



HAL
open science

Analyse du gadolinium (Gd) sur le continuum Rhôdanien comme marqueur de l'activité anthropique

Jérôme Labille, Antoine Martelet, Genevieve Dur, Bernard Angeletti

► **To cite this version:**

Jérôme Labille, Antoine Martelet, Genevieve Dur, Bernard Angeletti. Analyse du gadolinium (Gd) sur le continuum Rhôdanien comme marqueur de l'activité anthropique. [Rapport de recherche] CEREGE. 2024. hal-04653122

HAL Id: hal-04653122

<https://hal.science/hal-04653122v1>

Submitted on 26 Aug 2024

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

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



Observatoire
des Sédiments
du Rhône

Analyse du gadolinium (Gd) sur le continuum Rhôdanien comme marqueur de l'activité anthropique

Analyse du gadolinium (Gd) sur le continuum Rhôdanien comme marqueur de l'activité anthropique

Rapport scientifique final

Version du 20 mai 2024

Observatoire des Sédiments du Rhône – 6^{ème} programme d'action

Axe B – Comprendre les sources et la dynamique des MES et des contaminants particuliers dans le bassin du Rhône

Action B2 - Identification et caractérisation des contaminants émergents

Sous-Action B2.1 – Analyse du Gd sur le continuum Rhôdanien comme marqueur de l'activité anthropique

Personnes impliquées

Jérôme Labille (CNRS, Cerege, Equipe ED) ; Antoine Martelet (CNRS, Cerege, Equipe ED) ; Genviève Dur (CNRS, Cerege, Equipe ED) ; Bernard Angeletti (AMU, Cerege, Equipe ED)

Pour citer ce rapport

Labille, J., Martelet, A., Dur, G., Angeletti, B. (2024). Analyse du gadolinium (Gd) sur le continuum Rhôdanien comme marqueur de l'activité anthropique. Rapport final. Observatoire des Sédiments du Rhône – 6^{ème} programme d'action. Action B2.1. 21 p.

L'OSR est un programme animé par le Graie. Pour toute information vous pouvez contacter

Bertrand Morandi (bertrand.morandi@graie.org)

Résumé

Le gadolinium (Gd) a été suivi en tant que contaminant émergent, traceur de l'activité anthropique domestique et médicale. Son usage comme agent de contraste en imagerie magnétique nucléaire par injection dans le corps des patients, et sa forte persistance dans l'environnement après rejet dans les effluents, font du Gd un marqueur des zones hospitalières équipées d'IRM à travers tout le continuum Homme Terre Mer.

Cette sous-action se décline en trois approches :

1. Rechercher des anomalies positives au Gd parmi les mesures pré-OSR6 d'éléments traces métalliques (ETM) réalisées sur les échantillons de MES et incluant généralement celle du Gd.
2. Des mesures nouvelles ont été réalisées sur les MES prélevées au cours de l'OSR6, qui ont ciblé la quantification du Gd et des autres terres rares. L'impact de la minéralisation des échantillons de MES avant analyse a été étudié, et une méthode de préparation optimale par fusion alcaline a été recommandée, qui permet un meilleur recouvrement analytique des terres rares.
3. Enfin, le rôle de la fraction dissoute comme vecteur préférentiel du Gd d'origine anthropique a également été considéré, en analysant non pas la fraction MES suivie au sein de l'OSR, mais son milieu dispersant uniquement.

Il ressort de cette étude (i) que la méthode de minéralisation des MES utilisée dans l'OSR (acide + micro-onde) n'est pas optimale pour la quantification des terres rares, rendant les mesures historiques inexploitable pour la question du Gd ; (ii) qu'une fois la méthode de minéralisation optimisée, la contribution du Gd anthropique mesurée dans les MES est négligeable et ne permet pas de détecter d'anomalie ; et (iii) que l'anomalie positive au Gd d'origine anthropique est essentiellement mesurée sur la fraction dissoute des eaux du Rhône avec des contributions anthropiques relatives 10 à 50 fois supérieures à ce qui est mesuré dans les MES.

Mots-clés

Rhône ; Observatoire ; Sédiments ; OSR ; Gadolinium ; Terres rares ; fraction solide ; fraction dissoute

Table des matières

1. Introduction.....	5
2. Définition de l'anomalie au gadolinium	6
3. Etude des données historiques de l'OSR	7
3.1 Mesure de Gd/Gd* sur les données historiques de l'OSR.....	8
3.2 Cas de la crue de novembre 2016.....	8
3.3 Limites des données historiques et recommandation sur la préparation d'échantillon.....	11
4. Recherche d'anomalie Gd dans les échantillons de l'OSR6	14
4.1 Cas des apports urbain à travers le Y Lyonnais Saône – Jons - Andancette après minéralisation des MES par acide + micro-onde.....	14
4.2 Cas des MES d'Arles après minéralisation par fusion alcaline.....	17
4.3 Recherche d'une anomalie Gd dans la fraction dissoute	18
5. Conclusion	20
6. Bibliographie	20

1. Introduction

La contamination de divers milieux aquatiques par le gadolinium (Gd) et ses formes chélatées (voir note de bas de page¹) a été largement démontrée. La présence de ce contaminant à des concentrations bien supérieures au fond géochimique (0,1 à 3 ng/L) a été signalée à plusieurs reprises dans les eaux de surface, les eaux souterraines et l'eau potable en Europe, en Asie, en Amérique et en Afrique du Sud [Ederfield et al., 1990 ; Bau et al., 1996 ; Nozaki et al., 2000 ; Elbaz-Poulichet et al., 2002 ; Kulaksiz & Bau, 2007 ; Tepe et al., 2014 ; Merschel et al., 2015 ; Song et al., 2017 ; Perrat et al., 2017 ; Rodowska et al., 2018]. Cette contamination, une anomalie positive en Gd, a été particulièrement observée dans les régions industrialisées et dans les zones densément peuplées dotées de services d'imagerie médicale par résonance (IRM). Cette contamination provient principalement des effluents des hôpitaux qui pratiquent l'IRM. Bien qu'ils soient traités dans des stations d'épuration des eaux usées (STEP), ces effluents hospitaliers rejetés dans les rivières contiennent des concentrations de Gd d'origine humaine allant de 200 à 1100 ng/L, selon Bau et al. [1996]. En l'état actuel de leur conception et de leur fonctionnement, les STEP ne sont pas en mesure d'éliminer efficacement les complexes de Gd. Les travaux de Perrat et al. 2017 ont montré que le niveau de gadolinium anthropique évalué à travers 14 sites de la région Lorraine (France) reste constant (entre 40 et 630 ng/L) entre amont et en aval des usines de traitement des eaux usées. Ces contaminants sont retrouvés dans les effluents des STEP, après avoir parfois subi certaines transformations, telles que la rupture des structures de gadolinium et/ou la transmétallation avec des ions fortement présents dans les eaux usées, tels que Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Ca^{2+} [Laurent et al., 2009]. Ces phénomènes naturels libèrent des ions Gd^{3+} hautement toxiques. Les eaux de surface sont donc le deuxième site recevant les complexes de gadolinium après avoir traversé les STEP. Les systèmes aquatiques contribuent au transport et à la dissémination de ces espèces. En 1999, plus de 1000 kg de Gd anthropique ont été rejetés dans les eaux de surface de la région de Fribourg en Allemagne selon Kümmerer et al. [2000]. Dans certaines régions d'Allemagne, en concordance avec les prédictions de Kulaksiz et al [2011], Tepe et al [2014] rapportent que la concentration en Gd anthropique dans l'eau potable a considérablement augmenté entre 2009 et 2012 et que cette augmentation est proportionnelle à l'augmentation de l'utilisation de l'IRM. En Europe, la concentration médiane du Gd total dans les sédiments des cours d'eau était de 4,88 $\mu\text{g/g}$ avec des valeurs comprises entre 0,20 et 90,5 $\mu\text{g/g}$ [Migaszewski et al., 2015].

Compte tenu de leurs propriétés électromagnétiques (spin élevé, long temps de relaxation), les ions Gd^{3+} sont utilisés en radiologie depuis les années 1980 [Caravan et al., 1999 ; Renard Pennaa et al., 2015]. Depuis l'approbation du premier agent de contraste à base de Gd^{3+} en 1988, 30 tonnes de gadolinium ont été administrées à des patients dans le monde entier. Après avoir été administré par injection aux patients subissant des examens IRM (en moyenne 1 g de Gd par patient), il est rapidement excrété et rejeté dans les effluents hospitaliers ou

¹ Le Gd est utilisé comme agent de contraste en imagerie médicale IRM, injecté dans le corps du patient sous une forme complexée chélatée macrocyclique ou linéaire, capable de passer la barrière hémato-encéphalique altérée. Il est ensuite excrété du corps via les urines, dans les effluents hospitaliers ou domestiques qui sont sa porte d'entrée vers le cycle de l'eau anthropique.

dans le réseau d'évacuation des eaux usées. La concentration de gadolinium dans les urines peut atteindre 350 mg/L 24 heures après la scintigraphie et 7 µg/L après 39 jours [Kümmerer et al., 2000].

En France, il n'existe actuellement aucune obligation réglementaire pour les hôpitaux de traiter ce type d'effluents de manière spécifique, sauf dans le cas des urines et des selles des patients atteints de maladies à déclaration obligatoire (arrêté français de 1998). En termes de volume, les effluents hospitaliers représentent environ 2 à 5 % du volume total des stations d'épuration. La contamination de l'environnement par les complexes de Gd est connue depuis plusieurs décennies et constitue une préoccupation majeure dans le monde entier. Elle représente un véritable défi scientifique en termes d'écotoxicité, de santé publique, de pollution des sols et des sédiments, ainsi que de stratégies de gestion de l'eau potable et des eaux usées.

Dans cette étude, le Gd a été suivi en tant que contaminant émergent, traceur de l'activité anthropique domestique et médicale. Il n'existe pas ou peu de données sur ce contaminant sur le continuum Rhôdanien. Le dispositif de suivi existant au sein de l'OSR est une réelle opportunité pour étudier et comprendre son devenir à grande échelle. Le Gd a été analysé sur les prélèvements de MES du Rhône [Gruat et al., 2023], dans l'objectif de mettre en évidence d'éventuelles anomalies d'origine anthropique, et d'identifier potentiellement les sources d'apport au Rhône.

Cette sous-action s'est déroulée sur les 3 années de l'OSR 6 afin d'obtenir une vision à grande échelle de temps et de distance de la dynamique de ce contaminant ; et de pouvoir optimiser progressivement la méthodologie expérimentale. L'impact de la méthode de préparation des échantillons de MES avant analyse a été étudié. De plus la fraction dissoute a également été considérée comme vecteur potentiel du Gd d'origine anthropique.

Cette sous-action est connectée à l'action B1 sur les sources de contaminants apportés au Rhône, et en particulier la sous-action B1.2 sur la contribution des zones urbaines. Dans ce cadre, des prélèvements de terrain sur un site impacté par une zone urbaine et situé dans le couloir rhodanien ont été considérés.

Cette sous-action répond ainsi aux enjeux suivants de l'OSR6 :

- « Enjeu 6 : Pérenniser le monitoring du Rhône sur le long terme pour restaurer le fleuve, comprendre et modéliser les processus ; anticiper les changements »
- « Enjeu 4 : Anticiper l'impact des changements à venir sur la dynamique sédimentaire et les risques associés »

2. Définition de l'anomalie au gadolinium

Les éléments de la famille des terres rares sont présents dans les MES du Rhône, comme dans la plupart des matériaux terrigènes trouvant une origine dans la croûte terrestre. Dans ces matrices naturelles, leurs concentrations relatives respectent généralement un pattern caractéristique des terres rares. C'est-à-dire que reportées du plus léger au plus lourd et normalisées par rapport à un standard de croûte terrestre, un profil de concentration innée se dessine (Figure 1), au sein duquel la concentration d'un élément donné peut facilement être prédite par intrapolation à partir de ses éléments terres rares voisins. Ainsi, lorsqu'un

échantillon de terrain est anormalement enrichi en un élément terre rare spécifique, acquis au cours de son histoire récente, une anomalie dans le pattern des terres rares permet de le détecter et de quantifier cet enrichissement. Par exemple, si du Gd d'origine anthropique est présent dans l'échantillon, alors la concentration en Gd mesurée (Gd_{measured}) correspond à la somme des concentrations de Gd anthropique (Gd_{anth}) et de Gd géogénique (Gd_{geo}) (Eq. 1) [Kulaksiz & Bau, 2007 ; Brünjes et al., 2016 ; Kim et al., 2019].

Eq. 1
$$Gd_{\text{anth}} = Gd_{\text{measured}} - Gd_{\text{geo}}$$

Pour l'élément gadolinium, ses éléments voisins Sm et Tb ont été utilisés pour calculer Gd_{geo} , en suivant l'équation 2.

Eq. 2
$$Gd_{\text{geo}} = \left(0.33 \frac{Sm_{\text{measured}}}{Sm_{\text{UCC}}} + 0.67 \frac{Tb_{\text{measured}}}{Tb_{\text{UCC}}} \right) Gd_{\text{UCC}}$$

où Sm_{measured} et Tb_{measured} sont les concentrations mesurées en Sm et Tb respectivement, assumées uniquement géogéniques, et Sm_{UCC} , Tb_{UCC} et Gd_{UCC} sont les valeurs de références de ces trois éléments dans la croûte terrestre.

Ainsi, la concentration Gd_{anth} peut être calculée, et l'anomalie Gd/Gd^* est définie par l'équation 3 :

Eq. 3
$$Gd/Gd^* = \frac{Gd_{\text{measured}}}{Gd_{\text{geo}}}$$

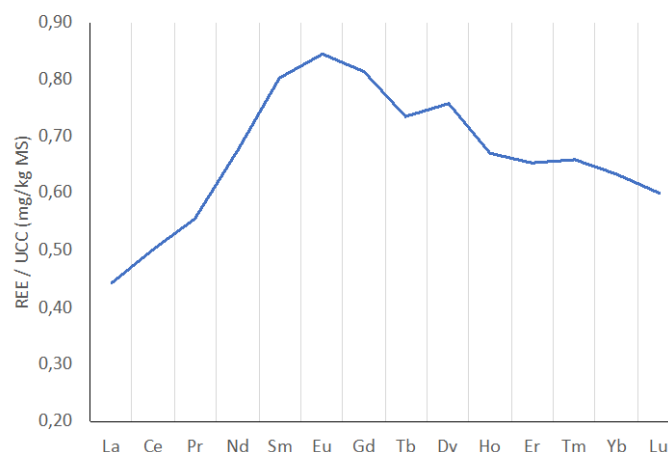


Figure 1 : Exemple de pattern des terres rares mesurées sur les matières en suspensions du bassin-versant du Rhône, normalisées UCC et exprimées en mg par kg de matière sèche

3. Etude des données historiques de l'OSR

3.1 Mesure de Gd/Gd* sur les données historiques de l'OSR

Bien que l'élément Gd ne fasse pas partie des analyses prioritairement ciblées dans les programmes OSR précédents, son analyse a cependant été réalisée par ICP-MS, en même temps que les ETM d'intérêt historique. Ainsi, des données de concentration en Gd dans les MES sont disponibles depuis 2011, qui sont reportées en Figure 3, sous la forme de la mesure en Gd brute en mg/kg de matière sèche, et du rapport Gd/Gd*.

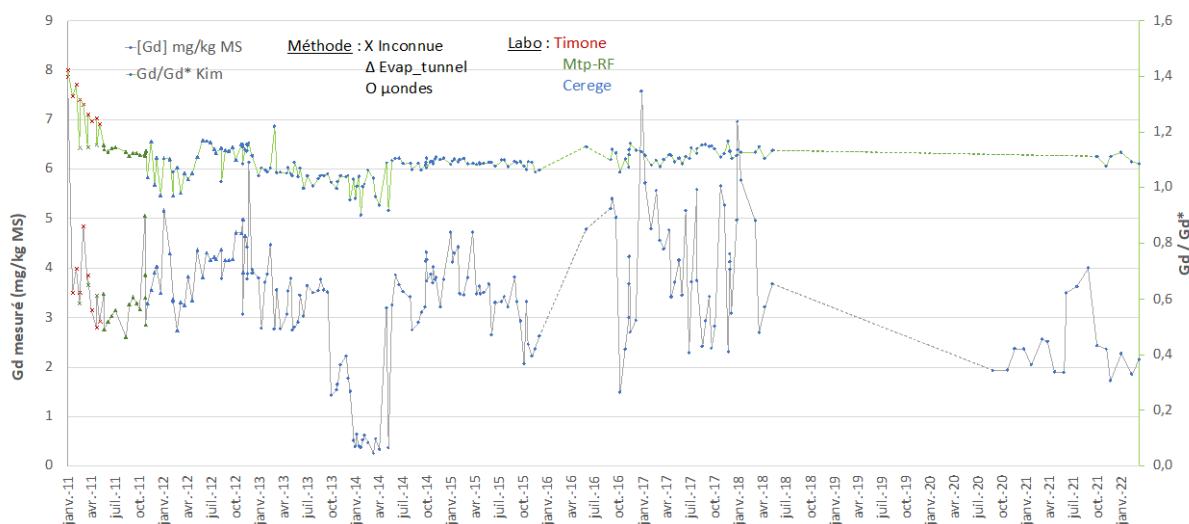


Figure 2 : concentration en Gd mesurée (courbe grise) et Gd/Gd* (courbe verte) calculé dans les MES d'Arles de 2011 à 2022. Les méthodes de digestion de l'échantillon avant analyse et le laboratoire d'analyse sont également précisés.

Alors que les concentrations en Gd en mg/kg MS reflètent de très fortes fluctuations au cours du temps, certainement dues aux variations d'origine des MES selon les sous bassins versants contributeurs, il apparaît que la normalisation de cette donnée sous la forme Gd/Gd* permet de lisser le signal. Ainsi d'éventuelles anomalies positives au cours du temps peuvent facilement être détectées.

3.2 Cas de la crue de novembre 2016

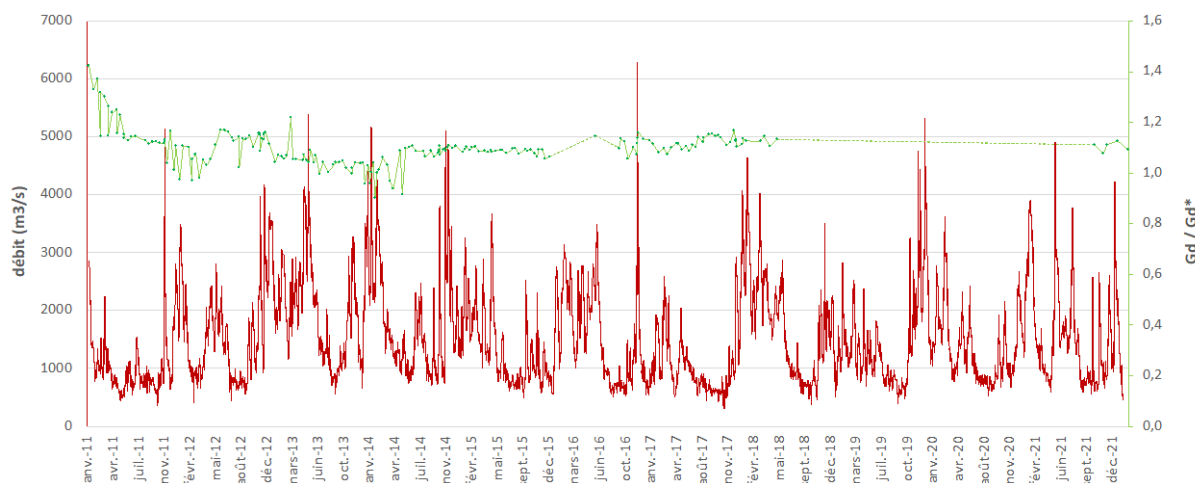


Figure 3 : Calcul de l'anomalie Gd/Gd* (courbe verte) dans les MES d'Arles, sur l'ensemble des données OSR, de 2011 à 2022, et reportées avec le débit du Rhône (courbe rouge)

Le rapport Gd/Gd* au cours de la période 2011 – 2022 dans les MES d'Arles est reporté en Figure 3 avec l'évolution du débit du fleuve. Parmi les crues périodiques démarquées ici, la plus forte, s'inscrit du 16/11/16 au 01/12/16 avec un pic à 6285 m³/s le 24/11/16. On remarque que cette crue s'accompagne également d'une hausse du rapport Gd/Gd*, qui passe d'un seuil oscillant entre 1,09 et 1,11 avant la crue, à un pic à 1,16 pendant la crue.

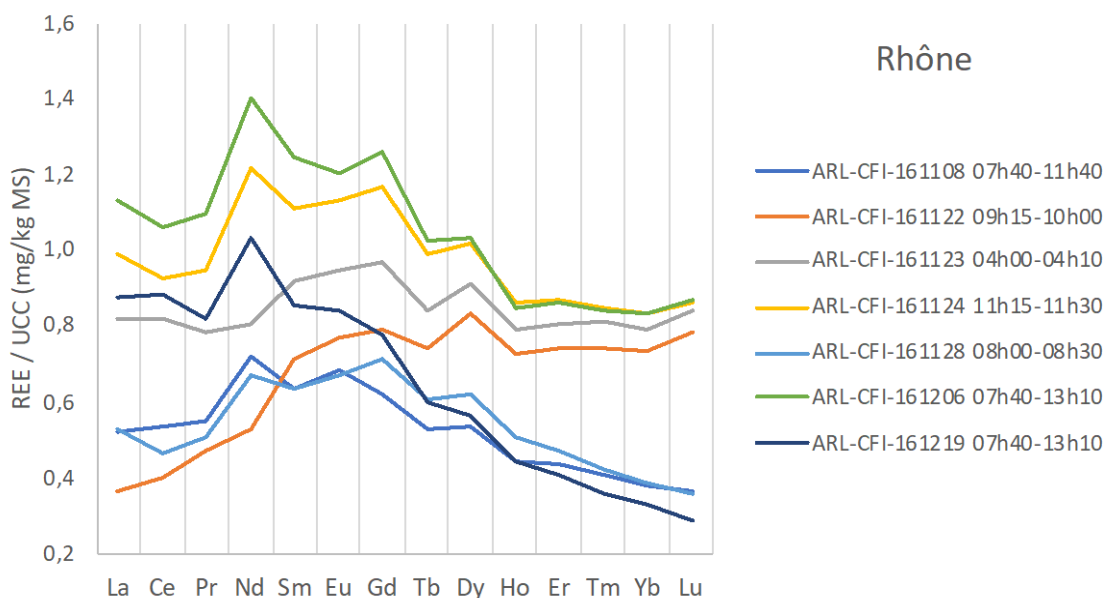


Figure 4 : pattern des terres rares analysées par ICP-MS sur les matières en suspensions d'Arles, échantillonnées par centrifugeuse fixe lors de la crue de novembre – décembre 2016

Les patterns des terres rares mesurés sur les MES échantillonnées à Arles avant, pendant et après cette crue de novembre 2016 confirment une anomalie positive au Gd. En effet, un pic du Gd, relativement à ses voisins, apparaît sur les échantillons des 23, 24, 28 novembre et du

6 décembre. Alors qu'avant cette crue, sur les échantillons du 8 et 22 novembre, et après sur les échantillons du 19 décembre, le pic de Gd n'est plus vraiment visible. Ainsi, on peut suspecter que la crue de novembre 2016 trouve son origine dans un sous bassin à forte contribution anthropique du Gd.

Deux affluents du Rhône témoignent également d'une période de crue synchrone. Il s'agit de la Saône et de la Durance, toutes deux atteignant un débit autour de 1400 m³/s au pic. Les débits et rapports Gd/Gd* de ces deux affluents pendant la période de crue sont reportés en Figures 5 et 6. Les pattern de terres rares correspondant aux mêmes échantillons sont reportés en Figure 7. En Figure 5, le rapport Gd/Gd* des MES de la Durance pendant la crue n'indique pas d'anomalie particulière par rapport à la période avant ou après. En revanche, en Figure 6, le rapport Gd/Gd* des MES de la Saône pendant la crue atteint une valeur de 1,138, supérieure aux valeurs encadrant la crue qui oscillent vers 0,9 - 1,1.

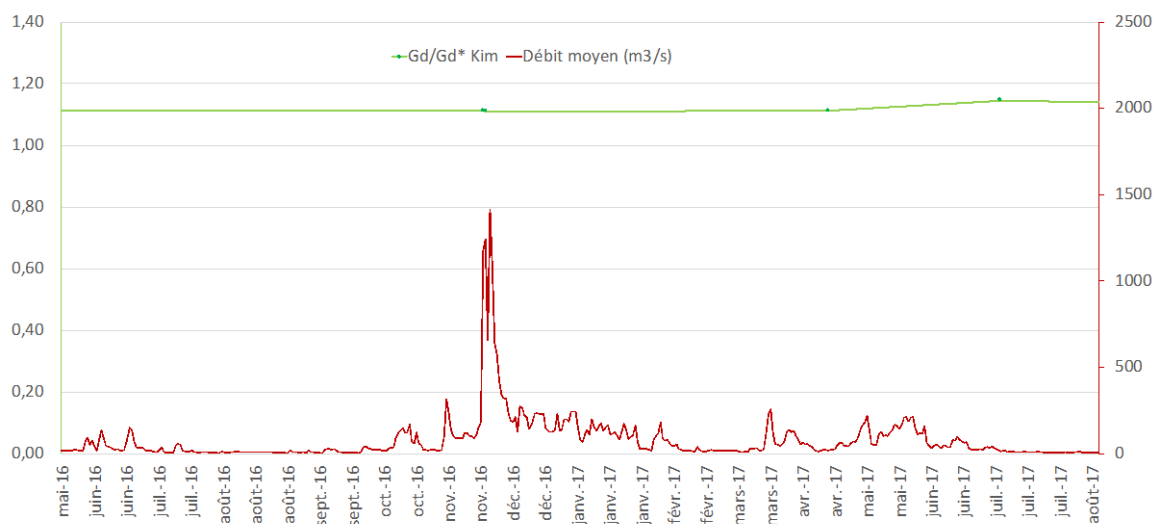


Figure 5 : Débit de la Durance sur la période mai 2016 – aout 2017 et calcul de l'anomalie Gd/Gd* sur les échantillons analysés dans les MES de la Durance de la même période

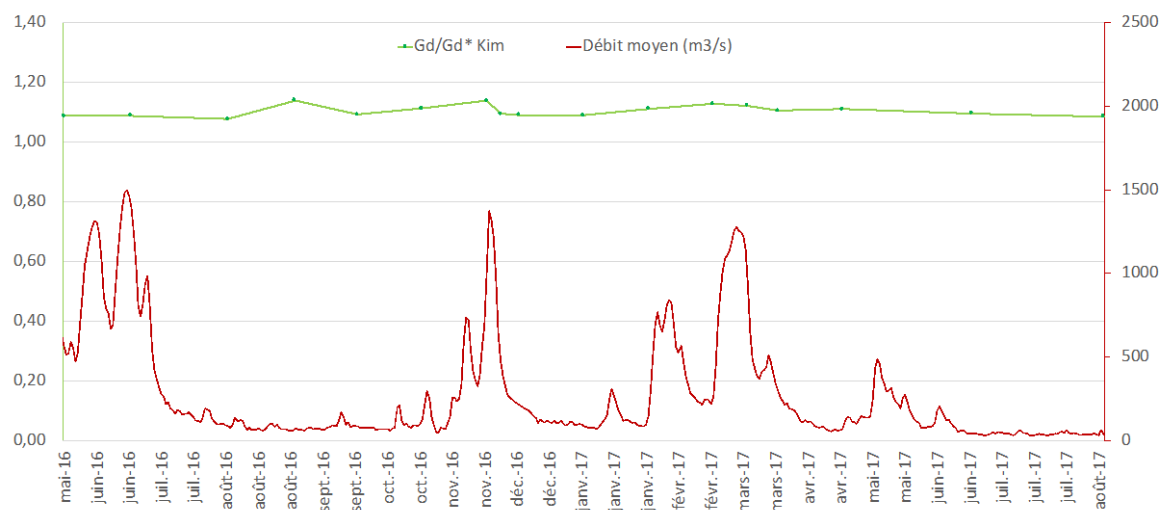


Figure 6 : Débit de la Saône sur la période mai 2016 – aout 2017 et calcul de l'anomalie Gd/Gd* sur les échantillons analysés dans les MES de la Saône de la même période.

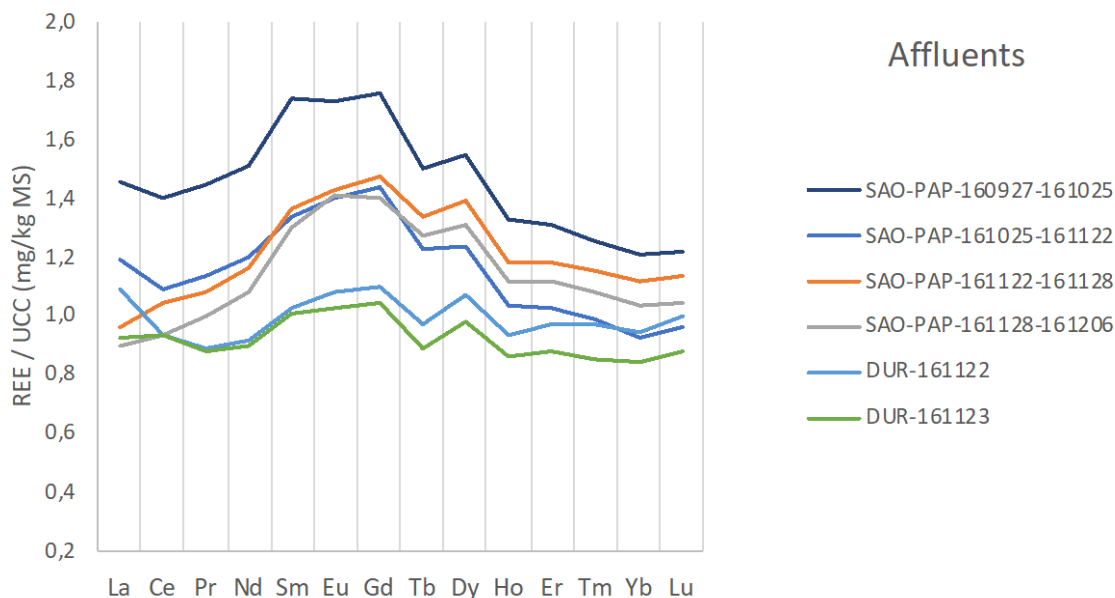


Figure 7 : pattern des terres rares analysées par ICP-MS sur les matières en suspension de la Durance et de la Saône pendant la crue de novembre 2016

L'ensemble de ces données suggère que l'anomalie positive au Gd détectée dans les MES d'Arles, synchrones à la crue de novembre 2016, trouve son origine dans la crue de la Saône principalement, qui se déroule à la même période et avec un pattern des terres rares de ses MES indiquant également un enrichissement en Gd anthropique.

3.3 Limites des données historiques et recommandation sur la préparation d'échantillon

Plusieurs questionnements se posent quant à l'exploitabilité des données historiques de l'OSR pour la recherche d'anomalie au Gd au cours du temps.

Tout d'abord, les anomalies détectées telles que celle de la crue de novembre 2016 sont très faibles, et on peut s'interroger sur leur significativité.

De plus, l'exploitation de ces données de concentration en terres rares dans les MES est conditionnée par la robustesse de la méthodologie analytique mise en œuvre. Ici, cette méthodologie a été optimisée pour l'analyse des ETM au Cerege dans le cadre de l'OSR. Elle repose sur la digestion totale des échantillons de MES, suivie de leur analyse par ICP-MS. Or, différentes méthodologies ont pu être déclinées ponctuellement depuis 2011, notamment lorsque l'approche routinière du Cerege était hors service. C'était le cas de janvier à mai 2011, où ces analyses ont été externalisées, et la méthode de préparation des échantillons était mal contrôlée. On remarque sur la Figure 2 que les données Gd/Gd* durant cette période (croix rouges) sont justement incohérentes, et donc certainement inexploitables.

Au-delà cette période anecdotique, cela pose plus généralement la question de la robustesse de la méthode analytique OSR dédiée aux ETM quant à la quantification des terres rares. En effet, cette méthode qui est optimisée pour la quantification des ETM dans les sédiments pourrait ne pas être optimale pour la quantification des terres rares. La section qui suit apporte une lumière sur cette interrogation.

Deux méthodes de minéralisation des sédiments ont été mises en œuvre et comparées sur des matériaux de référence certifiés de sédiment (MESS-4) et de sol (GSS-2). La méthode intitulée « micro-onde » est celle optimisée pour l'analyse des ETM et mise en œuvre systématiquement dans le cadre de l'OSR. Elle est basée sur une minéralisation par attaque avec 3 acides couplée à un traitement thermique par micro-ondes. La seconde méthode, intitulée « fusion alcaline » est une approche basée sur l'utilisation d'un fondant à base de lithium et d'un traitement thermique au four. Les grandes étapes de ces deux méthodes de minéralisation d'échantillon de MES sont résumées en Figure 8.

Micro-ondes

- 50 mg d'échantillon
- Acidification
4 ml HNO₃ + 3 ml HCl + 1 ml H₂O₂ + 0,5 ml HF
- Micro-ondes
ΔT 15 min jusqu'à 170°C + palier 10 min
ΔT 14 min jusqu'à 245°C + palier 10 min
- Reprise dans 50 ml

Fusion alcaline

- 100 mg d'échantillon
- 500 mg de fondant
49,5% LiT + 49,5% LiM + 1% LiBr
- Four
5 min à 900°C puis 14 min à 1050°C
- Reprise dans 50 ml

Figure 8 : Comparaison de deux méthodes de minéralisation d'échantillon solide, par attaque acide + micro-onde, ou par fusion alcaline

Après minéralisation par ces deux méthodes alternatives, les échantillons de référence ont été analysés par ICP-MS et le recouvrement analytique a été calculé et comparé entre les deux méthodes. Les résultats sont reportés en Figures 9 et 10.

	Recouvrement STD sédiment MESS-4		Recouvrement STD sol GSS-2			Recouvrement STD sédiment MESS-4		Recouvrement STD sol GSS-2			Recouvrement STD sédiment MESS-4		Recouvrement STD sol GSS-2	
	μondes	fusion	μondes	fusion		μondes	fusion	μondes	fusion		μondes	fusion	μondes	fusion
Rb85	25%	75%	62%	103%	Sc45	25%	120%	14%	135%	Al	25%	88%	47%	92%
Ba137	95%	92%	98%	94%	Y89	30%	108%	22%	92%	Ca rd	95%	94%	100%	95%
W182	85%	92%	125%	105%	La139	20%	99%	25%	96%	Fe	98%	93%	98%	94%
Tl205	97%	0%	110%	0%	Ce140	20%	90%	37%	102%	K rd	80%	100%	98%	100%
Pb208	98%	58%	110%	65%	Pr141	-	-	38%	93%	Mg	37%	90%	60%	92%
Th232	16%	78%	30%	93%	Nd146	20%	68%	40%	96%	Na rd	94%	98%	95%	96%
V51	98%	95%	90%	104%	Sm147	30%	98%	42%	93%	P	80%	95%	99%	85%
Cr52	98%	94%	87%	114%	Eu153	30%	88%	44%	97%	S	95%	75%	114%	98%
Mn55	97%	87%	91%	97%	Gd158	-	-	45%	110%	Ti	97%	87%	99%	93%
Co59	97%	90%	83%	93%	Tb159	-	-	42%	95%					
Ni60	97%	85%	87%	46%	Dy163	-	-	46%	96%					
Cu65	96%	85%	94%	45%	Ho165	-	-	36%	82%					
Zn66	97%	66%	91%	102%	Er166	-	-	50%	110%					
As75	96%	96%	128%	145%	Tm169	-	-	32%	70%					
Mo95	97%	103%	112%	110%	Yb172	-	-	46%	96%					
Cd111	90%	58%	114%	80%	Lu175	150%	300%	40%	91%					

Δ < 10%
10% < Δ < 30%
Δ > 30%

Figure 9 : recouvrement analytique de l'analyse par ICP-MS d'ETM et de terres rares sur des échantillons de référence, sédiment (MESS-4) et sol (GSS-2), en fonction de la méthode de minéralisation préalable mise en œuvre (« micro-onde » versus « fusion alcaline »).

En Figure 9, les différentiels entre la mesure et la valeur de référence inférieurs à 10% sont jugés bons et reportés en vert. Ceux supérieurs à 30% sont jugés mauvais et indiqués en rouge, et ceux intermédiaires entre 10 et 30% sont reportés en orange. Les éléments terres rares sont reportés sur le tableau du milieu, allant du La139 au Lu175. Il apparaît très nettement que la méthode de minéralisation conventionnelle par attaque acide + micro-onde n'est pas satisfaisante pour la quantification des terres rares dans les sédiments ou le sol, car les différentiels de recouvrement correspondants sont systématiquement supérieurs à 50%. Au contraire, la méthode alternative par fusion alcaline permet d'obtenir de très bons recouvrements, la plupart avec un différentiel < 10%.

On peut donc en conclure que l'étude des terres rares, et notamment du Gd, sur les échantillons de MES de l'OSR,

- ne peut pas se baser sur les analyses conventionnelles des MES réalisées depuis 2011, mais nécessiterait une nouvelle préparation de ces échantillons bancarisés, par fusion alcaline.
- nécessitera dorénavant un traitement particulier, distinct de celui mis en œuvre pour l'analyse des ETM, qui inclura une minéralisation des échantillons solides par fusion alcaline.

Plus largement, il ressort de cette étude que l'une ou l'autre des méthodes de minéralisation d'échantillons de MES devra être privilégiée en fonction des éléments à quantifier. La Figure 10 schématise la méthode de minéralisation recommandée selon l'emplacement de l'élément dans le tableau périodique.

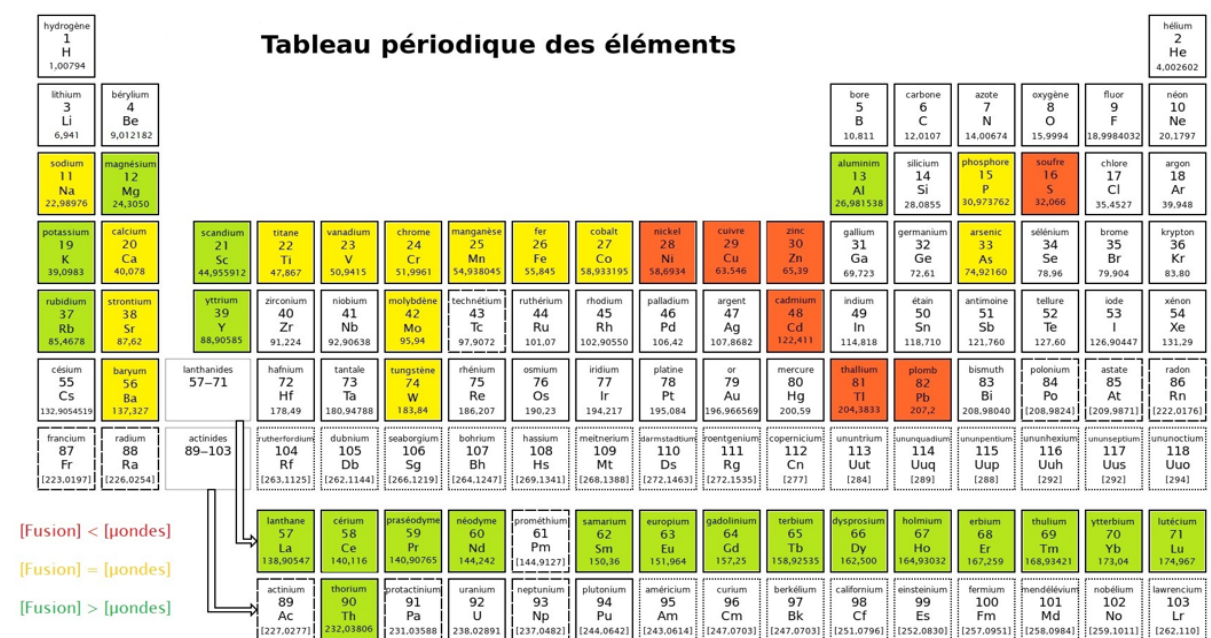


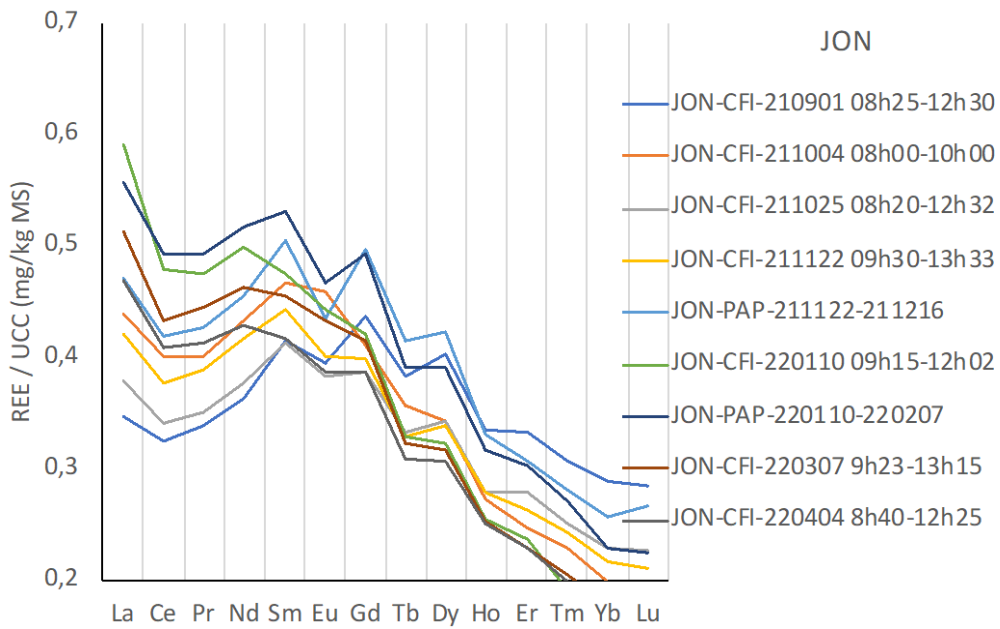
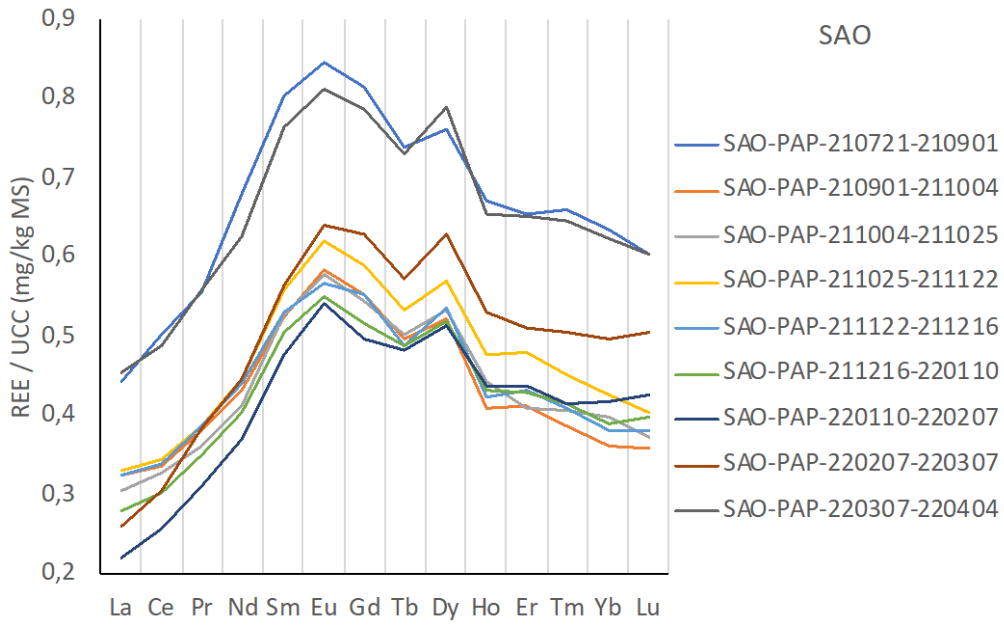
Figure 10 : Méthode de minéralisation recommandée en fonction des éléments du tableau périodique.

4. Recherche d'anomalie Gd dans les échantillons de l'OSR6

4.1 Cas des apports urbain à travers le Y Lyonnais Saône – Jons - Andancette après minéralisation des MES par acide + micro-onde

Dans le cadre de l'OSR6, les nouveaux échantillons de MES ont été priorisés au niveau du Y Lyonnais Saône – Jons – Andancette, car l'hypothèse formulée est qu'un apport anthropique du Gd dans l'eau du Rhône au niveau de l'agglomération de Lyon devrait être détecté dans le point aval de la ville à Andancette, et pas dans les deux points amont Jons et Saône. Des échantillons de MES de ces trois stations, prélevés de juillet 2021 à avril 2022, ont été analysés.

Pendant la première année de l'OSR 6, l'importance de la méthode de minéralisation des échantillons solides n'avait pas encore été mise en évidence. C'est pourquoi la série d'échantillons reportés dans cette section a été préparée selon la méthode conventionnelle, finalement peu pertinente vis-à-vis des terres rares. Ces résultats sont reportés en Figures 11 et 12.



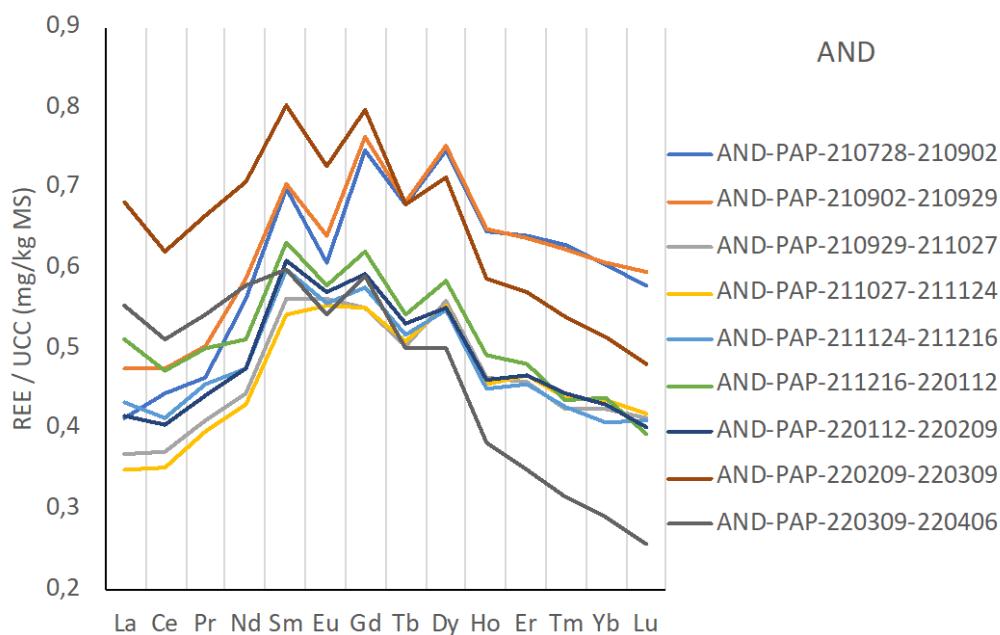


Figure 11 : Pattern des terres rares mesurées sur les MES de Saône, Jons (amont de Lyon) et Andancette (aval de Lyon) au cours de l'OSR6, exprimés en mg/kg MS

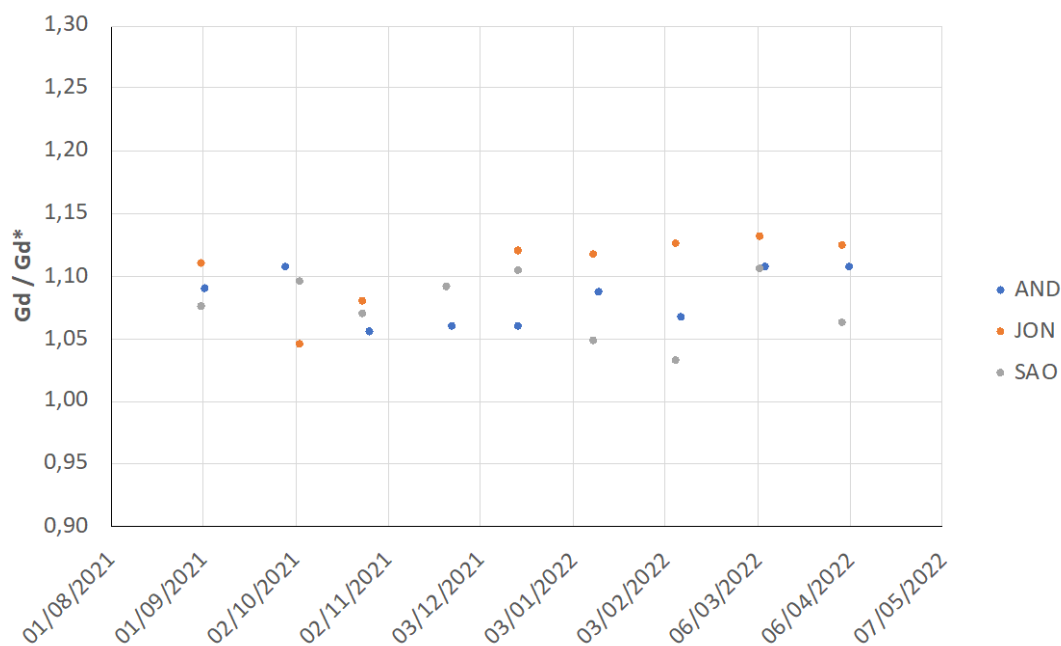


Figure 12 : Rapport Gd / Gd* dans les échantillons MES de la Saône, Jons et Adnancette sur la période aout 2021 - mai 2022, après minéralisation conventionnelle des MES par acide + micro-onde

La Figure 11 montre les patterns de terres rares dans les MES de Saône, Jons et Andancette sur la période aout 2021 - mai 2022, après une minéralisation des échantillons par traitement acide + micro-onde. La Figure 12 montre le ratio Gd/Gd* correspondant. Bien que des pics de Gd soient visibles sur les MES de Jons et d'Andancette, il ressort de ce traitement que

l'anomalie au Gd est relativement minime. Des valeurs maximums de Gd/Gd* entre 1,10 et 1,15 sont obtenues. De plus, considérant le faible recouvrement analytique de la minéralisation mise en œuvre ici vis-à-vis des terres rares, il est recommandé de ne pas exploiter ces données.

4.2 Cas des MES d'Arles après minéralisation par fusion alcaline

Arles étant le point exutoire du continuum rhodanien, l'analyse de ses eaux semble propice à la recherche d'un signal anthropique. Dans cette section, des échantillons de cette station sont utilisés pour tester si la méthode de minéralisation des MES par fusion alcaline permet de révéler une anomalie positive au Gd.

Les échantillons de MES d'Arles de novembre et décembre 2022 ont été minéralisés par la méthode de fusion alcaline. Les patterns de Terres Rares correspondant sont reportés en Figure 13.

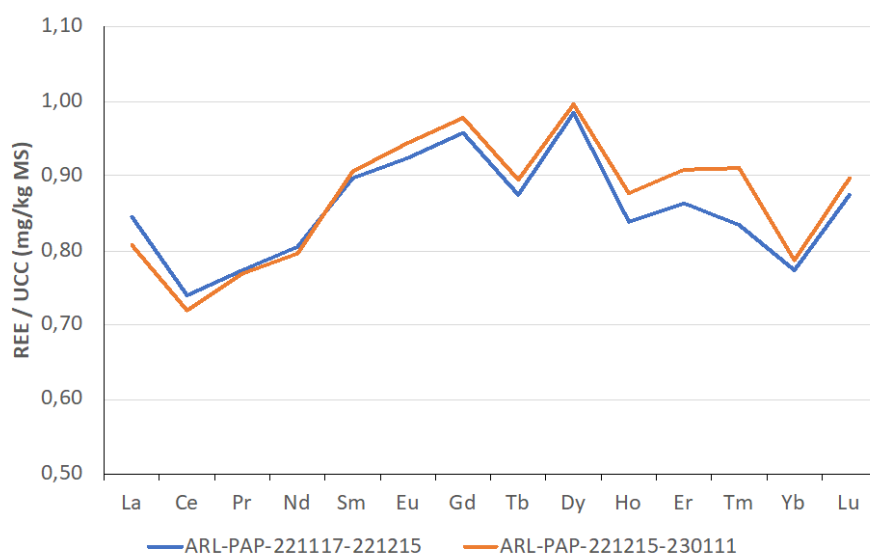


Figure 13 : Pattern des terres rares sur les MES d'Arles de novembre - décembre 2022, après minéralisation par fusion alcaline ; exprimés en mg/kg MS et normalisés UCC

Le calcul du rapport Gd/Gd* sur ces deux échantillons donne une valeur de 1,09 dans les deux cas. Cette valeur est la même que celles obtenues avec la méthode de minéralisation acide + micro-onde en section 4.1 sur le Y Lyonnais, ou en section 3.2 sur les échantillons pré-OSR6.

On peut donc supposer que, bien que le recouvrement analytique sur les terres rares soit mauvais avec la minéralisation acide + micro-onde, celui-ci est comparable entre un élément terre rare et son voisin, et le rapport Gd/Gd* qui en découle reste vraisemblablement correct.

Cependant, l'ensemble des données rapportées ci-dessus pour des MES, montre des valeurs Gd/Gd* relativement proches de 1, indifféremment de l'origine géographique, du débit, ou de la méthode de minéralisation. Cela amène la question de la pertinence de rechercher l'anomalie Gd dans la fraction solide. En effet, la plupart de la littérature scientifique sur les

anomalies positives au Gd dans les eaux de surface est basée sur des analyses de la fraction dissoute. Lorsque des travaux démontrent sa présence dans la fraction solide d'un sédiment ou d'un filtre planté par exemple, ils suggèrent alors particulièrement le mécanisme de bio-accumulation pour expliquer son transfert, en pointant notamment une forte corrélation avec la présence de matière organique particulaire [Altomare et al., 2020]. Enfin, le fait que le Gd anthropique est mal éliminé par les procédés de traitement de l'eau potable [Schmidt et al., 2019], sous-entend également que ce contaminant présente plus d'affinité pour la fraction dissoute que particulaire. C'est pourquoi, la section suivante ciblera l'étude du Gd dans la fraction dissoute.

4.3 Recherche d'une anomalie Gd dans la fraction dissoute

Au cours de la 3^e année de l'OSR6, les données préalables ont amené à se questionner sur le rôle de la fraction dissoute dans le transport du Gd d'origine anthropique. En effet, si celui-ci ne présente pas d'affinité particulière pour les MES, cela pourrait expliquer les faibles anomalies détectées sur les particules. En revanche, s'il reste préférentiellement dans la fraction dissoute, l'anomalie au Gd pourrait être détectée dans cette dernière.

Des échantillons d'eau ont été prélevés chaque mois de décembre 2022 à décembre 2023 sur les 5 stations OSR Sud. Ces eaux ont été filtrées au laboratoire sur des membranes MF-Millipore, en esters de cellulose, hydrophile et coupant à 0,025 µm (soit 25 nm), et les filtrats ont été analysés par ICP-MS.

Les patterns de concentration en terres rares après normalisation UCC sont reportés en Figures 14 et 15 pour les exemples des mois de mars et octobre 2023. Il ressort de ces données sur le dissous des pics de Gd vis-à-vis de ses voisins Sm et Tb bien plus marqués que ce qui est observé dans la fraction particulaire. Afin de quantifier ces surconcentrations en termes d'anomalie, le rapport Gd/Gd^* est reporté en Figure 16 pour l'ensemble des données mesurées sur la période. Des valeurs seuil cohérente entre 0,9 et 1,1 sont mesurées, notamment le 01/01/23, alors que des anomalies Gd atteignant des valeurs maximums de 80 sont obtenues sur la Durance et le Gardon en juillet et septembre 2023 respectivement. Dans l'ensemble, des rapports Gd/Gd^* 10 à 50 fois supérieurs à ce qui était mesuré sur les MES sont obtenus ici sur le dissous. Ces premières données sont encore trop lacunaires pour en extraire une interprétation en termes de flux de Gd anthropique dans ces eaux. Cependant, elles confirment déjà l'hypothèse que la recherche d'anomalie au Gd anthropique doit se faire préférentiellement dans la phase dissoute de l'eau de surface, plutôt que dans la fraction MES, du fait du comportement très hydrophile de ce contaminant.

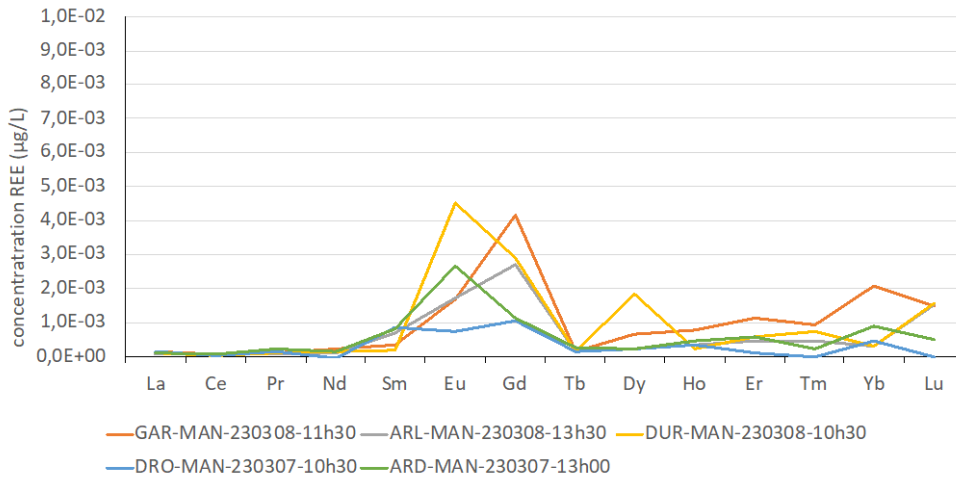


Figure 14 : Pattern des concentrations de terres rares normalisées UCC, sur les fractions dissoutes des cinq stations OSR Sud en mars 2023 ; normalisés UCC.

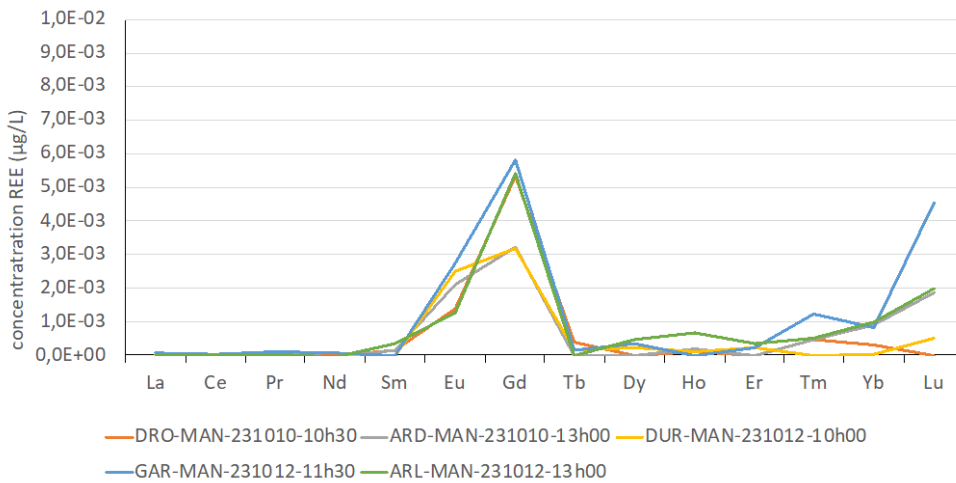


Figure 15 : Pattern des concentrations de terres rares normalisées UCC, sur les fractions dissoutes des cinq stations OSR Sud en octobre 2023 ; normalisés UCC.

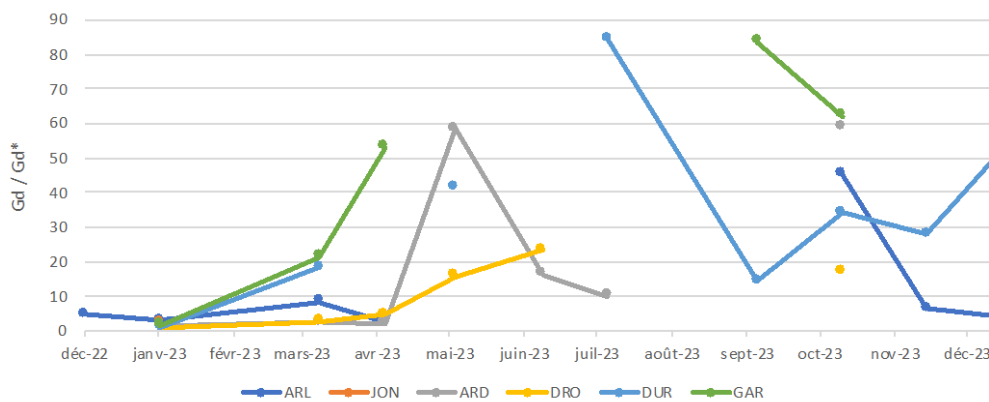


Figure 16 : Rapport Gd/Gd* mesuré sur les fractions dissoutes des cinq stations OSR Sud sur la période déc 2022 - déc 2023.

5. Conclusion

Cette étude avait pour objectifs de dresser un bilan du gadolinium (Gd) d'origine anthropique le long du continuum rhodanien, via la mise en évidence d'éventuelles anomalies positives, et d'identifier potentiellement les sources de ces contributions.

Les résultats obtenus au cours de ces trois années confirment l'hypothèse que la recherche d'anomalie positive au Gd dans les eaux de surface doit se faire préférentiellement dans la fraction dissoute, plutôt que dans la phase particulaire solide, car le Gd d'origine anthropique à usage médical se caractérise par un comportement plutôt hydrophile. Les données obtenues ici sur la fraction dissoute de l'eau du Rhône et de ses affluents sud constituent un jeu préliminaire, encore trop lacunaire pour pouvoir interpréter les résultats en termes de devenir de l'élément Gd d'origine anthropique dans ces eaux.

Par ailleurs, ces travaux ont également permis de mettre en évidence que la méthode conventionnelle de minéralisation des MES solides avant analyse élémentaire, basée sur une attaque acide couplée à un traitement micro-onde, n'est pas adaptée à la quantification des terres rares dans les MES. Une approche de minéralisation des MES par fusion alcaline s'est révélée plus optimale.

Suite à cette étude, les travaux futurs dans le cadre de l'OSR7 pourront en particulier s'intéresser au statut du Gd dans la fraction dissoute des eaux sous forts impacts urbains, telles que les effluents de la ville de Lyon rejetés dans le Rhône, puisqu'une action ciblée sur cette zone urbaine y est programmée.

6. Bibliographie

Altomare A., Young N., Beazley M. (2020) A preliminary survey of anthropogenic gadolinium in water and sediment of a constructed wetland. *Journal of Environmental Management* 255, 109897. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109897>

Bau M., P. Dulski (1996) Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 143, 245–255. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00127-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00127-6)

Brünjes R., A. Bichler A., P. Hoehn, F.T. Lange, H.-J. Brauch, T. Hofman (2016) Anthropogenic gadolinium as a transient tracer for investigating river bank filtration. *Water Research* 182, 1432-1440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.105>

Caravan P., J.J. Ellison, T.J. McMurry, R.B. Lauffer (1999) Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. *Chem. Rev.* 99, 2293–2352. DOI: 10.1021/cr980440x

Elbaz-Poulichet F., J.-L. Seidel, C. Othoniel (2002) Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of southern France. *Water Research* 36, 1102–1105. DOI: 10.1016/s0043-1354(01)00370-0

CE 2014 Roskill/IMCOA, 2013.

- Elderfield H., R. Upstill-Goddard, E.R. Sholkovitz (1990) The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 971–991. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90432-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90432-K)
- Gruat A., Coquery M., Le Coz J., Thollet F., Lagouy M., Dabrin A., Masson M., Grisot G., Richard L., Bonnefoy A. et al. (2023) Fonctionnement du réseau d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particuliers (OSR 6 – année 2022). OSR6 | Axe E - Action E1 | <https://hal.science/OSR/hal-04228357v1>
- Kim I., S.H. Kim, G. Kim (2019) Anthropogenic gadolinium in lakes and rivers near metrocities in Korea. *Env. Scie. Proc & Impacts*, 1. DOI: 10.1039/c9em00304e
- Kulaksiz S., M. Bau (2011) Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Appl. Geochem.* 21, 1877–1885. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.011>
- Kulaksiz S., M. Bau (2007) Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters* 260, 361–371. DOI: 10.1016/j.epsl.2007.06.016
- Kümmerer K., E. Helmers (2000) Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 573–577. <https://doi.org/10.1021/es990633h>
- Laurent S., L. Vander Elst, R.N. Mülle, Q. J. (2009) Lanthanide complexes for magnetic resonance and optical molecular imaging. *Nucl. Med. Mol. Imaging.* 53, 586–603. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20016451/>
- Merschel G., M. bau, L. Baldewein, E.L. Dantas (2015) Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasilia. *C.R. Geoscience* 347, 284–293. DOI : 10.1016/j.crte.2015.01.004
- Migaszewski Z.M., A. Gałuszka (2015) The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Environmental Science* 45, 429–471. DOI:10.1080/10643389.2013.866622
- Nozaki Y., D. Lerche, D. Sotto Alibo, M. Tsutsumi (2000) Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim. Cosmochim. Acta* 23, 3975–3982. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00472-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00472-5)
- Perrat E., M. Parant, J.-S. Py, Ch. Rosin, C. Cossu-Leguille (2017) Bioaccumulation of gadolinium in freshwater bivalves. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 12405–12415. DOI 10.1007/s11356-017-8869-9
- Renard Pennaa R., I. Brenot-Rossi, L. Salomon, M. Soulié (2015) Prostate cancer imaging: MRI and nuclear imaging. *Progrès en urologie* 25, 933–946. DOI: 10.1016/j.purol.2015.07.016
- Rodowska J., E. Olkowska, W. Ratajczyk, L. Wolska (2018) Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 37 1523–1534. doi: 10.1002/etc.4116
- Schmidt K., Bau M., Merschel G., Tepe N. (2019) Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany ; *Science of the Total Environment* 687, 1401–1408. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.075>
- Song H., W.-J. Shin, J.-S. Ryu, H.S. Shin, H. Chung, K.-S. Lee (2017) Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea. *Chemosphere* 172, 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.135>
- Tepe N., M. Romero, M. Bau (2014) High-technology metals as emerging contaminants: Strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012. *Applied Geochemistry* 45, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.006>