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

Journées RMQS 2021

Lionel Savignan

Bordeaux Sciences Agro

5 février 2021

CC BY

Introduction

- **Les sols :** soumis à des pressions et menaces, notamment les **pollutions chimiques**
- De nature inorganique : **éléments trace**
- **Eléments trace émergents** : Emergence dans l'environnement liée à des « nouvelles » utilisations comme dans les pots catalytiques (Pd, Pt, Rh), les nanoparticules (Ag, Ti), dans les composants électroniques (REE)…
  - **Argent (Ag), palladium (Pd), platine (Pt), rhodium (Rh)**

- **Objectifs :**
  - Déterminer la distribution spatiale des éléments traces émergents dans les sols aquitains en s'appuyant sur le RMQS
  - Identifier les origines des éventuelles contaminations de ces éléments

CC BY

Les éléments du groupe platine

- Eléments du Groupe Platine (PGE) : Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt
- Sous-groupe Pd-PGE (PPGE) : **palladium (Pd), platine (Pt) et rhodium (Rh)**
- Abondance croûte terrestre supérieure en µg/kg : 0,018 (Rh) 0,526 (Pd) 0,599 (Pt)

- Principales sources de contaminations : exploitation minière ; pots catalytiques des véhicules ; combustion fossile
- Dispersion et accumulation dans l'environnement (eaux, sols, neiges, végétation) observée depuis l'introduction des pots catalytiques

The RedBurn, CC BY-SA 3.0

Fourchettes médianes sols (µg/kg)	Pt	Pd	Rh
Sols adjacents aux routes	6 - 132	6 - 120	1 - 20
Zone minière	10 – 97	6 – 29,5	n.d.
Zone urbaine	1 – 68	1 – 8	0,01 – 0,4
Péri-urbaines et rurales	0,2 – 5	0,1 -4	0,01 – 0,2

Savignan, L. et al. (2021). *Chemosphere*, *271*, 129517. **Platinum group elements contamination in soils: Review of the current state.**https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129517

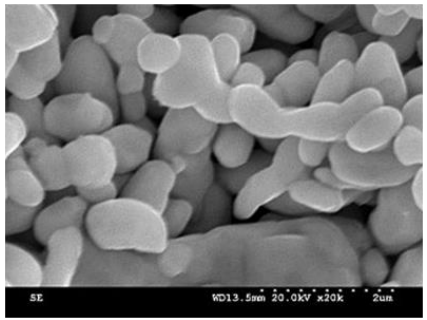
L’argent

- Abondance croûte terrestre : 0,07 mg/kg
  (Wedepohl, 1995)
- Utilisation historique en photographie, bijouterie électronique, catalyse, soudure…
- Métal émergent ? Nanoparticules d’Ag (Ag-NPs) utilisées pour ses propriétés antimicrobiennes

- Principales sources de contaminations des sols : Décharges et boues d’épurations -> 50 % des apports anthropiques vers le sol (Eckelman et Graedel, 2007)
- Toxicité Ag^+ et Ag-NPs: végétaux et vie microbienne du sol ++

Fourchettes médianes sols (mg/kg)	Ag
Zone minière	0,2 - 132
Zone industrielle	0,5 – 1,55
Zone urbaine	0,28 – 60
Zone agricole	0,04 – 7,8

Argent nanoparticulaire



Theivasanthi, Wikimedia Commons

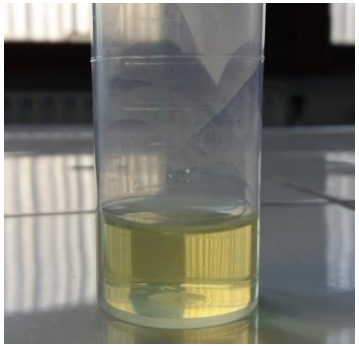
CC BY

CC BY

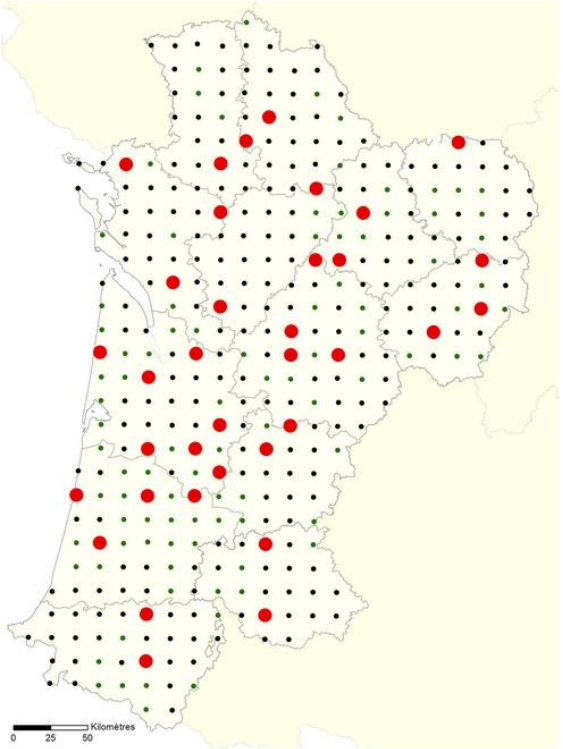
Matériel et méthodes :

Zone d'étude, échantillonnage et méthodes analytiques

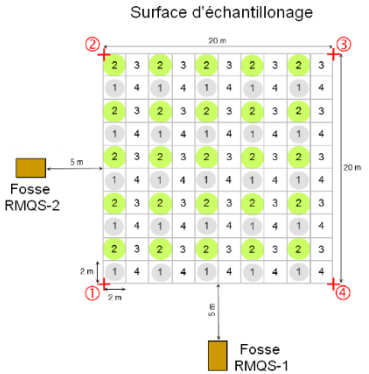
Photo : Thomas Petillon



Echantillonnage : le RMQS en Nouvelle-Aquitaine

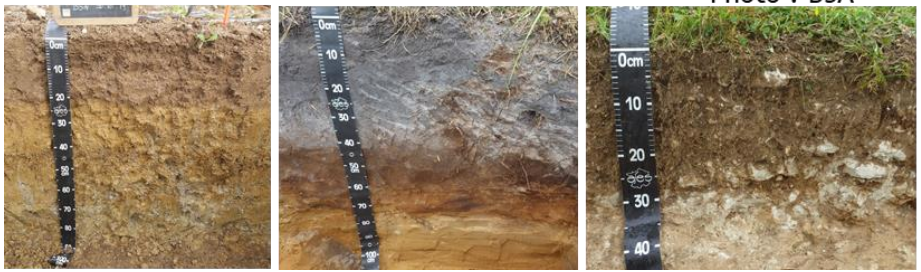


- Zone d'étude : Nouvelle Aquitaine + Gers (90 232 km²)
- 356 sites RMQS
- RMQS-2 : ~30 sites prélevés par an
- 35 sites prélevés et analysés intégralement



- **Prélèvements sur site**
- **Prélèvements projet thèse → Fosse**
- Horizon de surface organo-minéral

Photo : BSA



Méthodes analytiques : *Analyses des sols*

- Caractérisation physico-chimiques : granulométrie, pH, matière organique, CEC, calcaire…

- **Caractérisation élémentaire : Ag, Cd, Cu, Pb, Pd, Pt, Rh**

  - Minéralisation par micro-ondes (Ethos One) :

    - 100 mg / mélange acides HNO_3, HCl, HF / 200 °C pendant 20 min

  - Détermination élémentaire par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICPMS, Agilent 7900)

Méthodes analytiques :

Analyses statistiques et spatiales

- Statistiques descriptives :
  - Analyse exploratoire (Tukey, 1997)
  - Quartiles et vibrisses (seuil d'anomalie)
- Matrice de corrélation
- Régression simple

- Bases de données SIG
  - Recensements (INSEE)
  - SIG Mines France (BRGM)
  - Cartes géologiques et BD CHARM 1:50 000 (BRGM)
  - BD Routes 500 (IGN)
  - Réseau de canons anti-grêle (ANELFA)

CC BY

Résultats et discussion :

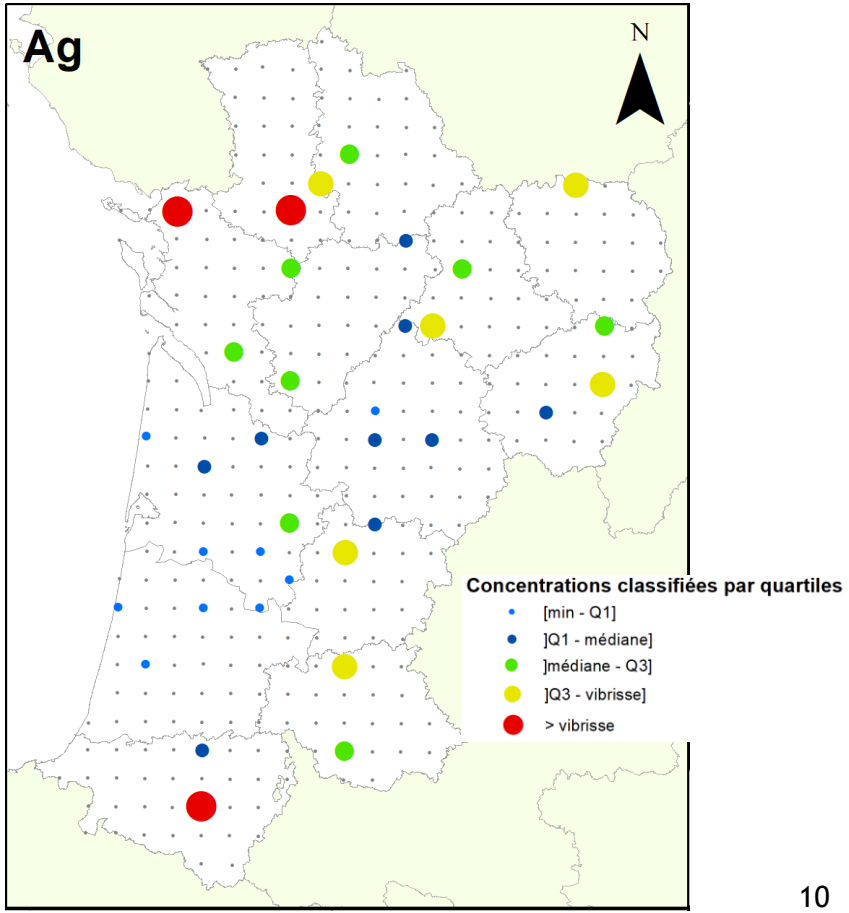
Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

- Concentration éléments émergents : Ag

Elément	Ag
unité	mg/kg
Min	0,015
1er quartile	0,038
Médiane	0,081
3e quartile	0,096
Vibrisse supérieure	0,182
Max	0,222
Nombre sites	35
Nombre sites > vibrisse	3

- Abondance croûte terrestre : 0,07 mg/kg
- Médiane peu éloignée



Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

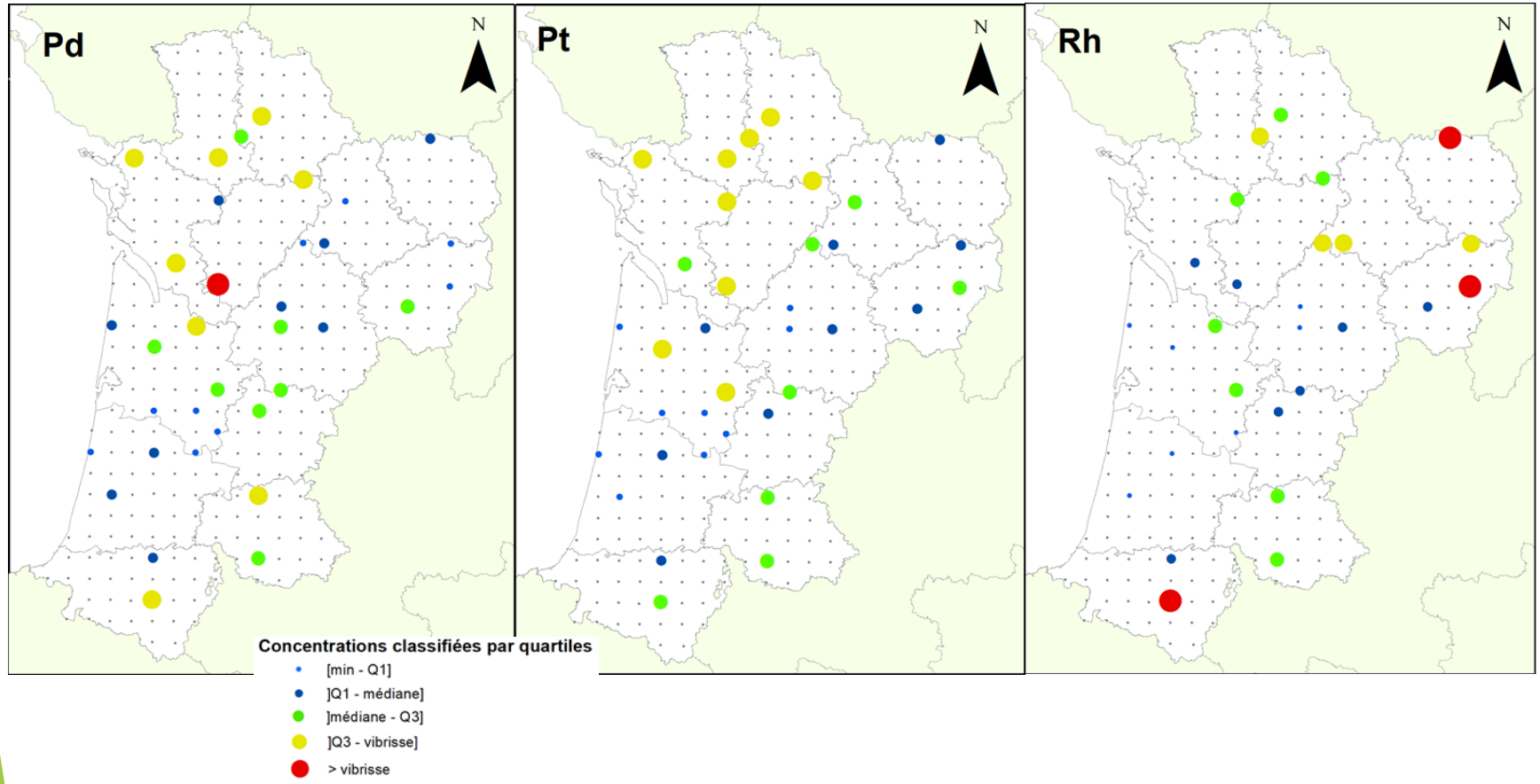
- Concentration éléments émergents : Pd, Pt, Rh

Elément	Pd	Pt	Rh
unité	µg/kg	µg/kg	µg/kg
Min	0,20	0,30	0,07
1er quartile	0,845	0,93	0,48
Médiane	1,49	4,21	0,67
3e quartile	2,16	5,55	0,84
Vibrisse supérieure	4,13	12,48	1,38
Max	4,85	11,44	2,21
Nombre sites	35	35	28
Nombre sites > vibrisse	1	0	3

Elément	Pd	Pt	Rh
unité	µg/kg	µg/kg	µg/kg
Abondance croûte terrestre	0,526	0,599	0,012
Rapport médiane	Médiane 3x supérieure	Médiane 7x supérieure	Médiane 67x supérieure

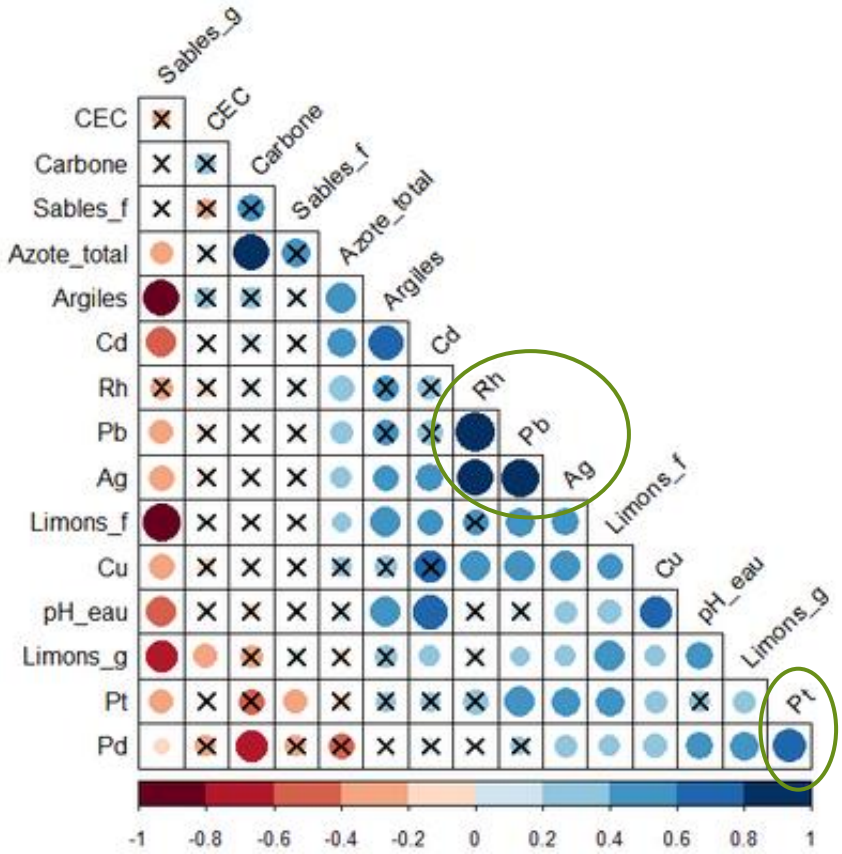
Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

- Concentration éléments émergents : Pd, Pt, Rh



Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

- Matrice de corrélations

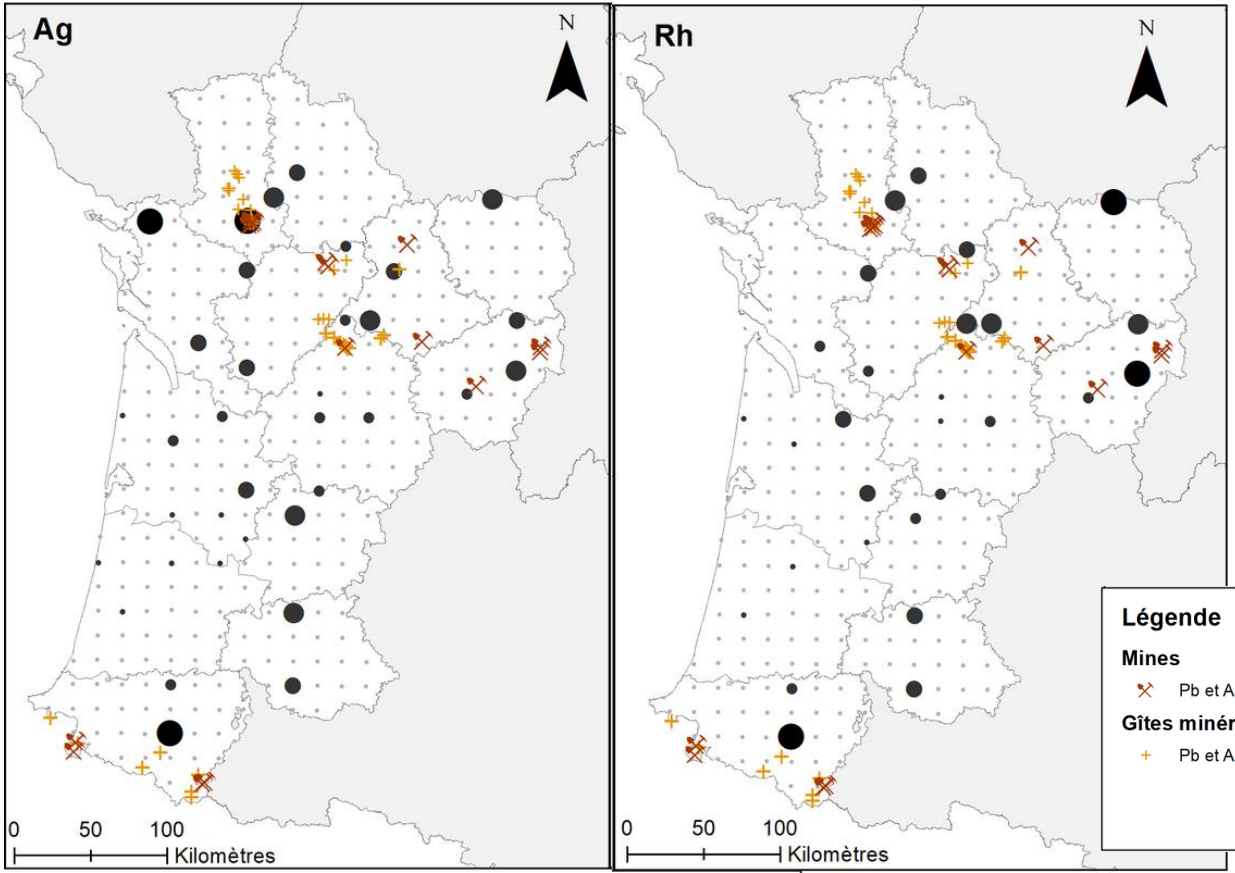


- Corrélations (−) 🔴 :
  - Sables grossiers , métaux et autres particules
- Corrélations (+) 🔵 :
  - Ag, Pb, Rh
  - Pt, Pd

✕ corrélation non significative (p>0,05)

Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

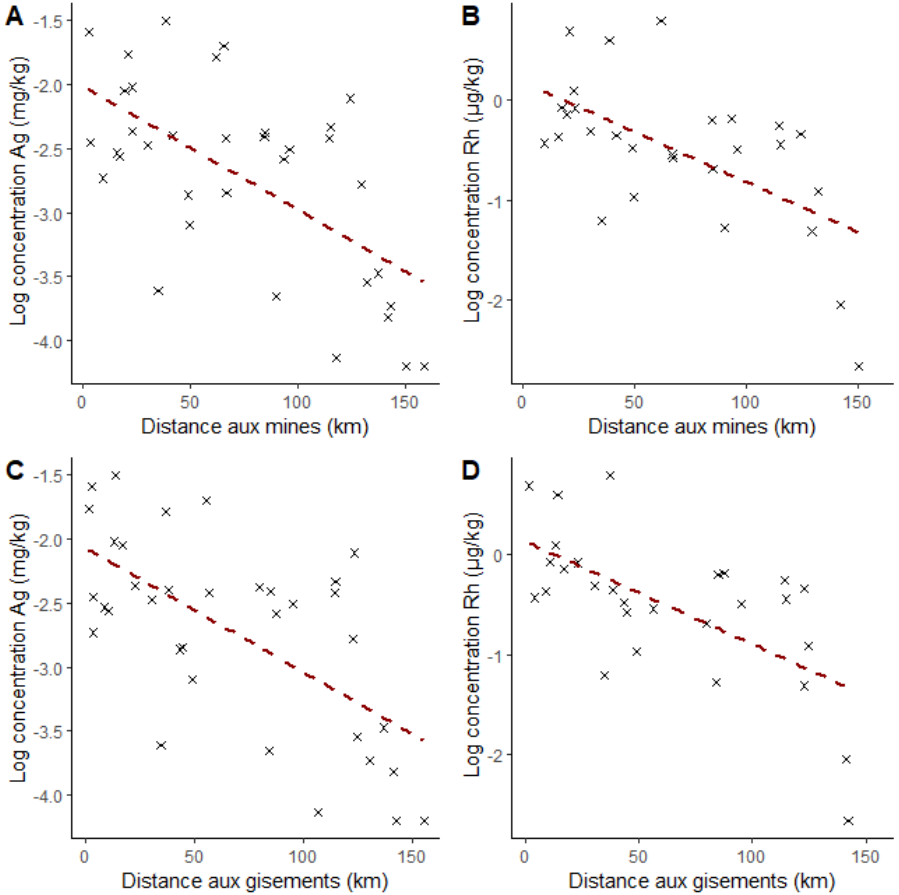
- Origine Ag, Rh : liées à la géologie régionale ?



- SIG Mines France (BRGM) : base de données de l'inventaire minier
- la galène ou plomb argentifère (PbS)

Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

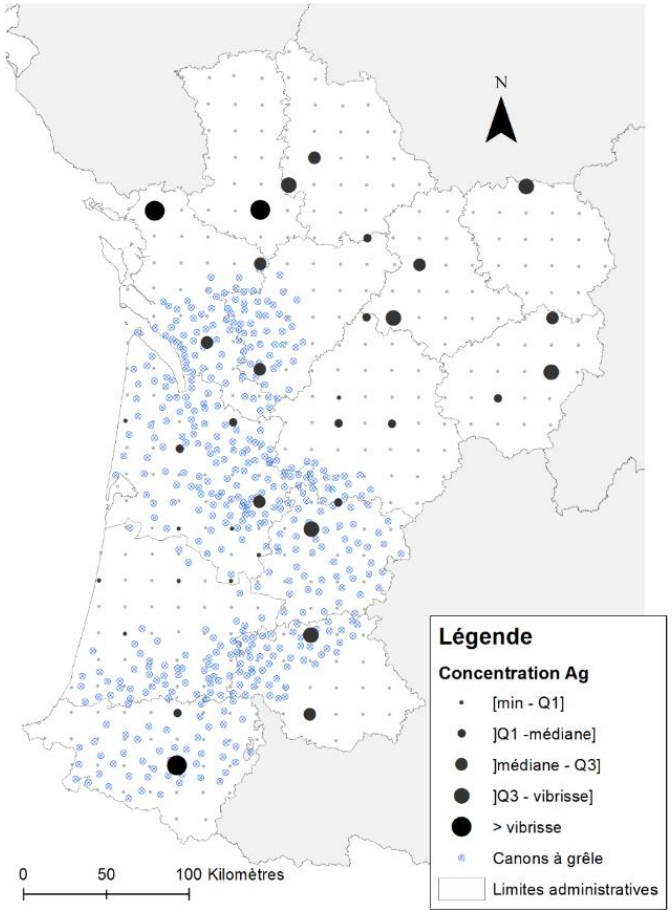
- Origine Ag, Rh : liée aux gisements et mines Pb



- Modèle exponentiel
- p < 0,001 test de Fischer
- Concentration log en fonction de la *Distance aux mines*
  - Ag : R^2 = 0,385 / r = 0,62 / DDL : 33
  - Rh : R^2 = 0,356 / r = 0,60 / DDL : 25
- Concentration log en fonction de la *Distance aux gisements*
  - Ag : R^2 = 0,404 / r = 0,64 / DDL : 33
  - Rh : R^2 = 0,407 / r = 0,63 / DDL : 25

Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

- Origine Ag : pas d'influence notable des canons anti-grêle

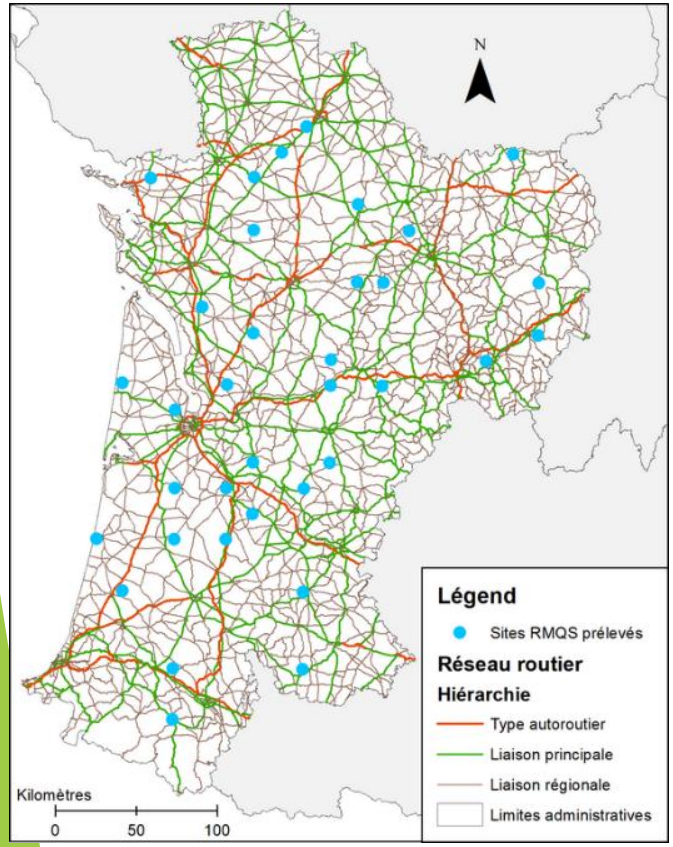


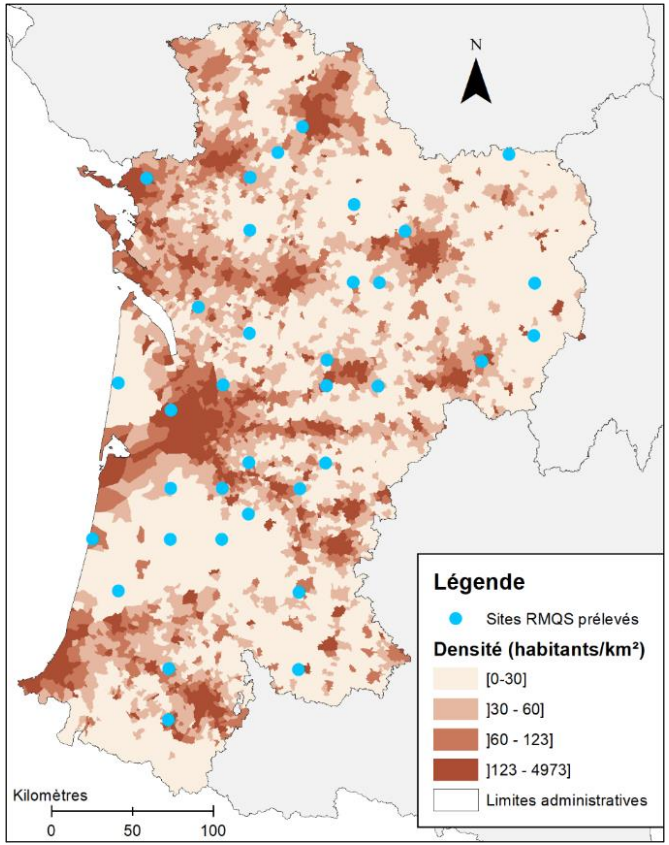
- 450 canons répartis sur la zone d'étude
- Iodure d'argent dispersé dans l'atmosphère
- Quantité Ag consommée : 9 g/L/h
- Portée théorique : 10 km

- Utilisation annuelle variable selon les conditions météorologiques (~30 jours / an)

Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

- Origine Pt, Pd : source automobile ?



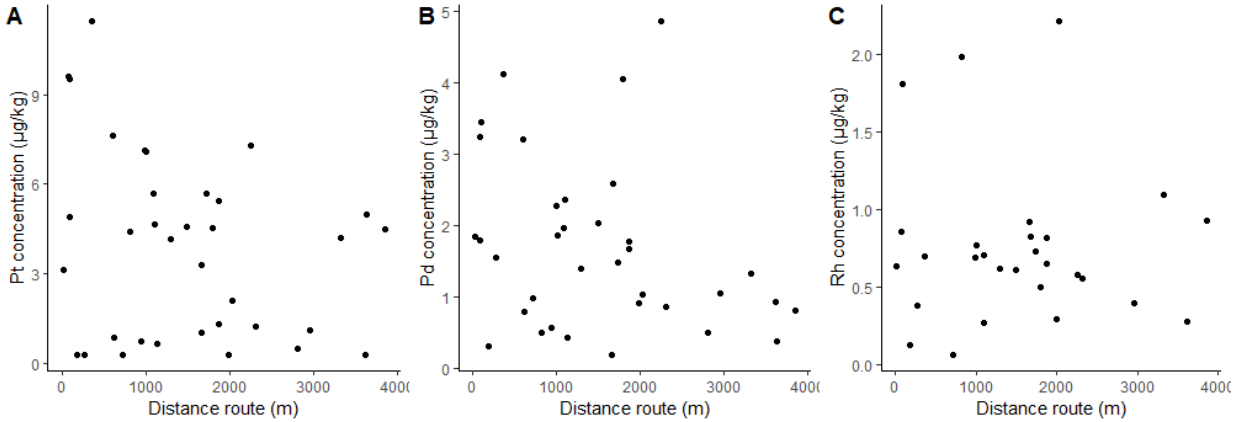


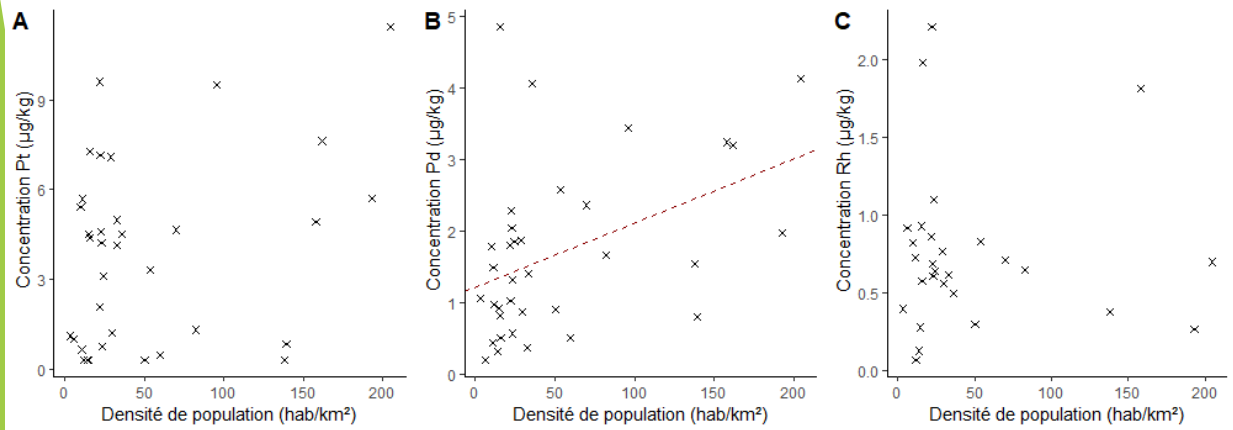
- BD ROUTE 500 : localisation des infrastructures routières majeures
- Densité de population : indicateur de l'intensité du trafic routier (Saby et al. 2006)

Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

- Origine Pt, Pd : source automobile

- Emission automobile PPGE vers sol adjacent : 0-100 m (Helmers, 1996; Wiseman et al., 2016; Zereini et al., 2007)
- 4 sites situés < 100 m
- Pas de relation entre concentration et la distance à la route la plus proche

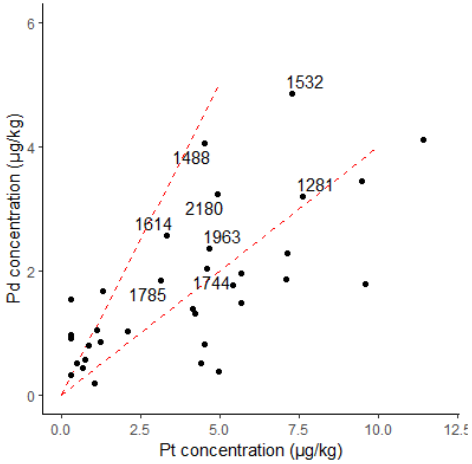


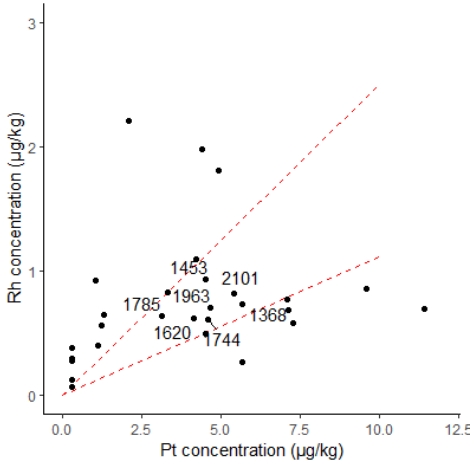


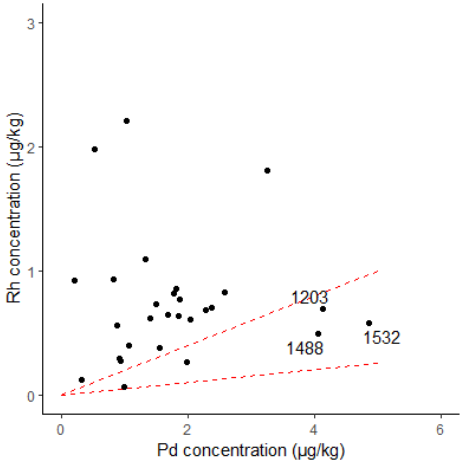
- Relation significative entre Pd et la densité de population ($p<0,01$)
- $R^2 = 0,187$ / $R = 0,43$ / DDL = 33

Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

- Origine Pt, Pd : source automobile
  - Rapports élémentaires retrouvés dans les pots catalytiques (Ely et al. 1999) :
    - Pt / Pd : 1 - 2,5
    - Pt / Rh : 4 - 9
    - Pd / Rh : 5 - 19
  - 2 sites < 100 m d'une route et dans la fourchette des rapports élémentaires



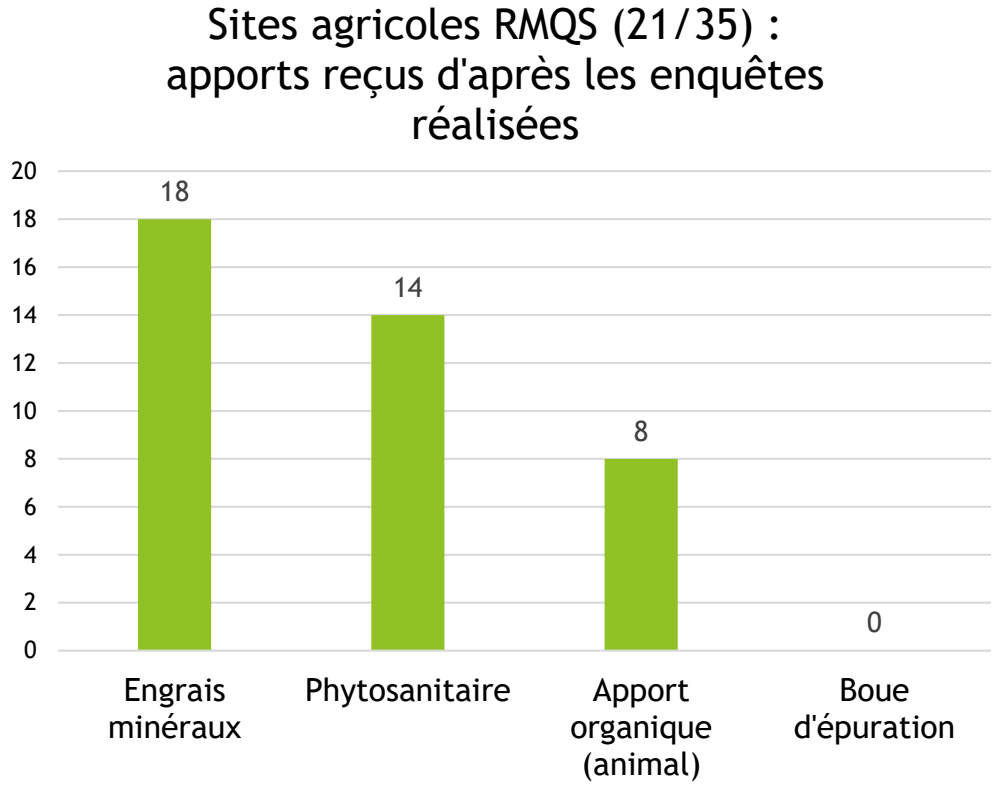




Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

- Origine Pt, Pd : source agricole

- Pt, Pd et Rh sont utilisés comme catalyseurs dans les procédés de synthèse des engrais azotés
- Concentration en Pt : 2 – 30 µg/kg (Alt et al., 1997 ; Ericksson, 2001)
- Apports sols cultivés : moyenne 85 kg/ha d'azote



Distribution des éléments trace émergents dans les sols aquitains

CC BY

- Origine Pt, Pd : quelle influence de la géologie ?

- Occurrence des minéraux de PPGE très rare en France (Lorand et al. 2018) :
  - les alluvions maritimes de Pénestin (Morbihan)
  - les alluvions de la Cèze (Lozère)
  - les dépôts alluvionnaires de la Durance (Bouches-du-Rhône)
  - les alluvions de la Reyssouze (Ain)
- Liée à des intrusions mafiques / ultramafiques démantelées par les formations montagneuses

- Dans la zone d'étude, les formations mafiques / ultramafiques se trouvent dans les Pyrénées (Clerc et al. 2014).
- Hypothèse : Les sols formés sur des alluvions de cours d'eau provenant des Pyrénées pourrait contenir des traces de PPGE.
- 1 seul site échantillonné dans cette configuration

Conclusion et perspectives

- A partir de 35 échantillons du RMQS2 en Nouvelle Aquitaine et Gers :
  - Contaminations relativement faibles des sols en Ag, Pd, Pt, Rh, peu de valeurs extrêmes mais restent supérieures aux valeurs de la croûte terrestre.
  - Corrélations Ag – Pb - Rh et Pd – Pt.
  - Ag, Rh : plutôt géogène et anthropique en lien avec les gisements et mines de Pb
  - Pt, Pd : possiblement géogène mais avec des contributions des émissions automobiles, intrants agricoles de type engrais
- Perspectives :
  - Compléter les analyses avec plus d'échantillons pour confirmer les tendances
  - Analyse des échantillons d'horizons profonds
  - Analyse des structures spatiales et co-krigeage Ag, Pb.

Merci pour votre attention

CC BY