphériques), les méthodes analytiques à mettre en œuvre pour évaluer leur concentrations dans les milieux aquatiques et les données de toxicité et d'écotoxicité et les éventuelles données de fonds géochimiques.

2. DEFINITION DES ELEMENTS CRITIQUES POUR LA TECHNOLOGIE

La commission européenne a défini une liste de matières premières critiques ou CRM pour Critical Raw Materials, cependant, la dénomination éléments critiques pour la technologie ou TCE pour Technology Critical Element est communément employée dans les publications scientifiques (EC - European Commission 2020). La criticité des TCE se base sur deux principaux critères : l'importance économique de l'élément et les risques liés à son approvisionnement. L'importance dite économique examine en détail l'affectation des matières premières aux utilisations finales en fonction des applications industrielles. Le risque lié à l'offre examine la dépendance du pays face à la production mondiale de matières premières primaires, l'approvisionnement vers l'Union Européenne (UE), la gouvernance des pays fournisseurs, y compris les aspects environnementaux, la contribution du recyclage (c'est à dire les matières premières secondaires), la

substitution, la dépendance à l'égard des importations de l'UE et les restrictions commerciales dans les pays tiers.

Cette liste est mise à jour tous les trois ans (première mise à jour en 2011 puis en 2014, 2017, 2020, 2023) sur la base de données récentes et sur l'évolution de la criticité des TCE depuis la dernière publication. **Le Erreur ! Source du renvoi introuvable.** présente la liste des TCE, telle que définie lors de sa dernière mise à jour en date du 16/03/2023 (EC- European Commission 2020).

TABEAU 1 : LISTE DES MATERIAUX CRITIQUES POUR L'UNION EUROPEENNE EN 2023

Antimoine	Gallium	Phosphate
Arsenic	Germanium	Phosphore
Bauxite	Hafnium	Les métaux du groupe du platine (MGP); le platine, le palladium, l'iridium, le rhodium, le ruthénium et l'osmium.
Baryte	Hélium	Scandium
Béryllium	Terres rares légers	Silicium
Bismuth	Terres rares lourds	Strontium
Bore	Lithium	Tantale
Cobalt	Magnésium	Titane
Charbon à coque	Manganèse	Tungstène
Cuivre	Graphite naturel	Vanadium
Feldspath	Nickel	
Fluorites	Niobium	

Lors de la dernière mise à jour, la commission européenne a créé une sous-catégorie de matières premières stratégiques (EC-European commission 2023). L'importance stratégique est déterminée en fonction de la pertinence de la matière première pour la transition énergétique et numérique ainsi que pour les applications de défense et spatiales, en tenant compte de :

- a) la quantité de technologies stratégiques utilisant une matière première stratégique ;
- b) la quantité de matière première stratégique nécessaire à la fabrication de technologies pertinentes ;
- c) la demande mondiale prévue de technologies stratégiques pertinentes.

La liste des matériaux stratégiques est présentée dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

TABEAU 2 : LISTE DES MATERIAUX CRITIQUES STRATEGIQUES POUR L'UNION EUROPEENNE EN 2023

Bismuth	Manganèse
Bore	Graphite naturel
Cobalt	Nickel
Cuivre	Les métaux du groupe du platine (MGP) ; le platine, le palladium, l'iridium, le rhodium, le ruthénium et l'osmium

Gallium	Terres rares pour les aimants : Néodyme, Praséodyme, Terbium, Dysprosium, Gadolinium, Samarium et Cérium
Germanium	Silicium
Lithium	Titane
Magnésium	Tungstène

Dans cette liste, ont été identifiés comme éléments stratégiques, des terres rares, les métaux du groupe du platine et une série d'éléments complémentaires.

En lien avec leur utilisation étendue ou émergente, et le peu de connaissances sur leur toxicité et leur devenir dans l'environnement, de plus en plus d'études sont menées depuis une quinzaine d'années sur l'analyse chimique, la toxicité en santé humaine et les cycles biogéochimiques de ces TCE.

Les teneurs de certains éléments critiques sont d'ailleurs déjà suivies dans le cadre de programmes nationaux de surveillance des milieux aquatiques mis en oeuvre au titre de la Directive Cadre sur l'Eau ou de la Directive Stratégique pour le Milieu Marin (arrêté du 25/01/2010 modifié par exemple). Ils sont présentés dans le Tableau 3 et ne font pas l'objet de la présente étude à l'exception du lithium et du titane.

TABLEAU 3 : TCE REGLEMENTES DANS L'ENVIRONNEMENT A L'ECHELLE EUROPEENNE

TCE	Dans la liste des éléments critiques	Dans la liste des éléments critiques stratégiques	EAUX (Directive Cadre sur l'Eau)	SEDIMENTS (Directive Stratégique pour le Milieu Marin)
Antimoine	oui		oui	oui
Arsenic	oui		oui	oui
Béryllium	oui		oui	oui
Bore	oui	oui	oui	
Cobalt	oui	oui	oui	oui
Cuivre	oui	oui	oui	oui
Lithium	oui	oui	oui	oui
Magnésium	oui	oui	oui	
Manganèse	oui	oui	oui	oui
Nickel	oui	oui	oui	oui
Titane	oui		oui	oui
Vanadium	oui		oui	oui

Ce rapport ne traite que des éléments stratégiques et il n'a pas été jugé utile d'inclure des éléments comme le bore, le cobalt, le cuivre, le manganèse, le nickel, le magnésium et le silicium car ils sont : soit 1) déjà dans la liste des substances surveillées en application de l'arrêté du 25/01/2010 modifié 2) déjà couramment analysés. Le graphite naturel n'a pas été inclus en raison de sa nature radicalement différente des autres matériaux (métaux ou assimilés) et donc des techniques analytiques différentes à mettre en oeuvre pour sa détermination.

Ainsi, ce rapport se focalise sur la liste présentée dans le Tableau 4.

Tableau 4: Liste des éléments stratégiques retenus pour cette revue de littérature

Bismuth	Les métaux du groupe du platine (PGE) ; le platine, le palladium, l'iridium, le rhodium et le ruthénium
Gallium (LSTCE)	Terres rares pour les aimants : Néodyme, Praséodyme, Terbium, Dysprosium, Gadolinium, Samarium et Cérium Autres terres rares : Lanthane, Yttrium
Germanium (LSTCE)	Titane
Lithium	Tungstène
Niobium (LSTCE)	Tantale (LSTCE)

Parmi les éléments de la liste des TCE de la commission européenne (Tableau 1), certains, peu étudiés sont parfois appelés LSTCE (Less Studied Technology Critical Elements) dont le gallium (Ga), le Germanium (Ge), l'Indium (In), le Niobium (Nb), le Tantale (Ta) et le Tellure (Te) (Montserrat Filella et Rodushkin 2018).

Depuis 2011, plusieurs projets d'études sur les TCE ont vu le jour ; tels que l'action européenne COST TD1407 : Network on Technology-Critical Elements (NOTICE)—from environmental processes to human health threats, dont l'objectif global était de créer un réseau de scientifiques et de laboratoires travaillant sur les TCE, de l'évaluation de leurs processus environnementaux à la compréhension des menaces potentielles pour la santé humaine, dans le but de :

- définir l'état actuel des connaissances et des lacunes,
- proposer des axes de recherche prioritaires,
- servir de plateforme pour de nouvelles collaborations et des projets de recherche conjoints (Cobelo-García et al. 2015). Ce projet a débuté en 2015 pour une durée 4 ans, et a donné lieu à de nombreuses publications sur l'analyse des TCE, disponibles sur le site du projet (<https://www.costnotice.net/>).

Le Projet JRP MetroCycleEU coordonné par le LNE, vise à développer une infrastructure métrologique pour l'analyse des TCE dans les déchets industriels, en :

- développant des méthodes de référence pour leur analyse,
- préparant et certifiant des matériaux de référence,
- validant les méthodes pour des analyses de routine.

3. ECHANTILLONNAGE - CONDITIONNEMENT - PREPARATION

Cette section du rapport est basée sur l'analyse de 36 publications scientifiques référencées à la fin du document et issues d'une recherche bibliographique ciblant particulièrement les REE, les PGE et les LSTCE. La moitié des publications scientifiques étudiées traite de l'analyse des TCE (terres rares ou REE, platinoïdes ou PGE et LSTCE (Ga, Ge, In, Nb, Ta, Te)) en phase dissoute que ce soit dans les

eaux de surfaces, les eaux souterraines ou encore les glaces alors que l'autre moitié se concentre sur l'analyse de ces éléments dans la phase solide (sédiments, biote, matières en suspension [MES], déchets, ...). Il est également à noter que seules 5 publications scientifiques sur les 36 étudiées ont été publiées entre 2000 et 2010, toutes les autres ont été publiées entre 2011 et 2023 indiquant l'intérêt croissant pour les TCE et l'intérêt porté à leur devenir dans l'environnement pour la communauté scientifique.

3.1 MATRICES LIQUIDES

La préparation d'échantillons pour l'analyse des terres rares (REE) dans l'eau comprend toujours une étape de filtration à 0,45 μm voire 0,22 μm , suivie par une acidification du filtrat (acide nitrique) et d'une conservation au réfrigérateur avant analyse. Une seule publication (Nozaki et al. 2000) mentionne une phase de préparation différente puisqu'elle préconise une filtration à 0,04 μm pour éliminer la phase colloïdale, suivie d'une acidification à l'acide chlorhydrique, d'une étape de pré-concentration et enfin d'une extraction liquide/liquide (0,25 M d'un mélange de 65 % de bis(2-ethylhexyl) hydrogène phosphate et de 35 % de 2-ethylhexyl dihydrogène phosphate). Pour les échantillons d'eau de mer, il existe également une méthode de pré-concentration sur résine Nobias (Hitachi Group) (Hatje, Bruland, et Flegal 2014).

La phase dissoute peut également être pré-concentrée avant analyse directement dans le milieu, en utilisant des échantillonneurs intégratifs passifs DGT (Diffusive Gradient in Thin Films) de type cationique avec un gel diffusif en polyacrylamide et une résine de type Chelex vendues dans le commerce (Alakangas et al. 2020). Concernant les platinoïdes (PGE), les très faibles concentrations dans la phase dissoute ($< \text{ng.L}^{-1}$) imposent une étape de pré-concentration soit en laboratoire par Extraction en Phase Solide (SPE) comme mentionné dans la publication Lesniewska et al. (2020), soit *in-situ* en utilisant des DGT composées d'un gel diffusif en agarose et d'une résine de type anionique comme la Purolite ou l'AG MP-1M (Trommetter et al. 2021). Pour l'eau de mer, il existe plusieurs protocoles de pré-concentration sur résine anionique (AG1-X8) (Mashio et al. 2022) ; (Suzuki et al. 2014)) ou Dowex (Fischer et al. 2018).

Pour l'analyse des PGE dans la neige ou les glaces, les échantillons sont généralement directement acidifiés, sans filtration au préalable, afin de minéraliser et prendre en compte les PGE associés aux dépôts atmosphériques présents dans l'échantillon. Pour finir, une autre alternative de pré-concentration des PGE proposée par Gabrielli et al. (2004) consiste à réaliser cette étape de pré-concentration par évaporation d'un large volume d'échantillon avant analyse afin d'assurer la quantification des PGE (Ir et Pt) dans les glaces.

La préparation des échantillons dissous en vue de l'analyse des LSTCE est comparable à celle des REE puisqu'il y a toujours une étape de filtration avec des filtres de porosité différente (0,45 ou 0,22 μm) en fonction de la fraction étudiée, suivie d'une étape d'acidification à l'acide nitrique et d'une conservation au réfrigérateur. La préparation des eaux marines peut inclure une étape de pré-concentration d'un facteur 40 par ajout de NH_4OH suivi d'une précipitation des éléments d'intérêt par ajout de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puis d'une extraction liquide/liquide par addition d'ammonium-pyrrolidine-dithiocarbonate, d'acide chlorhydrique et de methyl-isobutyl-ketone après la filtration comme mentionné par Bu-Olayan et al. (2020). L'utilisation de résines échangeuses d'ions cationiques ou anioniques est

également mentionnée notamment pour la spéciation de Ga, Te ou Ge (Jabłońska-Czapla et al. 2020), pour Li (Tachibana, Kalak, et Tanaka 2022) et pour W (Firdaus et al. 2007).

Quel que soit l'élément étudié, la phase de pré-concentration/extraction est justifiée soit par la concentration faible dans la fraction dissoute, soit pour identifier sa spéciation (Bacon et al. 2021, J Jabłońska-Czapla et al. 2021).

3.2 MATRICES SOLIDES

La préparation des échantillons solides pour analyser les TCE comprend toujours une étape de minéralisation. Le type d'acide utilisé varie cependant en fonction de la famille de TCE étudiée et du type de matrice analysé.

Pour l'analyse des REE dans les sédiments, une minéralisation triacide avec de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique et de l'acide fluorhydrique ou tétrafluoroborique (HCl, HNO₃ et HF ou HBF₄) est classiquement réalisée avec un digesteur micro-ondes ou un bloc chauffant. L'acide chlorhydrique est parfois remplacé par de l'eau oxygénée (H₂O₂) ou de l'acide perchlorique (HClO₄) (Li Jing-Xi et al. 2015, Slukovskii et al. 2022) afin d'effectuer une extraction séquentielle des éléments en fonction de leur affinité avec la matrice étudiée.

Pour l'analyse des REE dans les plantes, Trimmel et al. (2023) préconisent une minéralisation triacide HNO₃, H₂O₂, HBF₄ par digestion micro-ondes.

Les PGE sont minéralisés de la même façon que les REE avec quelques différences en fonction de la matrice étudiée. Par exemple, l'eau oxygénée remplace l'acide chlorhydrique pour la minéralisation du biote (plantes et ...) (Komendova et al. 2020).

La review de Savignan et al. 2021 mentionne également la fusion alcaline pour la préparation de sols en vue de l'analyse des PGE.

Enfin, Abdou et al. (2016 et 2020) calcinent les échantillons de sédiments et de biote à 800°C avant l'étape de minéralisation afin de s'affranchir de la fraction organique des échantillons.

La minéralisation triacide est également majoritairement utilisée pour la préparation des sédiments, MES et sols en vue de l'analyse des LSTCE (Filella et al. 2017). Le biote ainsi que les déchets sont minéralisés uniquement avec de l'acide nitrique comme indiqué par Bu-Olayan et al. (2020). Comme pour les REE, Trimmel et al. (2023) préconisent une minéralisation triacide HNO₃, H₂O₂, HBF₄ par digestion micro-ondes pour l'analyse des LSTCE dans les plantes.

Depuis 2020, plusieurs publications scientifiques mentionnent l'utilisation d'acide tétrafluoroborique (HBF₄) à la place de l'acide fluorhydrique (HF) pour la minéralisation triacide de matrices solides (Zimmermann et al. 2020, Klein et al. 2022). L'emploi de cet acide présente de nombreux avantages par rapport à l'acide fluorhydrique puisqu'il permet de travailler sur une plus grande prise d'essai, et évite l'étape de neutralisation à l'acide borique après minéralisation ou d'évaporation à sec. Il possède les mêmes propriétés de dissolution de la silice et des matrices réfractaires mais il est beaucoup moins dangereux, ce qui est un avantage non négligeable d'un point de vue des conditions d'hygiène et de sécurité.

4. TECHNIQUES ANALYTIQUES MISES EN ŒUVRE POUR L'ANALYSE DES TCE

4.1 ANALYSE TOTALE ET SPECIATION

La technique analytique de Spectrométrie de Masse simple ou triple quadripôle couplée à un Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS ou ICP-MS/MS) est mentionnée dans 80 % des publications étudiées, quel que soit l'élément et la matrice analysés. Dans certaines études ciblées sur l'analyse dans les eaux souterraines (Alakangas et al., 2020), la glace ou la neige (Barbante et al. 2001, Gabrielli et al. 2004), l'ICP-SF-MS (ICP-MS à Secteur Magnétique) est utilisé à la place d'un ICP-MS classique, afin d'améliorer les limites de détection. En effet, sa résolution plus importante permet de s'affranchir d'un nombre important d'interférences potentielles ce qui améliore la détection de l'élément d'intérêt.

La voltamétrie est une technique d'analyse moins courante mais mentionnée dans 2 études (Abdou et al. 2016 et 2020) pour l'analyse du Platine (Pt) dans des eaux marines et des sédiments.

Les analyses de spéciation de certains TCE (Ga, Ge, In, Nb, Te), en particulier dans la phase dissoute, sont effectuées avec différents couplages composés d'une technique de séparation en amont (HPLC, GC, IC, ...) associée à un ICP-MS ou ICP-MS/MS pour la détection et la quantification (Bacon et al. 2021, Jabłońska-Czapla et al. 2021).

Enfin, certains TCE (Ti, Pt...), en particulier ceux issus d'activités humaines sont sous la forme de particules ou de nanoparticules. Dans ce cas, il peut être utile de connaître la concentration ainsi que la taille de ces particules. En milieu aqueux et en raison des faibles concentrations généralement rencontrées, la sp-ICP-MS est l'instrument de choix (Wang et al. 2020). Dans des matrices solides et plus concentrées, comme les sédiments et les organismes biologiques, la microscopie (scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM)...) ou des techniques optiques (Dynamic light scattering DLS, ICP-MS couplé au système asymétrique de fractionnement par couplage flux-force (A4FF) permettent de connaître la taille des particules (Timerbaev, Kuznetsova, et Keppler 2021). Bien souvent, une approche multi-techniques est privilégiée pour caractériser les nanoparticules (López-Sanz et al. 2019; Leopold et al. 2016; Krause et al. 2018). Si les TCE sont sous forme de nanoparticules, il est possible, soit de mettre en œuvre les techniques de préparation présentées aux paragraphes 3.1 et 3.2 et ainsi dissoudre les nanoparticules, soit de les analyser dans leur totalité par les techniques mentionnées ci-dessus. Dans ce cas, la préparation d'échantillon dépend de la mesure effectuée ensuite. Pour la sp-ICP-MS, la préparation d'échantillon doit permettre d'extraire les nanoparticules d'intérêt de la matrice, sans en modifier les propriétés (taille, concentration, état d'agglomération). Ainsi, en général, l'utilisation d'acide concentré est déconseillée au profit de méthode de digestion enzymatique ou alcaline (Sung et al. 2018; Dan et al. 2015; Borowska et Jankowski 2023).

4.2 PERFORMANCES ANALYTIQUES ET VALIDATION DE METHODE

Lorsqu'elle est mentionnée, la quantification avec la méthode d'analyse est réalisée soit par étalonnage externe à partir d'étalons mono-élémentaires ou multi-élémentaires de concentrations connues, soit par la méthode des ajouts dosés.

Dans la bibliographie, les Limites de Détection (LD) publiées sont généralement calculées en multipliant par 3 l'écart-type du ou des blancs analytiques et les Limites de Quantification (LQ) en multipliant ce même écart-type par 10.

Pour les REE dans les eaux de rivières et de pluie, Canovas et al. (2021) mentionnent des LD de l'ordre de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour La, Ce, Nd, Pr et Sm et $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu alors que Louis et al. (2020) donnent des LQ de $1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ pour tous les REE. Ces analyses ont toutes été réalisées par ICP-MS.

Guérin et al. (2011) ont analysé les LSTCE dans le biote par ICP-MS et donnent des LQ de $0,002 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour Ga, Ge, Te. Les LQ évaluées par Jabłońska-Czapla et al. (2022) sont de $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour In et Te, $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour Ga et $0,06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour Ge et Tl en analyse par ICP-MS.

La voltamétrie ou l'analyse par ICP-SF-MS utilisées en majorité pour étudier les PGE (Pt, Ir, Pd, Rh) permettent d'atteindre les limites de détection les plus faibles, de l'ordre du $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les eaux ou les glaces et du $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ dans les sédiments (Abdou et al. 2016 et 2020, Van de Velde et al. 2000). Gabrielli et al. (2004) mentionnent une LD de l'ordre du $\text{fg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les glaces après une étape de pré-concentration (facteur 40).

La justesse des méthodes analytiques développées est vérifiée en analysant des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) lorsqu'ils existent ou alors par dopage d'échantillons naturels s'il n'y a pas de MR ou de MRC disponible pour la matrice et l'élément étudié. Le tableau 5 ci-dessous regroupe une liste non exhaustive des différents MR ou MRC trouvés dans les publications scientifiques étudiées, sur le portail GeoRem (geological and environmental reference material) et sur le site de l'IAEA (International Atomic Energy Agency) en fonction de la matrice et de l'élément ou de la famille d'élément concernée. D'autres MR existent mais les valeurs données pour les TCE le sont uniquement à titre indicatif (non certifié), elles ne sont donc pas récapitulées dans le tableau ci-dessous.

De manière générale, il n'existe pas de MRC pour l'ensemble des TCE étudiés et la famille des PGE est celle pour laquelle les MRC sont les plus difficiles à trouver en raison de leur faible niveau de concentration dans l'environnement (Kouhail et al. 2022). Il n'existe pas non plus de MRC pour les eaux de mer.

Parmi les eaux de surface, il existe une eau de surface synthétique (le NIST 1643f) qui est uniquement certifiée pour Te et Tl avec des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Jabłońska-Czapla et al. 2022). Une eau de rivière est certifiée pour les REE. Concernant les REE, il existe des MRC pour tous les éléments du groupe et dans toutes les matrices étudiées à l'exception du biote. Des MRC certifiés pour l'analyse des LSTCE existent aussi dans plusieurs matrices.

Enfin, pour les PGE, des poussières de route et des sédiments sont disponibles pour Pt, Pd et Rh et pour les autres éléments du groupe (Ir et Ru), un sédiment est certifié et pour Pt seul, une algue est également certifiée.

Tableau 5 : Matériaux de Référence Certifiés retrouvés dans les publications scientifiques et sur deux sites : GeoRem et IAEA avec la matrice, l'élément certifié et son niveau de concentration.

Matrice	Nom du Matériau de Référence Certifié	Élément certifié (niveau de concentration)	Niveau et organisme de certification
Sédiment	JSD-2	REE, Ga, Ta, Pd, Pt, Ir, Rh, Ru (mg.kg ⁻¹)	MR avec valeur certifiée par Geological Survey of Japan
Poussière de route	BCR-723	Pd, Pt, Rh (µg.kg ⁻¹)	MRC produit par le JRC
Déchet électronique	ERM-EZ505	In, Pd, Pt (mg.kg ⁻¹)	MRC produit par le BAM
Sédiment	GBW07333	REE, Nb, Ta (mg.kg ⁻¹)	MR avec valeur certifiée par Institute of Geophysical and Geochemical Exploration
Sédiment	NIST 2702	Nb (mg.kg ⁻¹)	MRC produit par le NIST
Sédiment	JMS-2	In, Te (mg.kg ⁻¹)	MR avec valeur certifiée par Geological Survey of Japan
Sédiment	BCR-667	REE, Ta (mg.kg ⁻¹)	MRC produit par le JRC
Eau synthétique	NIST1643f	Te, Tl (µg.L ⁻¹)	MRC produit par le NIST
Eau de rivière	CRM 7202-b	REE (ng.g ⁻¹)	MRC produit par National Metrology Institute of Japan
Roche	BCR-2	REE, Ga, Nb, Ta, Tl (mg.kg ⁻¹)	MRC produit par le JRC
Sédiment	GBW07404	REE, LSTCE (mg.kg ⁻¹)	MR avec valeur certifiée par Institute of Geophysical and Geochemical Exploration
Sédiment	IAEA-158A	Ce, Eu, La, Li, Nd, Ni, Sm, Yb	MR avec valeur certifié par International Atomic Energy Agency (IAEA)
Sédiment	IAEA-458	Li	MR avec valeur certifié par International Atomic Energy Agency (IAEA)
Sédiment	IAEA-457	Li	MR avec valeur certifié par International Atomic Energy Agency (IAEA)
Algues	IAEA-450	Pt	MR avec valeur certifié par International Atomic Energy Agency (IAEA)
Sédiment	GBW07308	REE (µg.g ⁻¹)	MR avec valeur certifiée par Institute of Geophysical and Geochemical Exploration

Matrice	Nom du Matériau de Référence Certifié	Élément certifié (niveau de concentration)	Niveau et organisme de certification
Sol	GBW07288	Pt, Ir, Rh, Ru ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	MR avec valeur certifiée par National Research Centre of Geoanalysis
Sédiment	GBW07289	Pt, Ir, Rh, Ru ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	MR avec valeur certifiée par National Research Centre of Geoanalysis
Sol	GBW07294, GPt-1	Pt, Ir, Rh, Ru ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	MR avec valeur certifiée par Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (IGGE)
Sédiment	GPt-2	Pt, Ir, Rh, Ru ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	MR avec valeur certifiée par Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (IGGE)
Sédiment	SRM4350b, SRM4354, SRM4357	Pt, Ir, Rh, Ru ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	MRC produit par le NIST
Sédiment	GBW07319, GBW07320, GBW07321, GBW07322, GBW07323, GBW07324, GBW07325, GBW07326, GBW07327, GBW07328, GBW07329, GBW07331, GBW07433, GBW07434, GBW07435, GSD-32	LSTCE, Pt ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	MR avec valeur certifiée par National Research Centre of Geoanalysis
Sol	GBW07431, GBW07432, GXR-5, GXR-6	LSTCE, Pt ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	MR avec valeur certifiée par National Research Centre of Geoanalysis
Sol	GBW07402	REE ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	MR avec valeur certifiée par Institute of Geophysical and Geochemical Exploration
Roche	GBW07120	REE, Ga, Ge, In, Ta, Te (mg.kg^{-1})	MR avec valeur certifiée par Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (China)
Feuille pomme	SRM1515	REE (mg.kg^{-1})	MRC produit par le NIST

Matrice	Nom du Matériau de Référence Certifié	Élément certifié (niveau de concentration)	Niveau et organisme de certification
Feuille de pêcher	SRM1547	LSTCE, Pt ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	MRC produit par le NIST
Plante aquatique	BCR-60	REE, Ta, Tl ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	MRC produit par le JRC
Buisson	GBW07603 et NSC DC73349	REE ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	MR avec valeur certifiée par CNRM et par National Analysis Center for Iron & Steel (NACIS)
Epinard	GBW10015	REE ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	MR avec valeur certifiée par Institute of Geophysical and Geochemical Exploration

Concernant les TCE sous forme particulaire ou nanoparticulaire, il n'existe à ce jour aucun matériau de référence certifié pour une matrice environnementale, ce qui rend impossible la validation des données publiées.

5. SOURCES ET DONNEES D'OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

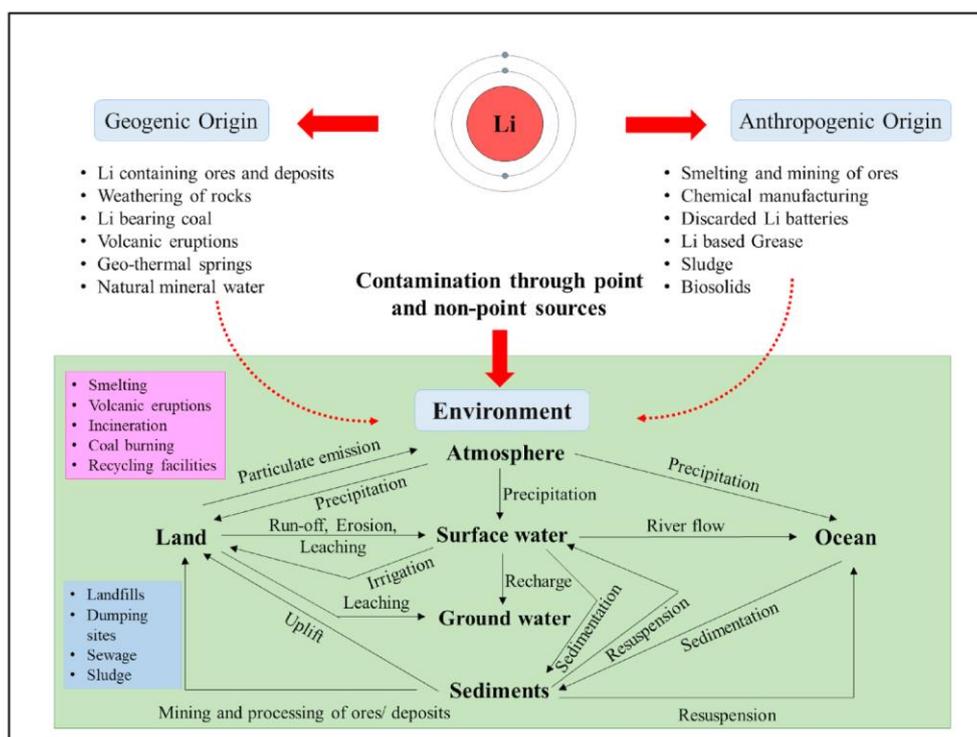
Les concentrations en TCE dans l'environnement peuvent provenir de plusieurs sources ; des sources naturelles géologiques et des sources anthropiques.

5.1 SOURCES NATURELLES ET ANTHROPIQUES

Afin d'illustrer les différentes sources possibles de contamination anthropique de l'environnement par les TCE, il a été choisi de s'appuyer sur l'exemple du Lithium. Le Li est présent dans les différents compartiments de l'environnement et de nombreuses sources géogéniques et anthropogéniques ont été recensées dans l'article de Bolan et al. (2021). Son cycle géochimique est présenté en figure 1.

Le lithium (Li) est naturellement présent sous forme métallique dans des minéraux comme les feldspaths, les micas et les illites. Le niobium (Nb) et le tantale (Ta) se trouvent presque toujours ensemble dans la nature en raison de leurs propriétés chimiques très voisines, le coltan (abréviation de columbite-tantalites) étant le minerai le plus connu. Par conséquent, ces éléments peuvent pénétrer dans l'environnement par l'entremise de drainage miniers (Filella et al. 2017).

Figure 1 : Cycle géochimique du lithium et apports anthropiques (Bolan et al. 2021)



5.1.1 Activité industrielle et minière

Les REE pénètrent dans l'environnement par l'élimination de produits de consommation et industriels (p. ex., les sites d'enfouissement), les rejets provenant de l'exploitation minière et du traitement des minéraux, et les effluents/eaux usées provenant de procédés industriels qui utilisent des REE. Ces derniers ont été détectés dans les déchets solides et les eaux usées des usines de traitement des mines et des minéraux et dans le drainage minier acide. Il a été démontré que les sols des zones touchées par les mines contiennent des REE dont les concentrations sont au moins 100 fois plus élevées que les niveaux de base de la croûte terrestre. Les sols dans un rayon de 7 km d'une usine de traitement étaient contaminés, les concentrations diminuant avec la distance des résidus. Les déchets solides, les eaux usées/effluents et les émissions atmosphériques provenant des procédés industriels (p. ex., le raffinage du pétrole, les établissements de santé) qui utilisent des REE rejettent ces micropolluants dans l'environnement. De plus, les systèmes de traitement des eaux usées urbaines, qui reçoivent divers flux d'eaux usées industrielles et municipales, sont des sources ponctuelles de REE. Par exemple, les usines de traitement des eaux usées sont les principales sources de gadolinium (Gd) anthropique détecté dans les systèmes aquatiques. Les REE dans les eaux usées sont davantage disséminés dans les systèmes aquatiques et terrestres par des processus hydrologiques (p. ex., ruissellement, lessivage) et l'irrigation des eaux usées (Gwenzi et al. 2018).

L'extraction, la fusion et les fonderies sont des sources ponctuelles de contamination majeure d'éléments, pendant l'exploitation et le traitement des gisements de minerai. Le traitement du minerai entraîne l'élimination des résidus et le rejet des effluents de résidus contenant des éléments, ce qui contamine les trois compartiments de l'environnement : l'air, l'eau et le sol. En outre, les eaux

résiduaire sont utilisées à plusieurs reprises sans traitement supplémentaire intensifiant la teneur en éléments dissous dans les systèmes d'eau.

5.1.2 Activité nucléaire et hospitalière

Le lithium est également rejeté par les centrales nucléaires. En effet, de la transmutation du bore et du lithium sous le flux des neutrons résulte le tritium, un isotope radioactif de l'hydrogène, et le lithium sert aussi au contrôle du pH de l'eau du circuit primaire. Le lithium, sous forme de lithine ou hydroxyde de lithium, est une substance associée aux effluents radioactifs (« FT_06_Rejets.pdf » s. d.).

Le gadolinium est aujourd'hui l'agent de contraste pour imagerie médicale le plus utilisé. Des concentrations élevées de Gd ont été détectées dans plusieurs rivières et lacs. La comparaison avec les concentrations d'autres métaux du groupe des terres rares (REE) a prouvé la nature anthropique du Gd qui a rapidement été attribuée à l'emploi croissant d'agents de contraste IRM à base de Gd dans les hôpitaux notamment (Telgmann et al. (2013) ; Lerat-Hardy et al. 2019).

Le platine est également utilisé en milieu médical comme médicament de chimiothérapie (Rauch et Peucker-Ehrenbrink 2015).

5.1.3. Stockage des déchets

Les composés à base de Li sont utilisés lors du traitement de l'aluminium (Al), des traitements chimiques (p. ex., les traitements de sols en béton nano-Li, de la purification de l'air, les composés organiques et les agents de séchage), de la fabrication de produits pharmaceutiques, de lubrifiants, des batteries Li-ion (B-Li) pour appareils électriques et véhicules électriques, et au cours de la production de verre et de céramique et sont donc des sources potentielles.

Comparé aux autres TCE présents dans les batteries (comme le Cobalt notamment) Li a un faible taux de recyclage, les batteries B-Li usées sont donc une source potentielle de contaminants dans l'environnement (Bolan et al. 2021).

Les décharges agissent comme des réservoirs de REE, car elles sont souvent utilisées pour l'élimination des REE après consommation des déchets d'équipements électroniques et électriques (DEEE). Par exemple, les écrans d'ordinateur et les écrans de télévision contiennent des REE, en particulier Eu. Les autres sources de REE comprennent les usines de recyclage des DEEE et d'autres déchets contenant des REE, comme les lampes fluorescentes (Gwenzi et al. 2018).

5.1.4. Epandages agricoles

Les épandages agricoles avec les boues des installations de traitement des eaux usées sont une autre source potentielle de contamination par les éléments et notamment par le Li.

Les eaux peuvent être fortement polluées par les activités agricoles notamment dû à l'addition de fertilisant à base de Sr (Tricca et al. 1999).

5.1.5 Ruissellement urbain

Le ruissellement urbain est une autre source importante de pollution. De nombreuses substances déposées sur les matériaux de surface sont lavées et transportées vers les systèmes de drainage et les plans d'eau à proximité. A titre d'exemple, les métaux utilisés dans les pots catalytiques du groupe du platine peuvent être lessivés vers les cours d'eau (Abdou et al. 2020).

5.2 DONNEES D'OCCURRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Depuis une dizaine d'années, un nombre grandissant d'études s'est intéressé à la contamination aux TCE liés aux activités humaines dans l'environnement. Cependant, peu d'études sont en mesure de mettre en évidence et sans équivoque une contamination environnementale en TCE. Cette revue de littérature s'intéresse donc aux études traitant des éléments du Tableau 4 en se limitant aux années postérieures à 2010. La principale difficulté à effectuer cette revue de littérature réside dans le fait que peu d'études citent les TCE en tant que tels, mais pourtant un grand nombre de publications les étudie. Cette revue n'est pas exhaustive mais tente de donner un aperçu des informations disponibles en privilégiant les études réalisées sur le territoire français. Les compartiments environnementaux d'intérêt sont les suivants : les eaux de surface, l'eau de mer, les sédiments de rivières et les sédiments marins, le biote, les sols, et les plantes. Les TCE ont été recherchés dans les bases de données ADES, Portail national d'accès aux données sur les eaux souterraines et NAiADE, Portail national d'accès aux relevés d'observation sur la qualité des cours d'eau et des plans d'eau pour vérifier si, pris individuellement, ils étaient déjà analysés dans l'environnement. Sur ADES, les données sont absentes pour la plupart des TCE recherchés à l'exception des éléments suivants : Pd et W pour lesquels les données sont très rares et pour Bi, Pt et Gd, pour lesquels, quelques données récentes sont trouvées. Sur NAiADE, seules des données assez anciennes (avant 2015) ont été trouvées pour les éléments suivants : Tb, Gd et Pt.

Les données d'occurrences, les techniques d'analyses utilisées, l'année de mesures des TCE retenus pour cette étude (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) sont présentées dans le Tableau 6.

Les données d'occurrence ont été cherchées à l'échelle de la France, puis de l'Europe.

Les TCE regroupant des éléments chimiques aux propriétés diverses sont susceptibles d'être présents majoritairement soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase solide (sous forme de particules ou adsorbés à des particules), ou encore sous la forme de colloïdes ou nanoparticules. A titre d'exemple, le platine est utilisé sous la forme nano (pour les pots catalytiques), ainsi il est susceptible de se retrouver sous la forme de nanoparticules dans l'environnement.

Tableau 6 : données d'occurrences des TCE dans l'environnement

Eléments chimiques	Matrices	Teneurs mesurées	Techniques utilisées	Années de mesures	Sources
Gallium Ga	eau de rivière (Europe)	<2-160 (median 11) ng.L ⁻¹	ICP-SF-MS		Fillela, 2018
	Sols (Europe)	0,54-34,3 µg.g ⁻¹	ICP-SF-MS		Fillela, 2018
	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	14-20 ng.g ⁻¹	ICP-MS	2010 à 2020	Klein, 2022
	Eaux souterraines (Roumanie)	1380-121000 ng.L ⁻¹		2019-2021	Kouhail, 2022
Germanium Ge	Eau de rivière (Europe)	<5-120 (median 9) ng.L ⁻¹	ICP-SF-MS		Fillela, 2018
	Eau de mer (Europe)	0,17-2,8ng.L ⁻¹	ICP-SF-MS	1998	Fillela, 2018
	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	1,2-2,3 µg.g ⁻¹	ICP-MS	2010 à 2020	Klein, 2022
ΣREEs	Eaux souterraines volcaniques (Roumanie)	0,0172-0,1893 ng.L ⁻¹			Kouhail, 2022
	Eaux de rivière (Moselle, France)	74 - 487 ng.L ⁻¹	ICP-MS	Décembre 2019	Louis, 2020
Lathane La	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	18,7-58,9 µg.g ⁻¹	ICP-MS	2012 à 2020	Klein, 2022
	SPM (Rivières donnant sur Golf du Lyon, France)	27,58 -47,43 µg.g ⁻¹	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	SPM (Canyons du Golf du Lyon, France)	22,26 -26,38 µg.g ⁻¹	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	Eponges (Mer Méditerranée France)	1 à 5,1 µg. g ⁻¹	ICP-MS	Juin 2020	Orani, 2022
	Eau de rivière (Rhin Allemagne)	78,7 µg.g ⁻¹	ICP-MS		Bau, 2018
	Eau de côtière (Mer du Nord Allemagne)	2,89 µg.g ⁻¹	ICP-MS		Bau, 2018
	Sédiments (Pays Bas)	30,1 µg.g ⁻¹	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Pologne)	33,4 µg.g ⁻¹	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Loire, France)	46,8 µg.g ⁻¹	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Seine, France)	26,6 µg.g ⁻¹	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Adour, France)	39,3 µg.g ⁻¹	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Mayenne, France)	35,6 µg.g ⁻¹	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Var, France)	33,5 µg.g ⁻¹	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Irlande)	28,8 µg.g ⁻¹	ICP-MS		Bayon, 2015

Éléments chimiques	Matrices	Teneurs mesurées	Techniques utilisées	Années de mesures	Sources
	Sédiments (Estonie)	44,8 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Finland)	51,2 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
Lithium Li	Eau souterraine (Islande)	130-10 000 nmol.L-1			Bolan, 2021
	Eau de rivière (Islande)	116-237 nmol.L-1			Bolan, 2021
	Eau de mer (atlantique nord)	0,22 µg.g-1			Bolan, 2021
	Eau de mer (eau côtière, Mer du nord)	0,1 µg.g-1			Bolan, 2021
	Sédiments (côtière- Grèce)	9,74-37,1 mg.kg-1			Bolan, 2021
	Sédiments (de rivière France)	41-73 µg.g-1			Bolan, 2021
	Sédiments (Islande)	6,2-57,3 µg.g-1			Bolan, 2021
	Sédiments (Antille)	35,2-74,3 µg.g-1			Bolan, 2021
Nobium Nb	Eau de rivière (Europe)	<2-96 (median 4) ng.L ⁻¹	ICP-MS		Fillela, 2018
	Eau de mer (Europe)	0,2-0,5 ng.L-1	ICP-MS	1998	Fillela, 2018
	Sols (Europe)	0,45-134 µg.g-1	ICP-MS		Fillela, 2018
	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	8-18,2 µg.g-1	ICP-MS	2011 à 2020	Klein, 2022
	Moules (Espagne)	9,92-234,88 ng.g-1	ICP-MS	2010	Costas-Rodríguez, et al. 2010
Indium In	Eau de rivière (Europe)	<2-15(median 4) ng.L ⁻¹	ICP-MS		Fillela, 2018
Platine Pt	Sédiments (Estuaire de la Gironde France)	~ 1 pmol.g ⁻¹ to 7 pmol.g ⁻¹	voltamperométrie	1953 à 2000	Abdou,2016
	Sédiments (Europe)	6 ng.g ⁻¹ to 15 ng.g-1	ICP-MS		Fillela, 2018
	Eau de mer (estuaire de la Gironde)	0,38 pmol.L-1	voltamperométrie	Juin 2017	Abdou, 2020
	Eau de mer (Bassin d'Arcachon)	0,48 pmol.L-1	voltamperométrie	Avril 2015	Abdou, 2020
	Eau de mer (port de Gênes)	0,56 pmol.L-1	voltamperométrie	Avril 2016	Abdou, 2020
	Eaux côtières (Grèce)	<10 ng.L-1			Kouhail, 2022
Rhodium Rh	Eaux côtières (Grèce)	<10 ng.L-1			Kouhail, 2022
	Eau de Mer (Mer Morte)	<50 -330 ng.L-1			Kouhail, 2022
Ruthérium Ru	Eaux côtières (Grèce)	60-300 ng.L-1			Kouhail, 2022

Éléments chimiques	Matrices	Teneurs mesurées	Techniques utilisées	Années de mesures	Sources
Néodyme Nd	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	24-54 µg.g-1	ICP-MS	2010 à 2020	Klein, 2022
	Eau de rivière (Rhin Allemagne)	2,31 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Eau de côtière (Mer du Nord Allemagne)	4,6 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	SPM (Rivières donnant sur Golf du Lyon, France)	23,39 - 42,40 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	SPM (Canyons du Golf du Lyon, France)	19,14-22,42 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	Sédiments (Chine)	5,90-30,57 µg.g-1	ICP-MS/MS		Zhao, 2022
	Sédiments (Pays Bas)	27,2 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Pologne)	27,8 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Loire, France)	39,7 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Seine, France)	25,7 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Adour, France)	33,6 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Mayenne, France)	32,6 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Var, France)	27,1 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Irlande)	26,0 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Estonie)	31,1 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Finlande)	44,5 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
Praséodyme Pr	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	6,3-14,9 µg.g-1	ICP-MS	2010 à 2020	Klein, 2022
	SPM (Rivières donnant sur Golf du Lyon, France)	6,20 - 11,16 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	SPM (Canyons du Golf du Lyon, France)	5,07-5,92 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	Eau de rivière (Rhin Allemagne)	5,35 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Eau de côtière (Mer du Nord Allemagne)	1,05 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Eau de rivière (Rhin Allemagne)	29 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Eau de côtière (Mer du Nord Allemagne)	4,9 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Sédiments (Pays Bas)	7,17 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Pologne)	7,53 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015

Eléments chimiques	Matrices	Teneurs mesurées	Techniques utilisées	Années de mesures	Sources
	Sédiments (Loire, France)	10,60 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Seine, France)	6,91 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Adour, France)	9,0 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Mayenne, France)	8,65 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Var, France)	7,43 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Irlande)	6,97 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Estonie)	9,10 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Finlande)	9,87 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
Terbium Tb	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	690-1180 µg.kg-1	ICP-MS	2010 à 2020	Klein, 2022
	Eau de rivière (Rhin Allemagne)	0,998 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Sédiments (Pays Bas)	0,70 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Pologne)	0,66 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Loire, France)	0,94 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Seine, France)	0,70 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Adour, France)	0,83 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Mayenne, France)	0,90 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Var, France)	0,61 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Irlande)	0,68 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Estonie)	0,72 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Finlande)	1,02 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Eau de côtière (Mer du Nord Allemagne)	0,338 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	SPM (Rivières donnant sur Golf du Lyon, France)	0,49 -0,88 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	SPM (Canyons du Golf du Lyon, France)	0,39-0,46 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
Dysprosium Dy	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	4-6,9 µg.g-1	ICP-MS	2010 à 2020	Klein, 2022
	Eau de rivière (Rhin Allemagne)	6,08 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018

Éléments chimiques	Matrices	Teneurs mesurées	Techniques utilisées	Années de mesures	Sources
	Sédiments (Pays Bas)	4,13 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Pologne)	4,00 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Loire, France)	5,42 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Seine, France)	4,27 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Adour, France)	5,06 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Mayenne, France)	5,43 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Var, France)	3,63 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Irlande)	4,04 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Estonie)	4,59 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Finland)	5,85 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Eau de côtière (Mer du Nord Allemagne)	2,4 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	SPM (Rivières donnant sur Golf du Lyon, France)	2,79 - 4,94 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	SPM (Canyons du Golf du Lyon, France)	2,30-2,75 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
Gadolinium Gd	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	4,6-8,6 µg.g-1	ICP-MS	2010 à 2020	Klein, 2022
	SPM (Rivières donnant sur Golf du Lyon, France)	3,06 -5,79 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	SPM (Canyons du Golf du Lyon, France)	2,50-2,92 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	SPM (Vosges, France)	3,8 - 7,6 µg.g-1	ICP-MS		Tricca, 1999
	Eau souterraine (Vosges)	6,4 ng/L	ICP-MS		Tricca, 1999
	Eaux de rivière (Rhin, France)	1,3-3,8 ng/L	ICP-MS		Tricca, 1999
	Eau de rivière (Rhin Allemagne)	11 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Eau de côtière (Mer du Nord Allemagne)	2,47 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Sédiments (Pays Bas)	4,50 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Pologne)	4,07 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Loire, France)	6,08 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Seine, France)	4,19 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015

Éléments chimiques	Matrices	Teneurs mesurées	Techniques utilisées	Années de mesures	Sources
	Sédiments (Adour, France)	5,10 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Mayenne, France)	5,64 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Var, France)	3,93 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Irlande)	4,24 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Estonie)	4,19 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Finlande)	6,48 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
Samarium Sm	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	5,2-8,6 µg.g-1	ICP-MS/MS	2010 à 2020	Klein, 2022
	SPM (Rivières donnant sur Golf du Lyon, France)	4,42 - 8,33 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	Eau de rivière (Rhin Allemagne)	12,7 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Eau de côtière (Mer du Nord Allemagne)	1,23 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Sédiments (Pays Bas)	5,37 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Pologne)	4,98 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Loire, France)	7,48 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Seine, France)	4,94 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Adour, France)	5,25 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Mayenne, France)	6,36 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Var, France)	4,83 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Irlande)	4,97 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Estonie)	5,42 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Finlande)	8,19 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
Cérium Ce	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	45-120 µg.g-1	ICP-MS/MS	2010 à 2020	Klein, 2022
	Sédiments (Chine)	15,02-80,59 µg.g-1	ICP-MS/MS		Zhao, 2022
	SPM (Rivières donnant sur Golf du Lyon, France)	51,85-95,83 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	SPM (Canyons du Golf du Lyon, France)	42,64-49,48 µg.g-1	ICP-MS	décembre 2003	Roussier, 2013
	Eau de rivière (Rhin Allemagne)	29 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Eau de côtière (Mer du Nord Allemagne)	4,9 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018

Éléments chimiques	Matrices	Teneurs mesurées	Techniques utilisées	Années de mesures	Sources
	Sédiments (Pays Bas)	62 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Pologne)	66 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Loire, France)	46,8 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Seine, France)	60 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Adour, France)	80 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Mayenne, France)	74 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Var, France)	65 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Irlande)	61 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Estonie)	75 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Finland)	108 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
Scandium Sc	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	8,1- 18,1 µg.g-1	ICP-MS/MS	2010 à 2020	Klein, 2022
Tantale Ta	Eau de rivière (Europe)	<2-14 (median<2) ng.L ⁻¹	ICP-MS		Fillela, 2018
	Eau de mer (Europe)	0,02-1,2 ng.L-1	ICP-MS	1998	Fillela, 2018
	Sols (Europe)	<0,05-6,78 µg.g-1	ICP-MS		Fillela, 2018
	Sédiments (Mer du Nord, Allemagne)	800-1400 µg.kg-1	ICP-MS	2012 à 2020	Klein, 2022
Tellurium Te	Eau de rivière (Europe)	<2-32 (median<2) ng.L ⁻¹	ICP-MS		Fillela, 2018
	Eaux souterraines (Roumanie)	27 ng.L-1		2019-2021	Kouhail, 2022
Yttrium Y	Eau de rivière (Rhin Allemagne)	37,5 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Eau de côtière (Mer du Nord Allemagne)	26 µg.g-1	ICP-MS		Bau, 2018
	Sédiments (Pays Bas)	25,1 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Pologne)	24,1 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Loire, France)	31,3 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Seine, France)	26,6 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Adour, France)	32,0 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Mayenne, France)	32,5 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Var, France)	21,7 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015

Éléments chimiques	Matrices	Teneurs mesurées	Techniques utilisées	Années de mesures	Sources
	Sédiments (Irlande)	23,9 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Estonie)	29,3 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015
	Sédiments (Finlande)	33,2 µg.g-1	ICP-MS		Bayon, 2015

Les TCE pour lesquels le plus de données ont été trouvées sont Ga, Ge, Li, Pt, Ta et Te. Pour les éléments suivants : Bi, Ti, W, Pd, Ir, aucune étude n'a traité d'une éventuelle contamination en France ou en Europe à notre connaissance. Aucune donnée n'a non plus été trouvée sur les plantes en Europe ou en France. Pour tous les éléments retenus, des données ont été trouvées dans les sédiments.

Une compilation des concentrations des LSTCE issue du programme FOREGS a été reportée dans des eaux de rivières (Filella et al. 2018). Dans ce programme, 800 échantillons d'eau de rivières à travers toute l'Europe ont été analysés. Cet article offre un ordre d'idée du niveau de concentrations de ces éléments analysés selon une méthode d'analyse multi-élémentaire par ICP-MS attendus pour cette matrice. L'analyse de tous les éléments considérés (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) dans des échantillons environnementaux par ICP-MS est loin d'être simple, en particulier au niveau du ng.L⁻¹ ou inférieur. Une combinaison d'instruments sensible, de contrôle de contamination méticuleux et de correction d'interférence spectrale efficace est nécessaire pour obtenir des données analytiques fiables.

L'étude de (Guérin et al. 2011) propose une base de données concernant les niveaux d'occurrence d'éléments chez différentes espèces de poissons marins et autres produits de la mer qui peuvent être utilisés à des niveaux national et international pour estimer l'exposition alimentaire de la population générale. Des données de fond ont notamment été trouvées pour Ga, Ge, Te et Li.

Dans l'étude de Klein et al. (2022), une série chronologique (de 2010 à 2020) d'échantillons de sédiments de deux emplacements (un proche de la côte et un plus loin en mer) de la mer du Nord allemande ont été analysés pour déterminer leurs fractions massiques en TCE. Les résultats obtenus présentés dans le tableau 7 sont extraits du tableau 6 pour Ga, Ge, Nb, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ta.

Tableau 7 : Concentration en TCE dans des sédiments de Mer du Nord (Allemagne) analysés par ICP-MS de 2010 à 2022 (Klein et al. 2022)

	Teneurs mesurées
Gallium Ga	14-20 mg.kg ⁻¹
Germanium Ge	1,2-2,3 mg.kg ⁻¹
Lanthane La	18,7-58,9 mg.kg-1
Niobium Nb	8-18,2 mg.kg ⁻¹
Néodyme Nd	24-54 mg.kg-1
Praséodyme Pr	6,3-14,9 mg.kg-1
Terbium Tb	0,690-1,180 mg.kg-1
Dysprosium Dy	4-6,9 mg.kg-1
Gadolinium Gd	4,6-8,6 mg.kg-1
Samarium Sm	5,2-8,6 mg.kg-1
Cérium Ce	45-120 mg.kg-1
Tantale Ta	0,800-1,400 m g.kg-1

L'étude n'a montré aucune variation des fractions massiques au cours de ces dix dernières années. De même, les données obtenues sur les sédiments prélevés dans

les deux zones géographiques n'ont pas permis de conclure quant à des apports anthropiques de TCE dans la mer du Nord jusqu'à présent. Cependant ces fractions de TCE déterminées dans les échantillons de sédiments peuvent servir de valeurs de référence ou de fond pour bien comprendre le comportement de ces éléments dans le milieu marin ainsi que leur origine, leur devenir et leur distribution au sein du continuum terre-rivière-mer dans les années à venir. En effet, avec l'augmentation de l'utilisation des TCE pour la transition énergétique, ces valeurs sont susceptibles de varier au cours des prochaines années ou décennies.

Dans l'article de Kouhail et al. (2022), un bref examen de l'état actuel de la recherche sur les TCE dans les eaux souterraines à partir des travaux publiés au cours des deux dernières années (2019-2021) est présenté. Cette revue n'est pas exhaustive et ne rapporte que les études les plus pertinentes et récentes dans ce domaine. Peu de données ont été trouvées à l'échelle de l'Europe. Cette revue met d'ailleurs en lumière les lacunes pour de nombreux TCE que les auteurs expliquent par un manque de méthodes analytiques pour ces éléments ou un manque de sensibilité de ces méthodes. Ils notent également un manque de données des niveaux de contamination du milieu par les TCE au cours de leur usage courant puisqu'une grande partie des articles trouvés pour rédiger cette revue fait surtout état de contamination locale liée aux activités classiques anthropogéniques (activités industrielles, drainage acide minier...).

Les activités anthropiques liées aux nouvelles technologies peuvent perturber de plus en plus les cycles biogéochimiques des REE. Une perspective basée sur le bassin versant est donc nécessaire pour distinguer les changements naturels (c.-à-d., les changements dans la lithologie) et les sources anthropiques de REE. Dans l'étude de Louis et al. (2020a), les profils, les anomalies et les flux de REE ont été étudiés dans la partie française du bassin de la Moselle (la Moselle elle-même et certains de ses chenaux et affluents). Les profils de REE dans les eaux du cours d'eau étaient très variables et principalement liés à la lithologie sous-jacente complexe (granit, grès, tuf). Le long de la Moselle, la présence d'anomalie sur le Ce a été observée et peut s'expliquer par deux raisons. La première est liée à des changements de pH et des variations de la concentration en carbone organique dissous. La seconde pourrait être liée à des effluents de station d'épuration donc d'origine anthropique. De même, la présence d'anomalies positives de Gd et un schéma d'enrichissement régulier des REEs légers (LREEs; La, Ce, Pr, Nd) par rapport aux REEs (HREEs; Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) sur les substrats de grès/calcaire ont également été observés et ont été expliqués par la présence d'unité d'assainissement non collective qui rejetait des effluents contaminés en Ga. Dans l'article de Lerat-Hardy et al. (2019), des anomalies positives en Gd avait également été observée dans la Garonne et attribué à une augmentation du nombre de patients subissant des examens IRM avec une injection d'agent de contraste.

Roussiez et al. (2013) ont testé la capacité des REE à retracer l'origine lithogénique des matières particulaires en suspension (MES) s'échappant du Golfe du Lion (nord-ouest de la Méditerranée) lors de la crue océanique exceptionnelle de décembre 2003. Pour cela, des MES ont été recueillies simultanément à l'entrée (embouchures de rivière) et à la sortie (têtes de canyon) de l'hydrosystème pour l'analyse des éléments suivants : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb,

Dy. Des concentrations plus faibles en REE ont été observées en sortie de l'hydrosystème par rapport à l'embouchure des rivières. Un enrichissement des LREE par rapport aux HREE a été observé dans les MES des deux zones de prélèvements indiquant une même source géogénique de MES de la rivière aux têtes de canyons.

Des concentrations de REE dont Y ont été déterminées par Bau et al. (2018) selon différentes méthodes de préparation des échantillons (digestion à pression acide et fusion sélective par laser) et d'analyse (solution ICP-MS et LA-ICP-MS sur billes de verre). Des données de niveau de base ont ainsi été répertoriées dans de l'eau de mer côtière (mer du Nord) et de l'eau de rivière (fleuve Rhin) et sont présentées dans le tableau 6.

Au cours des dernières décennies, les éléments REE et leurs isotopes radioactifs ont reçu une attention considérable en géochimie sédimentaire, en tant que traceurs de l'histoire géologique de la croûte continentale et des études de provenance. Dans l'étude de Bayon et al. (2015), les concentrations élémentaires et les compositions isotopiques du néodyme (Nd) pour un grand nombre de sédiments collectés près de l'embouchure des rivières du monde entier, y compris certains des principaux fleuves du monde, ont été rapportées. Seuls les niveaux de fond dans les sédiments prélevés en France et en Europe, qui ont été répertoriés dans le tableau 6, ont été retenus de cette étude géologique.

Une revue sur le lithium dans laquelle des concentrations dans différentes matrices telles que les sédiments, l'eau de mer, les eaux souterraines et les eaux de rivières sont données et répertoriées dans le tableau 6, a été proposée par Bolan et al. (2021).

Les données d'occurrence des TCE sous forme de nanoparticules sont encore peu nombreuses dans les matrices environnementales et les organismes. Citons les exemples de l'étude de la présence de dioxyde de titane dans des mollusques bivalves en Espagne avec des concentrations entre $2 \cdot 10^7$ et $1 \cdot 10^8$ part/g avec des diamètres entre 50 nm et 70 nm (Taboada-López et al. 2018), ou celle du dioxyde de titane dans les eaux de surface du lac Taihu en Chine qui montre des concentrations de l'ordre de $3 \cdot 10^5$ part/ml et une taille moyenne de 65nm (Wu et al. 2020).

6. BIOACCUMULATION ET SANTE HUMAINE

6.1 BIOACCUMULATION

Des données de bioaccumulation avérée, non exhaustives ont été répertoriées dans le tableau 8 et analysée dans le paragraphe suivant.

Tableau 8: données d'occurrences des TCE dans les organismes

Éléments chimiques	Matrices	Teneurs mesurées	Techniques utilisées	Années de mesures	Sources
Gallium Ga	Moules (Espagne)	20-580 ng.g ⁻¹	ICP-MS	2010	Costas-Rodríguez, et al. 2010
	Poissons (France)	1-5 ng.g ⁻¹	ICP-MS	2011	Guérin et al. 2011
	Crustacés (France)	1-54 ng.g ⁻¹	ICP-MS	2011	Guérin et al. 2011
Germanium Ge	Poisson (France)	1-9 ng.g ⁻¹	ICP-MS	2011	Guérin et al. 2011
	Crustacés (France)	1-5 ng.g ⁻¹	ICP-MS	2011	Guérin et al. 2011
Lathane La	Eponges (Mer Méditerranée France)	1 à 5,1 µg. g ⁻¹	ICP-MS	Juin 2020	Orani, 2022
Lithium Li	Poisson (France)	1-105 ng.g ⁻¹	ICP-MS	2011	Guérin et al. 2011
	Crustacés (France)	5-245 ng.g ⁻¹	ICP-MS	2011	Guérin et al. 2011
Platine Pt	Huitres (Estuaire de la Gironde France)	0,80- 3,1 pmol.g ⁻¹	voltamperométrie	1981 à 2013	Abdou,2016
	moules (Europe)	~0.09 to 0.66 ng.g ⁻¹	ICP-MS		Fillela, 2018
	phytoplancton (estuaire de la Gironde)	3,01 pmol.g ⁻¹	voltamperométrie	Juin 2017	Abdou, 2020
	huitre (estuaire de la Gironde)	1,69 pmol.g ⁻¹	voltamperométrie	Juin 2017	Abdou, 2020
	phytoplancton (Bassin d'Arcachon)	11,76 pmol.g ⁻¹	voltamperométrie	Avril 2015	Abdou, 2020
	huitre (Bassin d'Arcachon)	1,01 pmol.g ⁻¹	voltamperométrie	Avril 2015	Abdou, 2020
	phytoplancton (Port de Gènes)	23,77 pmol.g ⁻¹	voltamperométrie	Avril 2016	Abdou, 2020
	huitre (Port de Gènes)	2,44 pmol.g ⁻¹	voltamperométrie	Avril 2016	Abdou, 2020
Néodyme Nd	Eponges (Mer Méditerranée France)	0,7-1,5 µg.g ⁻¹	ICP-MS	Juin 2020	Orani, 2022

Éléments chimiques	Matrices	Teneurs mesurées	Techniques utilisées	Années de mesures	Sources
	Moules (Espagne)	17,09-419,82 ng.g-1	ICP-MS	2010	Costas-Rodríguez, et al. 2010
Praséodyme Pr	Eponges (Mer Méditerranée France)	0,29-0,39 mg.kg-1	ICP-MS	Juin 2020	Orani, 2022
Terbium Tb	Eponges (Mer Méditerranée France)	0,05 µg.g-1	ICP-MS	Juin 2020	Orani, 2022
Dysprosium Dy	Eponges (Mer Méditerranée France)	0,09-0,21 µg.g-1	ICP-MS	Juin 2020	Orani, 2022
Gadolinium Gd	Eponges (Mer Méditerranée France)	0,11-0,27 µg.g-1	ICP-MS	Juin 2020	Orani, 2022
Samarium Sm	Eponges (Mer Méditerranée France)	0,13-0,29 µg.g-1	ICP-MS	Juin 2020	Orani, 2022
	Moules (Espagne)	3,20-92,22 ng.g-1	ICP-MS	2010	Costas-Rodríguez, et al. 2010
Cérium Ce	Eponges (Mer Méditerranée France)	0,5 à 3,2 µg.g-1	ICP-MS	Juin 2020	Orani, 2022
Tantale Ta	Moules (Espagne)	<LOD-211,47 ng.g-1	ICP-MS	2010	Costas-Rodríguez, et al. 2010
Tellurium Te	Moules (Espagne)	<LOD-5,91 ng.g-1	ICP-MS	2010	Costas-Rodríguez, et al. 2010
	Poisson (France)	1-7 ng.g-1	ICP-MS	2011	Guérin et al. 2011
	Crustacées (France)	3-12 ng.g-1	ICP-MS	2011	Guérin et al. 2011
Yttrium Y	Eponges (Mer Méditerranée France)	0,31 à 1,7 µg.g-1	ICP-MS	Juin 2020	Orani, 2022
	Moules (Espagne)	13,28-281,32 ng.g-1	ICP-MS	2010	Costas-Rodríguez, et al. 2010

Dans l'article de Costas-Rodríguez et al. (2010), certains LSTCE (Ga, Nb, Ta, Te) ainsi que de nombreuses terres rares sont mesurés dans des moules de Galice (Espagne). L'objectif de cette étude était de mettre au point une méthode pour connaître l'origine des moules analysées selon la composition en éléments. Des données de niveaux de base de Ga, Nb, Ta, Te, Ce, Nd, Pr, Sm, et Y ont ainsi été trouvées.

Dans l'article de Abdou et al. 2020, la concentration en Pt a été mesurée dans l'eau de mer et dans des organismes aquatiques provenant d'environnements côtiers français et italien très différents : l'estuaire de la Gironde, le bassin d'Arcachon et un port italien de Gènes. Les résultats ont été corrélés aux variables principales (matière particulaire en suspension, le pH, la salinité, les radiations du soleil, le taux d'oxygène dissous, la température). En reflétant l'état général de la contamination en Pt de trois sites contrastés comprenant une zone côtière ouverte et des sites semi-clos urbanisés, et présentant des facteurs de bioconcentration relativement élevés (jusqu'à 42), les algues marines (phytoplancton) devraient être considérées comme un traceur pertinent des zones côtières de la distribution de Pt à court terme. A l'inverse, les organismes de niveau trophique supérieur (huîtres) n'ont pas montré de bioamplification du Pt.

D'autres données sur le Pt ont été trouvées dans l'article de Abdou et al. (2016). En effet, des mesures dans le temps de Pt dans des sédiments et dans des échantillons de biote (l'huître creuse, *Crassostrea gigass*) ont permis d'identifier d'autres sources continentales qui contribuent à la pression de Pt dans le système fluvial-estuarien de la Gironde. Ainsi, les résultats montrent clairement deux sources majeures successives de contamination : une ancienne source ponctuelle provenant d'activités industrielles dans le bassin versant du Lot et une source diffuse récente liée à l'utilisation croissante de Pt dans les convertisseurs catalytiques de véhicules. Les données sur les concentrations de Pt dans les huîtres suggèrent que (i) Pt est biodisponible dans les estuaires pour les bivalves, (ii) les huîtres sont des biomoniteurs appropriés de la contamination de Pt dans l'environnement, et (iii) les huîtres de l'estuaire de la Gironde ont enregistré la succession de différentes sources de Pt dans le bassin versant de la Gironde, couvrant les ~35 dernières années (1981 à 2013). L'évolution récente et la dominance des convertisseurs catalytiques dérivés de Pt enregistrés dans les huîtres et l'utilisation généralisée de cette technologie dans le monde entier suggèrent clairement que d'autres bassins versants subissent également de profonds changements dans leur teneur en Pt. L'augmentation prévue de la densité de population dans les zones côtières augmentera probablement fortement la pression en Pt dans les environnements côtiers.

Il existe quelques données sur les concentrations de Nb et de Ta dans les organismes marins. Des concentrations de Ta allant de 5 à 350 ng.g⁻¹ dans différentes espèces d'algues récoltées dans la baie de Loreto (Golfe de Californie, Mexique) ont été mesurées. En considérant une teneur en Ta dissous dans des eaux côtières de surface de 0,2 pmol.kg⁻¹ (soit 36 ng.g⁻¹), un important facteur de bioaccumulation a pu être déterminé, indiquant une accumulation de cet élément par les algues. Les concentrations de Ta dans les invertébrés et les poissons des zones côtières du Chili ont été rapportées par Espejo et al. (2018). Chez les macros invertébrés, des concentrations allant de 0,17 à 7,8 ng.g⁻¹ ont été mesurées, alors que dans les poissons, elles variaient de 0,61 à 14,0 ng.g⁻¹. Une corrélation entre les concentrations de Ta et le niveau trophique de cet élément dans les zones côtières échantillonnées indique une bioamplification du Ta par les réseaux trophiques aquatiques (Romero-Freire et al. 2019, Costas-Rodríguez, Lavilla, et Bendicho 2010).

Ces dernières années, l'utilisation généralisée des REE a soulevé la question de leurs effets nocifs sur le milieu aquatique. Ils sont maintenant considérés comme des contaminants d'intérêt émergents. Malgré l'intérêt croissant de ceux-ci dans l'industrie moderne, il subsiste un manque de connaissances sur leur impact potentiel sur l'environnement et en particulier sur le milieu marin. Dans ce contexte, la nécessité de disposer d'outils de surveillance pour évaluer l'état de pollution des REE dans les écosystèmes marins est considérée comme la première étape vers leur évaluation des risques. À l'instar des moules, les éponges sont devenues une espèce clé de biosurveillance de la pollution chimique marine. Leur position clé à un faible niveau de la chaîne trophique en fait des organismes modèles appropriés pour l'étude du transfert potentiel des REE par le réseau trophique aquatique. C'est pourquoi, Orani et al. 2022 ont entrepris une étude comparative en laboratoire sur sept espèces d'éponges marines, évaluant leur capacité à accumuler des REE et à potentiellement transférer ces contaminants à des niveaux plus élevés dans la chaîne trophique. Une expérience dans des conditions contrôlées a été réalisée et la variabilité intra et inter-espèces des REEs a été surveillée dans les corps d'éponges par ICP-MS. Les concentrations dans les échantillons d'éponges témoins, prélevés en mer Méditerranée ont été répertoriées dans le tableau 6 pour les éléments suivants : La, Nd, Pr, Dy, Sm, Ce et Y. Cette étude montre donc, pour la première fois, le potentiel des éponges marines en tant que bio-moniteur des REEs ainsi que leur application possible dans la biorestauration des sites pollués.

En étudiant la distribution des REE dans les sédiments marins et le biote marin, l'étude de Zhao et al. (2022) permet de mieux comprendre les sources, la bioaccumulation et les risques pour la sécurité alimentaire des REE dans les écosystèmes marins. L'analyse des sédiments a confirmé que les REE légers sont séquestrés de préférence dans les sédiments marins. Or, les TCE dans les sédiments sont biodisponibles pour le biote.

La distribution et la bioaccumulation de 14 REE dans les sédiments marins et les biotes le long des côtes chinoises ont été évaluées. La concentration totale de REE (Σ REE) dans les sédiments allaient de 41 à 171 mg.kg⁻¹. Les concentrations de Ce et de Nd dans les sédiments étaient d'un ou deux ordres de grandeur plus élevées que les 11 autres REE. Les Σ REE dans les sédiments marins des côtes chinoises étaient relativement plus élevées que celles signalées dans d'autres régions du Monde, probablement en raison du développement industriel et de l'urbanisation en Chine. Les concentrations de REE étaient de 1,97 à 4,77 et de 0,62 à 4,96 mg.kg⁻¹ de masse sèche (MS) dans les huîtres et les moules, respectivement. La concentration de REE légers totaux (Σ LREEs) était supérieure à la concentration de REE lourds totaux (Σ HREEs) dans tous les échantillons.

La détermination du facteur de bioaccumulation (FAB) des REE chez les moules et les huîtres a révélé que la bioaccumulation des REE était propre à chaque élément, à l'espèce et au site. Le FAB des Σ LREEs était supérieur aux Σ HREEs et le FAB de Σ REE allait de 0,34 à 1,49 et de 0,25 à 1,10 pour les huîtres et les moules. La corrélation positive entre les sédiments et les biotes était plus élevée chez les moules que chez les huîtres, ce qui montre un bon potentiel d'indicateurs environnementaux pour les REE. Au niveau élémentaire, Tb avait le FAB le plus élevé chez les huîtres, tandis que La avait le FAB le plus élevé chez les moules. Cette situation est préoccupante, car La s'est révélé très toxique pour les embryons de moules en développement par rapport aux autres REE. Mais le risque

d'exposition aux REE pour les humains par la consommation d'huîtres et de moules pourrait être négligeable selon les apports quotidiens estimés.

Bien que l'accumulation de Li dans le biote (plantes et organismes) ait été signalée, les transformations biochimiques causées par le Li dans les organismes vivants restent encore inconnues.

6.2 SANTE HUMAINE

Idéalement recyclés selon le bon procédé, les TCE sont extraits efficacement et réintroduits dans le cycle de production (circuit secondaire). A l'inverse, les procédés de recyclage inappropriés ou inexistantes présentent des risques importants pour la santé humaine et environnementale par le rejet de substances toxiques dans l'air, l'eau et le sol.

Une variété de substances dangereuses par exposition directe ou indirecte liée à des pratiques de recyclage incomplètes peuvent être issues des déchets provenant des équipements électroniques et électriques (DEEE) ou formées et diffusées par des processus dangereux. Les composés potentiellement dangereux répertoriés sont présentés dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, ainsi que les sources et les voies d'exposition, et les effets sur la santé humaine.

Les voies d'exposition directe comprennent l'inhalation de particules grossières, le contact de la peau avec des substances nocives, et l'ingestion de poussière contaminée.

De plus, le transport à long terme de contaminants pourrait poser des risques d'exposition secondaire dans les régions éloignées. L'exposition professionnelle est le scénario le plus évident dans les régions de recyclage des déchets électroniques, par exemple, les travailleurs respirent les vapeurs et les poussières contaminées, et les enfants pieds nus ou les animaux de ferme errent sur des tas de déchets électroniques. Et, s'ils ne sont pas traités de façon appropriée, les déchets électroniques ont tendance à déclencher les contaminations de la chaîne alimentaire dans l'environnement, ce qui entraîne simultanément plusieurs effets dangereux sur la santé de la population générale. Dans les déchets électroniques, le risque vient en général principalement de la présence d'éléments chimiques qui ne sont que rarement des TCE et dont la toxicité à faibles concentrations est importante (ex : plomb, arsenic, cadmium...).

Tableau 9 : données de toxicité des TCE pour la santé humaine (W. Li et Achal 2020), (Kouhail, Abdou, et Gil-Díaz 2022), (Rashid, Forte Tavčer, et Tomšič 2021) et (Sharma 2009)

	Sources d'exposition	Voie d'exposition	Toxicité
Terres rares : Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu,	Air, poussières, eaux et sols	ingestion, inhalation, contact avec la peau	Interférence avec le métabolisme le cerveau, les poumons, les reins et peut causer des douleurs thoraciques, essoufflement ou lésions cutanées Embolie pulmonaire cancer chez l'homme
Pt	Air, poussières, eaux et sols	ingestion, inhalation, contact avec la peau	Propriétés allergiques, histopathologique altérations oxydatives stress cellulaire, génotoxicité
Pd	Air, poussières, eaux et sols	ingestion, inhalation, contact avec la peau	Propriétés allergiques stress cellulaire oxydatif

	Sources d'exposition	Voie d'exposition	Toxicité
Rh	Air, poussières, eaux et sols	ingestion, inhalation, contact avec la peau	Propriétés allergiques stress cellulaire oxydatif
Ni	Air, eaux, sols et nourriture	ingestion, inhalation, contact avec la peau	Carcinogène, embolie pulmonaire, insuffisance respiratoire, malformations congénitales, asthme et bronchite chronique
Li	Air, eaux, sols et nourriture	ingestion, inhalation, contact avec la peau	Sensation de brûlure. Toux. Respiration laborieuse, essoufflement, mal de gorge, rougeur de la peau, brûlures, douleurs, cloques, rougeur des yeux
Be	Air, eaux et nourriture	ingestion, inhalation et passage trans placentaire	Pneumonie et béryllose (un trouble pulmonaire persistant et dangereux qui peut endommager d'autres organes, y compris le cœur)
Bi	Air, eaux et sols	ingestion, inhalation, contact avec la peau	lésions rénales, ulcération grave, stomatite, sensation d'inconfort corporel, albumine ou d'une autre substance protéique dans l'urine, diarrhée, réactions cutanées, exodermatite grave
Ga	Air, eaux et fumée	ingestion, inhalation, contact avec la peau	Irritation, difficultés respiratoires et douleurs thoraciques dommages au poumon Ga est exempté de Limites de référence par l'OMS pour l'eau potable
Ge	Air et poussières	ingestion, inhalation, contact avec la peau	Effets toxiques connus; risque pour la santé de l'homme, Crampes d'estomac, sensation de brûlure, toux, rougeur des yeux, douleur
Te	Air et poussières	ingestion, inhalation, contact avec la peau	A priori pas essentiel à l'organisme pourtant preuves de son toxicité existent en laboratoire Non inclus dans les listes prioritaires ou réglementaires
Nb	air, poussières, eaux et sols	ingestion, inhalation, contact avec la peau	Étude isolée montrant des dommages sur l'ADN des rats
Ti	Air, poussières, eaux et sols	ingestion, inhalation, contact avec la peau	

La forme sous laquelle se trouve un élément chimique a une influence sur sa toxicité. La spéciation du thallium en est un bon exemple. En effet le Tl(I) est 100 fois plus toxique que le Cd et, une fois métabolisé en Tl(III) par le plancton, il devient 50 000 fois plus toxique que Tl(I) (Jabłońska-Czapla et al. 2020). Il est désormais admis que certaines espèces peu toxiques sous forme particulaire peuvent l'être davantage sous forme de nanoparticules. A titre d'exemple, dans l'étude de Rashid et al. 2021, différents modes d'exposition aux nanoparticules de TiO₂ sont discutés, et leurs mécanismes de toxicité - évalués dans diverses études *in vitro* et *in vivo* - sont brièvement décrits, compte tenu des interactions avec la santé humaine et l'environnement. En outre, dans la conclusion de cette étude, la toxicité et la biocompatibilité des nanoparticules de TiO₂ sont discutées, ainsi que les stratégies de gestion des risques pertinentes. Le dioxyde de titane, sous sa forme nanoparticulaire est désormais interdit en tant qu'additif

alimentaire dans l'union européenne, en raison des doutes sur son innocuité (Younes et al. 2021).

Comme vu précédemment dans le Tableau 6, le Li se retrouve dans différents compartiments de l'environnement. La contamination du sol par le Li pourrait atteindre la chaîne alimentaire en raison de sa mobilité dans les eaux de surface et souterraines. Les niveaux élevés de Li dans l'environnement pourraient nuire à la santé des humains, des animaux et des plantes. La revue menée par Bolan et al. 2021 intègre les aspects fondamentaux de la distribution et du comportement du Li dans les milieux terrestres et aquatiques. Mais les recherches menées à ce jour n'ont pas permis de brosser un tableau clair de l'incidence négative de l'augmentation de la production et de l'élimination de produits à base de Li sur la santé humaine et sur la santé des écosystèmes.

Grâce à la revue de Barbosa et al. (2023), il a été possible de compiler les études existantes sur le Li dans les environnements marins et côtiers, fournissant un aperçu de l'état actuel des connaissances. Cette revue a mis en évidence le manque d'évaluation continue de l'occurrence de Li dans les matrices marines, soulignant la nécessité de mettre en œuvre des programmes de surveillance spécifiques pour évaluer l'évolution de Li dans l'espace et le temps. Depuis 1960, le nombre de publications sur Li a augmenté, en particulier au cours de la dernière décennie, et les informations disponibles ont rapporté Li dans l'eau et les sédiments de ces zones, tandis que peu d'études ont étudié Li dans les tissus du biote. Parmi tous les écosystèmes étudiés, le Chili a signalé l'une des plus fortes concentrations de Li. En ce qui concerne les effets néfastes du Li sur les organismes aquatiques, les *Bacillariophyceae*, *Scyphozoa*, *Bivalvia*, *Gastropoda*, *Cephalopoda*, *Polychaeta*, *Malacostraca*, *Echinoidea* et *Actinopteri* ont été les classes taxonomiques étudiées, et l'inhibition du développement, les malformations, les altérations cellulaires et métaboliques et les changements de comportement étaient quelques-uns des impacts observés. Cet examen pourrait être particulièrement important dans l'atténuation de la pollution par le Li ainsi que dans la mise en œuvre de nouvelles directives et de nouveaux seuils, car il met en évidence les impacts du Li et le besoin urgent d'aborder de nouvelles solutions et alternatives, pour respecter l'Agenda 2030 pour le développement durable.

En tant que contaminants potentiels, les REE peuvent pénétrer dans l'écosystème aquatique par de nombreuses sources, telles que les intempéries, le transport et les usines de traitement des eaux usées. Les caractéristiques physicochimiques des organismes influencent leur biodisponibilité, leur bioaccumulation et leur sorption. Compte tenu de la demande croissante de REE, il est essentiel d'acquérir des données relatives aux effets biologiques associés aux REE. La réutilisation et le recyclage des éléments de terres rares au moyen de différentes technologies peuvent réduire au minimum les répercussions sur l'environnement ; toutefois, les données sur leurs effets biologiques, leur bioaccumulation et leurs effets sur la santé sont insuffisantes. L'utilisation croissante d'éléments de terres rares a soulevé des préoccupations au sujet de la toxicité environnementale, qui peut causer d'autres effets nocifs sur la santé humaine. L'étude de Malhotra et al. (2020) vise à passer en revue l'analyse de toxicité de ces éléments de terres rares concernant le biote aquatique, considérant qu'il s'agit de l'indicateur sensible de

l'environnement. Sur la base des rapports limités d'effets des REE, cette revue souligne la nécessité d'études plus détaillées sur les effets avérés des REE. Le biote aquatique est une plateforme facilement accessible, robuste et efficace pour étudier la toxicité, la mobilité des REE et la bioamplification dans les plans d'eau. Les divers effets des REE sur les formes de vie aquatiques ont été observés en raison de l'absence de valeurs seuils de sécurité et de leur utilisation intensive dans les divers secteurs.

Pour finir, le gadolinium (Gd) est l'un des éléments de terres rares les plus exploités commercialement, couramment utilisé en imagerie par résonance magnétique comme agent de contraste. Dans la revue de Trapasso et al. (2021), les réponses biologiques causées par l'exposition au Gd et sa bioaccumulation chez différents invertébrés aquatiques sont discutées. Cette revue a été consacrée aux invertébrés aquatiques, puisque ce groupe d'organismes comprend des espèces largement utilisées comme bioindicateurs de la pollution et qu'elles représentent des ressources importantes pour le développement socio-économique humain, comme les fruits de mer comestibles, la pêche d'appâts et la fourniture de ressources alimentaires pour d'autres espèces. En ce qui concerne la bioaccumulation et les effets du Gd chez les espèces aquatiques, la majeure partie de la littérature concerne les espèces d'eau douce, révélant des concentrations allant de 0,006 à 0,223 µg/g, avec une grande variabilité dans l'étendue de la bioaccumulation selon la spéciation chimique des complexes de Gd. À l'inverse, aucune donnée de terrain concernant la bioaccumulation de Gd dans les tissus des espèces marines n'a été publiée. Enfin, les impacts de Gd sur les espèces aquatiques invertébrées ont été identifiés à différents niveaux biologiques, notamment des altérations sur l'expression des gènes, l'homéostasie cellulaire, la formation de coquilles, la capacité métabolique et les mécanismes antioxydants. Le Gd peut donc représenter une menace pour l'environnement et un risque pour la santé humaine, ce qui démontre la nécessité de poursuivre les recherches sur la toxicité du Gd pour la faune aquatique et la nécessité de nouvelles stratégies d'assainissement de l'eau.

7. CONCLUSION

Défis analytiques et manque de matériaux de référence

Des défis analytiques résident dans la détermination fiable des TCE dans l'eau à de très faibles concentrations naturelles. La revue de Abdou et al. 2022 souligne que certains TCE nécessitent encore un développement analytique pour mieux connaître leurs niveaux environnementaux, leur comportement et leur toxicité. Les efforts actuels sont surtout axés sur l'élaboration de techniques de pré-concentration (Kouhail et al. 2022).

De plus, de nombreuses études ne disposent pas d'une approche rigoureuse en matière de qualité analytique (limites de détection faibles adéquates, etc.), adaptée aux niveaux ultra-traces des TCE. C'est un problème qui empêche une évaluation complète de la distribution et du comportement des TCE dans tous les compartiments environnementaux.

L'utilisation de MRC, pour évaluer la justesse de la méthode, n'est pas toujours possible car il n'en existe pas pour tous les éléments et pour toutes les matrices

d'intérêt. Il n'existe notamment pas de MRC aqueux pour l'ensemble des TCE. La seule eau de surface mentionnée comme MRC est une eau de surface synthétique (NIST 1643f) qui est uniquement certifiée pour Te et Tl avec des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Jabłońska-Czapla et al. 2022). La famille des PGE est celle pour laquelle les MRC sont les plus difficiles à trouver en raison de leur faible niveau de concentration dans l'environnement (Kouhail et al. 2022). Concernant les REE, il existe des MRC pour tous les éléments du groupe dans toutes les matrices d'intérêt. Des MR pour l'analyse des LSTCE existent aussi pour plusieurs matrices mais tous les éléments du groupe ne sont pas certifiés ensemble dans un même matériau à l'exception d'un sédiment. Enfin, pour les PGE, des MR poussière de route et déchets électroniques sont disponibles ou en cours d'élaboration pour Pt et Pd, les autres éléments du groupe (Rh, Ir et Ru) sont certifiés dans un sédiment et Pt seul est également certifié dans une algue. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux MRC pour tous ces éléments et pour toutes ces matrices d'intérêt, à savoir les eaux, les sédiments et le biote.

Manque de données et difficulté d'identification des contaminations éventuelles

Les études récentes disponibles pour les TCE, sont pour moitié, axées sur la toxicité (p. ex., Tl et REE) et l'éco-toxicité. Un des rares cas où une contamination anthropique est mise en évidence est l'étude de Abdou et al. 2016 dans laquelle des mesures dans le temps de Pt dans des sédiments et dans des échantillons de biote (huîtres) ont permis d'identifier deux sources majeures successives de contamination : une ancienne source ponctuelle provenant d'activités industrielles dans le bassin versant du Lot et une source diffuse récente liée à l'utilisation croissante de Pt dans les convertisseurs catalytiques de véhicules.

La contamination aux TCE est généralement liée aux activités anthropiques « classiques » (p. ex., drainage minier acide, activités industrielles). Il existe peu de données probantes sur la contamination de l'environnement par les TCE strictement associés à leur utilisation courante dans les technologies modernes (Kouhail, Abdou, et Gil-Díaz 2022).

L'autre moitié des études concernant les TCE s'intéresse au cycle biogéochimique des TCE et à leur distribution au sein de systèmes terre-rivière-mer dans les années à venir. En effet, avec l'augmentation de l'utilisation des TCE pour la transition énergétique, ces valeurs sont susceptibles de varier au cours des prochaines années ou décennies. Ces études dans des sites vierges de contamination humaine fournissent des informations sur les niveaux de fond géochimique, les mécanismes de transport/distribution et les flux de bassins versants.

Le compartiment dans lequel les TCE sont les plus étudiés est celui des sédiments. L'analyse des sédiments est souvent utilisée pour l'évaluation, à long terme, des contaminants des systèmes aquatiques. C'est notamment le cas en mer du Nord (Klein et al. 2022). En effet, elle est considérée comme une zone avec des pressions anthropiques élevées telles que le transport maritime, la production offshore de pétrole et de gaz, la production d'énergie éolienne en mer, ainsi que des apports de ses affluents fluviaux (Rhin, Elbe, Glomma, Weser, Ems). Aujourd'hui, le statut environnemental de la mer du Nord est constamment surveillé par les agences nationales allemandes dans le but d'atteindre un bon

état environnemental conformément à la directive-cadre de stratégie maritime de l'UE (EC-European commission 2008). Malgré le fait que des apports élevés de TCE sont considérés comme possibles, les données sur la charge de TCE dans les sédiments de la mer du Nord sont encore rares et ne mettent pas en évidence un tel phénomène.

Indépendamment de leur toxicité et de leur bioaccumulation potentielle, il y a un manque général d'information pouvant expliciter la réactivité, les mécanismes de transport (p. ex., colloïdal ou véritablement dissous), la spéciation (p. ex., transformations redox, espèces inorganiques ou organiques), et le devenir des TCE dans l'environnement. Ces aspects pourraient être étudiés directement à partir de campagnes sur le terrain ou en laboratoire, en conditions contrôlées, pour lesquelles il n'existe pas beaucoup de travaux à ce jour. Dans le cas particulier du Pt, les recherches futures devraient tenir compte du comportement et de sa spéciation dans les estuaires et autres systèmes marins afin d'évaluer avec précision sa biodisponibilité pour les organismes marins et sa toxicité associée. Tous ces renseignements permettraient une meilleure évaluation des effets négatifs potentiels du Pt sur les organismes vivants et les écosystèmes (Abdou et al. 2016).

8. REFERENCES

- Abdou, M., J. Schäfer, A. Cobelo-García, P. Neira, J. C. J. Petit, D. Auger, J. -F. Chiffolleau, et G. Blanc. 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 (octobre): 104-10. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.01.006>.
- Alakangas, Linda J., Frédéric A. Mathurin, et Mats E. Åström. 2020. « Diverse Fractionation Patterns of Rare Earth Elements in Deep Fracture Groundwater in the Baltic Shield – Progress from Utilisation of Diffusive Gradients in Thin-Films (DGT) at the Äspö Hard Rock Laboratory ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 269 (janvier): 15-38. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.10.026>.
- Alibo, Dia Sotto, Yoshiyuki Nozaki, et Catherine Jeandel. 1999. « Indium and Yttrium in North Atlantic and Mediterranean Waters: Comparison to the Pacific Data ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (13): 1991-99. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00080-0).
- Amiel, Nitai, Ishai Dror, Arik Zurieli, Yakov Livshitz, Guy Reshef, et Brian Berkowitz. 2021. « Selected Technology-Critical Elements as Indicators of Anthropogenic Groundwater Contamination ». *Environmental Pollution* 284 (septembre): 117156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117156>.
- Arrêté du 26 avril 2022 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement. s. d. Consulté le 5 octobre 2023.
- Bacon, Jeffrey R., Owen T. Butler, Warren R. L. Cairns, Olga Cavoura, Jennifer M. Cook, Christine M. Davidson, et Regina Mertz-Kraus. 2021. « Atomic Spectrometry Update – a Review of Advances in Environmental Analysis ». *Journal of*

- Analytical Atomic Spectrometry* 36 (1): 10-55.
<https://doi.org/10.1039/D0JA90074E>.
- Barbante, Carlo, Audrey Veysseyre, Christophe Ferrari, Katja Van De Velde, Christine Morel, Gabriele Capodaglio, Paolo Cescon, Giuseppe Scarponi, et Claude Boutron. 2001. « Greenland Snow Evidence of Large Scale Atmospheric Contamination for Platinum, Palladium, and Rhodium ». *Environmental Science & Technology* 35 (5): 835-39. <https://doi.org/10.1021/es000146y>.
- Barbosa, Helena, Amadeu M. V. M. Soares, Eduarda Pereira, et Rosa Freitas. 2023. « Lithium: A review on concentrations and impacts in marine and coastal systems ». *Science of The Total Environment* 857 (janvier): 159374. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159374>.
- Bau, Michael, Katja Schmidt, Andreas Pack, Verena Bendel, et Dennis Kraemer. 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 (mars): 142-49. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.008>.
- Bayon, G., S. Toucanne, C. Skonieczny, L. André, S. Bermell, S. Cheron, B. Dennielou, et al. 2015. « Rare Earth Elements and Neodymium Isotopes in World River Sediments Revisited ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170 (décembre): 17-38. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.08.001>.
- Belkouteb, Nadine, Henning Schroeder, Julia Arndt, Jan G. Wiederhold, Thomas A. Ternes, et Lars Duester. 2023. « Quantification of 68 Elements in River Water Monitoring Samples in Single-Run Measurements ». *Chemosphere* 320 (avril): 138053. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138053>.
- Bolan, Nanthi, Son A. Hoang, Mohsin Tanveer, Lei Wang, Shiv Bolan, Prasanthi Sooriyakumar, Brett Robinson, et al. 2021. « From Mine to Mind and Mobiles – Lithium Contamination and Its Risk Management ». *Environmental Pollution* 290 (décembre): 118067. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118067>.
- Borowska, Magdalena, et Krzysztof Jankowski. 2023. « Basic and Advanced Spectrometric Methods for Complete Nanoparticles Characterization in Bio/Eco Systems: Current Status and Future Prospects ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, mars. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04641-7>.
- Briant, Nicolas, Pauline Le Monier, Sandrine Bruzac, Teddy Sireau, Daniel F. Araújo, et Anne Grouhel. 2021. « Rare Earth Element in Bivalves' Soft Tissues of French Metropolitan Coasts: Spatial and Temporal Distribution ». *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 81 (4): 600-611. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00821-7>.
- Bu-Olayan, A. H., et B. V. Thomas. 2020. « Bourgeoning Impact of the Technology Critical Elements in the Marine Environment ». *Environmental Pollution* 265 (octobre): 115064. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115064>.
- Cánovas, Carlos Ruiz, María Dolores Basallote, Francisco Macías, Manuel Olías, Rafael Pérez-López, Carlos Ayora, et José Miguel Nieto. 2021. « Geochemical Behaviour and Transport of Technology Critical Metals (TCMs) by the Tinto River (SW Spain) to the Atlantic Ocean ». *Science of The Total Environment* 764 (avril): 143796. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143796>.
- Chebotina, M. J., E. V. Polyakov, V. P. Guseva, N. A. Khlebnikov, et V. T. Surikov. 2011. « The Geochemical Role of Phyto- and Zooplankton in the Extraction of Chemical Elements from Water ». *Doklady Earth Sciences* 439 (2): 1138-40. <https://doi.org/10.1134/S1028334X11080113>.

- Chechel, Larisa P., Leonid V. Zamana, et Vera A. Abramova. 2023. « Formation of Waters of Tungsten-Ore Areas under the Influence of Natural and Anthropogenic Factors (Eastern Transbaikalia, Russia) ». *Applied Geochemistry* 154 (juillet): 105687. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105687>.
- Cobelo-García, A., M. Filella, P. Croot, C. Frazzoli, G. Du Laing, N. Ospina-Alvarez, S. Rauch, P. Salaun, J. Schäfer, et S. Zimmermann. 2015. « COST Action TD1407: Network on Technology-Critical Elements (NOTICE)--from Environmental Processes to Human Health Threats ». *Environmental Science and Pollution Research International* 22 (19): 15188-94. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5221-0>.
- Costas-Rodríguez, M., I. Lavilla, et C. Bendicho. 2010. « Classification of Cultivated Mussels from Galicia (Northwest Spain) with European Protected Designation of Origin Using Trace Element Fingerprint and Chemometric Analysis ». *Analytica Chimica Acta* 664 (2): 121-28. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.003>.
- Dan, Yongbo, Weilan Zhang, Runmiao Xue, Xingmao Ma, Chady Stephan, et Honglan Shi. 2015. « Characterization of gold nanoparticle uptake by tomato plants using enzymatic extraction followed by single-particle Inductively Coupled plasma-mass spectrometry analysis ». *Environmental Science & Technology* 49: 3007-14.
- EC- European Commission. 2020. « Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability ». COM(2020) 474 final.
- EC-European commission. 2023. « ANNEXES to the Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and amending Regulations (EU) 168/2013, (EU) 2018/858, 2018/1724 and (EU) 2019/1020 ».
- Espejo, Winfred, Daiki Kitamura, Karen A. Kidd, José E. Celis, Shosaku Kashiwada, Cristóbal Galbán-Malagón, Ricardo Barra, et Gustavo Chiang. 2018. « Biomagnification of Tantalum through Diverse Aquatic Food Webs ». *Environmental Science & Technology Letters* 5 (4): 196-201. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00051>.
- Filella, M., et J. C. Rodríguez-Murillo. 2017. « Less-studied TCE: are their environmental concentrations increasing due to their use in new technologies? » *Chemosphere* 182 (septembre): 605-16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.024>.
- Filella, Montserrat, et Iliia Rodushkin. 2018. « A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 141 (mars): 80-84. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.01.004>.
- Firdaus, M. Lutfi, Asami S. Mashio, Hajime Obata, Jason A. McAlister, et Kristin J. Oriens. 2018. « Distribution of Zirconium, Hafnium, Niobium and Tantalum in the North Atlantic Ocean, Northeastern Indian Ocean and Its Adjacent Seas ». *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 140 (octobre): 128-35. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2018.08.008>.
- Firdaus, M. Lutfi, Tomoharu Minami, Kazuhiro Norisuye, et Yoshiki Sohrin. 2011. « Strong Elemental Fractionation of Zr–Hf and Nb–Ta across the Pacific Ocean ». *Nature Geoscience* 4 (4): 227-30. <https://doi.org/10.1038/ngeo1114>.
- Firdaus, M. Lutfi, Kazuhiro Norisuye, Taishi Sato, Shouhei Urushihara, Yusuke Nakagawa, Shigeo Umetani, et Yoshiki Sohrin. 2007. « Preconcentration of Zr, Hf, Nb, Ta and W in seawater using solid-phase extraction on TSK-8-hydroxyquinoline resin and determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry ».

- Analytica Chimica Acta* 583 (2): 296-302.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.10.033>.
- Fischer, Lisa, Geoffrey Smith, Stephan Hann, et Kenneth W. Bruland. 2018. « Ultra-trace analysis of silver and platinum in seawater by ICP-SFMS after off-line matrix separation and pre-concentration ». *Marine Chemistry* 199 (février): 44-52.
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.01.006>.
- « FT_06_Rejets.pdf ». s. d. Consulté le 7 septembre 2023. https://www.clinogentsurseine.fr/sites/default/files/FT_06_Rejets.pdf.
- Gabrielli, Paolo, Anita Varga, Carlo Barbante, Claude Boutron, Giulio Cozzi, Vania Gaspari, Frédéric Planchon, et al. 2004. « Determination of Ir and Pt down to the Sub-Femtogram per Gram Level in Polar Ice by ICP-SFMS Using Preconcentration and a Desolvation System ». *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (7): 831-37.
<https://doi.org/10.1039/B316283D>.
- Guérin, Thierry, Rachida Chekri, Christelle Vastel, Véronique Sirot, Jean-Luc Volatier, Jean-Charles Leblanc, et Laurent Noël. 2011. « Determination of 20 Trace Elements in Fish and Other Seafood from the French Market ». *Food Chemistry* 127 (3): 934-42. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.01.061>.
- Gwenzi, Willis, Lynda Mangori, Concilia Danha, Nhamo Chaukura, Nothando Dunjana, et Edmond Sanganyado. 2018. « Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants ». *Science of The Total Environment* 636 (septembre): 299-313.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>.
- Han, Guilin, Man Liu, Xiaoqiang Li, et Qian Zhang. 2023. « Sources and Geochemical Behaviors of Rare Earth Elements in Suspended Particulate Matter in a Wet-Dry Tropical River ». *Environmental Research* 218 (février): 115044.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.115044>.
- Hatje, Vanessa, Kenneth W. Bruland, et A. Russell Flegal. 2014. « Determination of rare earth elements after pre-concentration using NOBIAS-chelate PA-1@resin: Method development and application in the San Francisco Bay plume ». *Marine Chemistry* 160 (mars): 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.01.006>.
- Hsu, Shih-Chieh, Hwey-Lian Hsieh, Chang-Po Chen, Chun-Mao Tseng, Shou-Chung Huang, Chou-Hao Huang, Yi-Tang Huang, Vasily Radashevsky, et Shuen-Hsin Lin. 2011. « Tungsten and Other Heavy Metal Contamination in Aquatic Environments Receiving Wastewater from Semiconductor Manufacturing ». *Journal of Hazardous Materials* 189 (1): 193-202.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.020>.
- Jabłońska-Czapla, Magdalena, et Katarzyna Grygoyć. 2021. « Speciation and Fractionation of Less-Studied Technology-Critical Elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Tl, Te): A Review ». *Polish Journal of Environmental Studies* 30 (2): 1477-86.
<https://doi.org/10.15244/pjoes/127281>.
- . 2022. « Selected Technology-Critical Elements as Indicators of Anthropogenic Contamination of Surface Water and Suspended Solids on the Example of the Biała Przemsza River (Poland) ». *Chemosphere* 307 (novembre): 135801.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135801>.
- Karbowska, Bozena. 2016. « Presence of Thallium in the Environment: Sources of Contaminations, Distribution and Monitoring Methods ». *Environmental Monitoring and Assessment* 188 (11): 640. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5647-y>.
- Klein, Ole, T. Zimmermann, Anna Ebeling, Madita Kruse, Torben Kirchgeorg, et Daniel Pröfrock. 2022. « Occurrence and Temporal Variation of Technology-Critical

- Elements in North Sea Sediments—A Determination of Preliminary Reference Values ». *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 82: 481-92.
- Komendova, Renata. 2020. « Recent Advances in the Preconcentration and Determination of Platinum Group Metals in Environmental and Biological Samples ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 122 (janvier): 115708. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115708>.
- Kouhail, Yasmine, Melina Abdou, et Teba Gil-Díaz. 2022. « Technology Critical Elements in Groundwater Resources - Knowledge and Gaps in the Early 2020's ». *Current Opinion in Environmental Science & Health* 26 (avril): 100329. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100329>.
- Krause, B., T. Meyer, H. Sieg, C. Kästner, P. Reichardt, J. Tentschert, H. Jungnickel, et al. 2018. « Characterization of Aluminum, Aluminum Oxide and Titanium Dioxide Nanomaterials Using a Combination of Methods for Particle Surface and Size Analysis ». *RSC Advances* 8 (26): 14377-88. <https://doi.org/10.1039/C8RA00205C>.
- Kulaksız, Serkan, et Michael Bau. 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 (janvier): 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.033>.
- Leopold, Kerstin, Allan Philippe, Katharina Worle, et Gabriele Ellen Schaumann. 2016. « Analytical strategies to the determination of metal-containing nanoparticles in environmental waters ». *Trend in environmental analytical chemistry* 84 (A): 107-20.
- Lerat-Hardy, Antoine, Alexandra Coynel, Lionel Dutruch, Clément Pereto, Cécile Bossy, Teba Gil-Díaz, Marion-Justine Capdeville, Gérard Blanc, et Jörg Schäfer. 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 (mars): 409-20. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.343>.
- Leśniewska, Barbara, Żaneta Arciszewska, Agata Wawrzyńczak, Sylwia Jarmolińska, Izabela Nowak, et Beata Godlewska-Żyłkiewicz. 2020. « Method Development for Determination of Trace Amounts of Palladium in Environmental Water Samples by ICP-MS/MS after Pre-Concentration on Thiol-Functionalized MCM-41 Materials ». *Talanta* 217 (septembre): 121004. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121004>.
- Li, Jing-Xi, Zhi-Wei Zhu, Xiao-Fei Yin, Bin Han, Li Zheng, Jiang-Tao Wang, et Xiao-Ru Wang. 2015. « Analysis of Contents and Distribution Patterns of Rare Earth Elements in the Surface Sediments of the South Mid-Atlantic Ridge ». *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 43 (1): 21-26. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(15\)60796-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(15)60796-4).
- Li, Weila, et Vareniam Achal. 2020. « Environmental and Health Impacts Due to E-Waste Disposal in China – A Review ». *Science of The Total Environment* 737 (octobre): 139745. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139745>.
- López-Sanz, Sara, Francisco J. Guzmán Bernardo, Rosa C. Rodríguez Martín-Doimeadios, et Ángel Ríos. 2019. « Analytical metrology for nanomaterials: present achievements and future challenges ». *Analytica Chimica Acta*, février. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.02.009>.
- Louis, Pauline, Abdelkrim Messaoudene, Hayfa Jrad, Barakat A. Abdoul-Hamid, Davide A. L. Vignati, et Marie-Noëlle Pons. 2020a. « 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 (novembre): 140619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140619>.
- . 2020b. « 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 (novembre): 140619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140619>.
- Lutfi Firdaus, M., Kazuhiro Norisuye, Yusuke Nakagawa, Seiji Nakatsuka, et Yoshiki Sohrin. 2008. « Dissolved and Labile Particulate Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W in the Western North Pacific Ocean ». *Journal of Oceanography* 64 (2): 247-57. <https://doi.org/10.1007/s10872-008-0019-z>.
- Malhotra, Nemi, Hua-Shu Hsu, Sung-Tzu Liang, Marri Jmelou M. Roldan, Jiann-Shing Lee, Tzong-Rong Ger, et Chung-Der Hsiao. 2020. « An Updated Review of Toxicity Effect of the Rare Earth Elements (REEs) on Aquatic Organisms ». *Animals* 10 (9): 1663. <https://doi.org/10.3390/ani10091663>.
- Mashio, Asami Suzuki, Akito Ichimura, Haruka Yamagishi, Kuo Hong Wong, Hajime Obata, et Hiroshi Hasegawa. 2022. « Determination of the sub-picomolar concentration of dissolved palladium in open ocean seawater ». *Marine Chemistry* 243 (juin): 104124. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2022.104124>.
- McAlister, Jason, et Kristin Orians. 2012. « Calculation of River-Seawater Endmembers and Differential Trace Metal Scavenging in the Columbia River Plume ». *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 99 (mars): 31-41. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.12.013>.
- Meyer, Caroline M. C. de, Ingo Wahnfried, Juan M. Rodriguez Rodriguez, Rolf Kipfer, Pilar A. García Avelino, Edward A. Carpio Deza, et Michael Berg. 2023. « Hotspots of Geogenic Arsenic and Manganese Contamination in Groundwater of the Floodplains in Lowland Amazonia (South America) ». *Science of The Total Environment* 860 (février): 160407. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160407>.
- Miyazaki, A., A. Kimura, et H. Tao. 2012. « Distribution of Indium, Thallium and Bismuth in the Environmental Water of Japan ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 89 (6): 1211-15. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0851-0>.
- Moldovan, Mariella, Sophie Veschambre, David Amouroux, Bruno Bénech, et Olivier F. X. Donard. 2007. « Platinum, Palladium, and Rhodium in Fresh Snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France) ». *Environmental Science & Technology* 41 (1): 66-73. <https://doi.org/10.1021/es061483v>.
- Nozaki, Yoshiyuki, Dorte Lerche, Dia Sotto Alibo, et Makoto Tsutsumi. 2000. « Dissolved Indium and Rare Earth Elements in Three Japanese Rivers and Tokyo Bay: Evidence for Anthropogenic Gd and In ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (23): 3975-82. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00472-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00472-5).
- Nuss, Philip, et Gian Andrea Blengini. 2018. « Towards Better Monitoring of Technology Critical Elements in Europe: Coupling of Natural and Anthropogenic Cycles ». *Science of The Total Environment* 613-614 (février): 569-78. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.117>.
- Poggere, Giovana, Amanda Gasparin, Julierme Zimmer Barbosa, George Wellington Melo, Rodrigo Studart Corrêa, et Antonio Carlos Vargas Motta. 2023. « Soil Contamination by Copper: Sources, Ecological Risks, and Mitigation Strategies in Brazil ». *Journal of Trace Elements and Minerals* 4 (juin): 100059. <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2023.100059>.

- Rashid, Mohammad Mamunur, Petra Forte Tavčer, et Brigita Tomšič. 2021. « Influence of Titanium Dioxide Nanoparticles on Human Health and the Environment ». *Nanomaterials* 11 (9): 2354. <https://doi.org/10.3390/nano11092354>.
- Rauch, Sebastien, et Bernhard Peucker-Ehrenbrink. 2015. « Sources of Platinum Group Elements in the Environment ». In , 3-17. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44559-4_1.
- Romero-Freire, Ana, Jaun Santos-Echeandaia, P. Neira, et A. Cobelo-García. 2019. « Less-Studied Technology-Critical Elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) in the Marine Environment: Review on Their Concentrations in Water and Organisms ». *Frontiers in Marine Science* 6 (532).
- Roussiez, Vincent, Dominique Aubert, et Serge Heussner. 2013. « Continental Sources of Particles Escaping the Gulf of Lion Evidenced by Rare Earth Elements: Flood vs. Normal Conditions ». *Marine Chemistry* 153 (juillet): 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.04.010>.
- Ruan, Xinling, Shiji Ge, Zhiqiang Jiao, Wenhao Zhan, et Yangyang Wang. 2023. « Bioaccumulation and Risk Assessment of Potential Toxic Elements in the Soil-Vegetable System as Influenced by Historical Wastewater Irrigation ». *Agricultural Water Management* 279 (avril): 108197. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2023.108197>.
- Savignan, Lionel, Stéphane Faucher, Philippe Chéry, et Gaëtane Lespes. 2021. « Platinum Group Elements Contamination in Soils: Review of the Current State ». *Chemosphere* 271 (mai): 129517. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129517>.
- Sharma, Virender K. 2009. « Aggregation and toxicity of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environment—A Review ». *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 44 (14): 1485-95. <https://doi.org/10.1080/10934520903263231>.
- Slukovskii, Z. I., A. V. Guzeva, et V. A. Dauvalter. 2022. « Rare Earth Elements in Surface Lake Sediments of Russian Arctic: Natural and Potential Anthropogenic Impact to Their Accumulation ». *Applied Geochemistry* 142 (juillet): 105325. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105325>.
- Sung, Hwa Kyung, Eunhye Jo, Eunjeong Kim, Sun-kyoung Yoo, Jae-woo Lee, Pil-je Kim, Younghun Kim, et Ig-Chun Eom. 2018. « Analysis of gold and silver nanoparticles internalized by zebrafish (*Danio rerio*) using single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry ». *Chemosphere* 209 (octobre): 815-22. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.149>.
- Suzuki, Asami, Hajime Obata, Ayako Okubo, et Toshitaka Gamo. 2014. « Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean ». *Marine Chemistry* 166 (novembre): 114-21. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.003>.
- Taboada-López, María Vanesa, Sara Iglesias-López, Paloma Herbello-Hermelo, Pilar Bermejo-Barrera, et Antonio Moreda-Piñeiro. 2018. « Ultrasound assisted enzymatic hydrolysis for isolating titanium dioxide nanoparticles from bivalve mollusk before sp-ICP-MS ». *Analytica Chimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.075>.
- Tachibana, Yu, Tomasz Kalak, et Masahiro Tanaka. 2022. « Chromatographic Purification of Lithium, Vanadium, and Uranium from Seawater Using Organic Composite Adsorbents Composed of Benzo-18-Crown-6 and Benzo-15-Crown-5 Embedded in Highly Porous Silica Beads ». *ACS Omega* 7 (31): 27410-21. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02427>.

- Telgmann, Lena, Michael Sperling, et Uwe Karst. 2013. « Determination of gadolinium-based MRI contrast agents in biological and environmental samples: A review ». *Analytica Chimica Acta* 764 (février): 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.007>.
- Timerbaev, Andrei R., Olga V. Kuznetsova, et Bernhard K. Keppler. 2021. « Current Trends and Challenges in Analysis and Characterization of Engineered Nanoparticles in Seawater ». *Talanta* 226 (mai): 122201. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122201>.
- Trapasso, Giacomo, Stefania Chiesa, Rosa Freitas, et Eduarda Pereira. 2021. « What do we know about the ecotoxicological implications of the rare earth element gadolinium in aquatic ecosystems? ». *Science of The Total Environment* 781 (août): 146273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146273>.
- Tricca, Aude, Peter Stille, Marc Steinmann, Bernard Kiefel, Jean Samuel, et Jost Eikenberg. 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 ». *Chemical Geology* 160 (1): 139-58. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00065-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00065-0).
- Trimmel, Simone, Thomas C. Meisel, Shaun T. Lancaster, Thomas Prohaska, et Johanna Irrgeher. 2023. « Determination of 48 Elements in 7 Plant CRMs by ICP-MS/MS with a Focus on Technology-Critical Elements ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 415 (6): 1159-72. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04497-3>.
- Trommter, G., D. Dumoulin, et G. Billon. 2020. « Direct Determination of Rare Earth Elements in Natural Water and Digested Sediment Samples by Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry Using Collision Cell ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 171 (septembre): 105922. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105922>.
- . 2021. « Development and Validation of DGT Passive Samplers for the Quantification of Ir, Pd, Pt, Rh and Ru: A Challenging Application in Waters Impacted by Urban Activities ». *Talanta* 223 (février): 121707. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121707>.
- Van de Velde, Katja, Carlo Barbante, Giulio Cozzi, Ivo Moret, Tania Bellomi, Christophe Ferrari, et Claude Boutron. 2000. « Changes in the Occurrence of Silver, Gold, Platinum, Palladium and Rhodium in Mont Blanc Ice and Snow since the 18th Century ». *Atmospheric Environment* 34 (19): 3117-27. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00434-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00434-3).
- Venturi, Stefania, Orlando Vaselli, Franco Tassi, Barbara Nisi, Maddalena Pennisi, Jacopo Cabassi, Gabriele Bicchocchi, et Luca Rossato. 2015. « Geochemical and Isotopic Evidences for a Severe Anthropogenic Boron Contamination: A Case Study from Castelluccio (Arezzo, Central Italy) ». *Applied Geochemistry* 63 (décembre): 146-57. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.08.008>.
- Wang, Jia-Lan, Enrica Alasonati, Paola Fisticaro, et Marc F. Benedetti. 2022. « Titanium nanoparticles fate in small-sized watersheds under different land-uses ». *Journal of Hazardous Materials* 422 (janvier): 126695. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126695>.
- Wang, Jia-Lan, Enrica Alasonati, Mickaël Tharaud, Alexandre Gelabert, Paola Fisticaro, et Marc F. Benedetti. 2020. « Flow and fate of silver nanoparticles in small French catchments under different land-uses: The first one-year study ». *Water Research* 176 (juin): 115722. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115722>.
- Wei, Binggan, et Linsheng Yang. 2010. « A Review of Heavy Metal Contaminations in Urban Soils, Urban Road Dusts and Agricultural Soils from China ».

- Microchemical Journal* 94 (2): 99-107.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.09.014>.
- Wilfong, Walter C., Tuo Ji, Yuhua Duan, Fan Shi, Qiuming Wang, et McMahan L. Gray. 2022. « Critical Review of Functionalized Silica Sorbent Strategies for Selective Extraction of Rare Earth Elements from Acid Mine Drainage ». *Journal of Hazardous Materials* 424 (février): 127625.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127625>.
- Wu, Shengmin, Shenghu Zhang, Yang Gong, Lili Shi, et Bingsheng Zhou. 2020. « Identification and quantification of titanium nanoparticles in surface water: A case study in Lake Taihu, China ». *Journal of Hazardous Materials* 382 (janvier): 121045. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121045>.
- Younes, Maged, Gabriele Aquilina, Laurence Castle, Karl-Heinz Engel, Paul Fowler, Maria Jose Frutos Fernandez, Peter Fürst, et al. 2021. « Safety Assessment of Titanium Dioxide (E171) as a Food Additive ». *EFSA Journal* 19 (5): e06585.
<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2021.6585>.
- Zhao, Puhui, Ran Bi, Edmond Sanganyado, Xiangfeng Zeng, Weiwen Li, Zhendong Lyu, Jinyan Liu, et al. 2022. « Rare Earth Elements in Oysters and Mussels Collected from the Chinese Coast: Bioaccumulation and Human Health Risks ». *Marine Pollution Bulletin* 184 (novembre): 114127.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114127>.
- Zimmermann, T., M. Von der Au, A. Reese, Ole Klein, L. Hildebrandt, et D. Pröfrock. 2020. « Substituting HF by HBF₄ – an optimized digestion method for multi-elemental sediment analysis via ICP-MS/MS ». *Analytical Methods* 12: 3778.
<https://doi.org/10.1030/d0ay01049a>.