



**HAL**  
open science

# Identification des molécules des acides fulviques impliquées dans la sorption des métaux lourds dans les sols

Guillaume Fleury

► **To cite this version:**

Guillaume Fleury. Identification des molécules des acides fulviques impliquées dans la sorption des métaux lourds dans les sols. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Strasbourg, 2016. Français. NNT : 2016STRAE011 . tel-01468557

**HAL Id: tel-01468557**

**<https://theses.hal.science/tel-01468557v1>**

Submitted on 15 Feb 2017

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE**  
**Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien - UMR CNRS 7178**

## THÈSE

présentée par

**Guillaume Fleury**

soutenue le : **27 Septembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie physique / Géochimie moléculaire

**Identification des molécules des acides  
fulviques impliquées dans la sorption des  
métaux lourds dans les sols.**

**THÈSE dirigée par :**

**M. Rémi Barillon**

Professeur, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**M. Marc Benedetti**

**Mme. Aline Dia**

Professeur, Institut de Physique du Globe, Paris

DR CNRS, Laboratoire Géosciences, Rennes

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Mme Mirella Del Nero**

**M. Pierre Adam**

**M. Laurent Charlet**

CR CNRS, Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, Strasbourg

DR CNRS, Laboratoire de Biogéochimie moléculaire, Strasbourg

Professeur, Institut des Sciences de la Terre, Grenoble



*Does organic matter ?*



# Remerciements

Au terme de ce travail, c'est avec émotion que je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet.

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC) de Strasbourg. Je remercie la directrice, Christelle Roy, de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Un grand merci également à Rémi Barillon, directeur du groupe de Radiochimie, pour avoir dirigé cette thèse et pour m'avoir permis de mener à bien mes travaux dans un environnement scientifique et humain excellent. Je tiens à le remercier pour les nombreuses opportunités qu'il m'a offertes de faire connaître mes travaux, notamment en m'encourageant à participer à de nombreuses conférences.

Je suis tout particulièrement reconnaissant envers Mireille Del Nero, pour m'avoir encadré et motivé à chaque étape de cette aventure. Sa disponibilité, son expérience, sa rigueur et sa gentillesse ont fait de ces trois ans une expérience extrêmement enrichissante. Cette période m'a permis, avec son aide, de me confronter aux doutes, aux interrogations et à la remise en question inhérents au travail de chercheur. J'ai beaucoup appris à ses côtés, autant d'un point de vue scientifique que personnel.

Je tiens également à remercier les rapporteurs (Aline Dia et Marc Benedetti) ainsi que les examinateurs (Pierre Adam et Laurent Charlet) pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, leurs conseils ainsi que leurs remarques et analyses pertinentes.

Merci à tous les membres de l'équipe de Radiochimie, chercheurs, ingénieurs, thésards, post-doctorants et stagiaires, qui ont fortement contribué à la richesse de cette expérience, toujours dans un climat de bonne humeur. Plus que des collègues, j'ai rencontré de véritables amis. Le labo va me manquer !

Un grand merci à tous mes amis. Leur joie de vivre et leur humour toujours très raffiné m'ont permis de garder le sourire, même dans les moments les plus difficiles. Le temps passe, mais je constate avec joie combien l'on reste heureux de se retrouver autour du verre de trop.

Merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu et motivé dans mes études et dans ma vie en général. Merci à eux et à mon frère, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mes travaux. Qu'ils sachent combien ils sont importants pour moi. Merci aussi à tous les membres de ma famille, pour leur soutien durant ces trois ans et pour leur affection.

Enfin, un immense merci à Johanna, qui m'a soutenu tout au long de ma thèse mais également depuis sept ans maintenant, en faisant toujours preuve d'une grande patience et d'une bonne humeur inébranlable. Merci d'être à mes côtés, tout simplement...

# Table des matières

<b>AVANT-PROPOS .....</b>	<b>- 13 -</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>- 15 -</b>
<b>CHAPITRE I - ETAT DE L'ART.....</b>	<b>- 23 -</b>
<b>I-1 CARACTERISTIQUES ET REACTIVITE DES SURFACES MINERALES .....</b>	<b>- 25 -</b>
<b>1. GENERALITES SUR L'INTERFACE MINERAL-SOLUTION .....</b>	<b>- 25 -</b>
1.1 CHIMIE DISSOCIATIVE DE SURFACE .....	- 25 -
1.2 MODELE DE LA DOUBLE-COUCHE DE STERN .....	- 26 -
1.3 POTENTIEL ZETA ET POINT ISOELECTRIQUE .....	- 28 -
1.4 PROCESSUS DE DISSOLUTION DES MINERAUX .....	- 29 -
1.5 PROMOTION DE LA DISSOLUTION PAR DES LIGANDS ORGANIQUES.....	- 30 -
<b>2. L'ALUMINE ET L'HEMATITE .....</b>	<b>- 30 -</b>
<b>3. LA KAOLINITE.....</b>	<b>- 32 -</b>
<b>I-2 STRUCTURE ET PROPRIETES DES SUBSTANCES HUMIQUES.....</b>	<b>- 36 -</b>
<b>1. DEFINITION ET ISOLATION DES SUBSTANCES HUMIQUES .....</b>	<b>- 36 -</b>
1.1 DEFINITION.....	- 36 -
1.2 ISOLATION .....	- 36 -
<b>2. COMPOSITION, STRUCTURE ET PROPRIETE DES SUBSTANCES HUMIQUES .....</b>	<b>- 37 -</b>
2.1 COMPOSITION ET STRUCTURE .....	- 37 -
2.2 CARACTERISATION STRUCTURALE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE .....	- 39 -
2.3 PROPRIETES OPTIQUES DES SUBSTANCES HUMIQUES .....	- 39 -
2.4 PROPRIETES ACIDO-BASIQUES .....	- 40 -
2.5 DESCRIPTION A L'ECHELLE MOLECULAIRE.....	- 42 -
2.5.1 Analyse par ESI-FTMS.....	- 42 -
2.5.2 Représentations graphiques des données.....	- 43 -

<b>I-3 SORPTION DES SUBSTANCES HUMIQUES SUR DES SURFACES MINERALES.....</b>	<b>- 47 -</b>
<b>1. MECANISMES DE RETENTION .....</b>	<b>- 47 -</b>
<b>2. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>- 49 -</b>
2.1 INFLUENCE DU PH .....	- 49 -
2.2 EFFET DE LA FORCE IONIQUE ET COMPETITION AVEC DES LIGANDS .....	- 50 -
<b>3. ETUDE DU FRACTIONNEMENT DES SUBSTANCES HUMIQUES .....</b>	<b>- 51 -</b>
3.1 ETUDES MACROSCOPIQUES DU FRACTIONNEMENT.....	- 52 -
3.2 CARACTERISATION DU FRACTIONNEMENT PAR ESI-FTMS.....	- 52 -
<b>I-4 INFLUENCE DES SUBSTANCES HUMIQUES SUR LA SPECIATION DES ETMS DANS LES SYSTEMES EAUX-SOLS .....</b>	<b>- 54 -</b>
<b>1. GENERALITES SUR LES ETMS .....</b>	<b>- 54 -</b>
<b>2. SPECIATION ET MOBILITE DES ETMS DANS LES SYSTEMES EAUX-SOLS.....</b>	<b>- 54 -</b>
2.1 SPECIATION EN SOLUTION.....	- 55 -
2.2 ADSORPTION SUR LES SURFACES MINERALES.....	- 58 -
<b>3. INFLUENCE DES SUBSTANCES HUMIQUES SUR LA SORPTION DES ETMS : ETUDE DE SYSTEMES TERNAIRES ....</b>	<b>- 60 -</b>
3.1 ETUDES EXPERIMENTALES.....	- 60 -
3.2 MODELISATIONS.....	- 62 -
3.2.1 Modélisation de la complexation des ions par les SHs .....	- 62 -
3.2.2 Modélisation de systèmes ternaires .....	- 63 -
<b>I-5 CONCLUSION DE L'ETAT DE L'ART .....</b>	<b>- 65 -</b>
<b>CHAPITRE II – ETUDE A L'ECHELLE MOLECULAIRE DU FRACTIONNEMENT DES ACIDES FULVIQUES SUR DES SURFACES MINERALES.....</b>	<b>- 67 -</b>
<b>II-1 INTRODUCTION .....</b>	<b>- 69 -</b>
<b>II-2 MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>- 73 -</b>
<b>1. MATERIEL .....</b>	<b>- 73 -</b>
1.1 PHASES MINERALES .....	- 73 -

1.2	ACIDES FULVIQUES .....	- 74 -
1.2.1	Extraction .....	- 74 -
1.2.2	Caractérisation par RMN <sup>1</sup> H .....	- 75 -
1.2.3	Détermination des teneurs en groupes fonctionnels acides .....	- 75 -
<b>2.</b>	<b>PROCOLE EXPERIMENTAL DES EXPERIENCES DE SORPTION .....</b>	<b>- 76 -</b>
<b>3.</b>	<b>INSTRUMENTATION ESI-FTMS ET ANALYSE DES DONNEES .....</b>	<b>- 78 -</b>
3.1	INSTRUMENTATION ET PARAMETRES D'ACQUISITION .....	- 78 -
3.2	DETERMINATION DES FORMULES ELEMENTAIRES .....	- 78 -
3.3	DIAGRAMMES DE VAN KREVELEN .....	- 79 -
3.4	DEFINITION DE I ET INTERPRETATION .....	- 79 -
<b>II-3</b>	<b>RESULTATS .....</b>	<b>- 82 -</b>
<b>1.</b>	<b>CARACTERISATION MACROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS D'ACIDES FULVIQUES .....</b>	<b>- 82 -</b>
1.1	COMPOSITION ELEMENTAIRE .....	- 82 -
1.2	CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE UV-VIS .....	- 82 -
1.3	CARACTERISATION PAR RMN <sup>1</sup> H .....	- 83 -
1.4	DETERMINATION DES TENEURS EN GROUPES FONCTIONNELS ACIDES .....	- 84 -
<b>2.</b>	<b>DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DES SYSTEMES « ACIDE FULVIQUE-MINERAL-SOLUTION » .....</b>	<b>- 86 -</b>
<b>3.</b>	<b>CARACTERISATION A L'ECHELLE MOLECULAIRE DES SOLUTIONS NATIVES D'ACIDES FULVIQUES.....</b>	<b>- 88 -</b>
3.1	SPECTRES ESI(-)-FTMS .....	- 88 -
3.2	DETERMINATION DES FORMULES CHIMIQUES ET NATURE DES COMPOSES IDENTIFIES .....	- 91 -
<b>4.</b>	<b>EFFET DES PROPRIETES DES SURFACES MINERALES ET DU PH SUR LE FRACTIONNEMENT DE PPH .....</b>	<b>- 95 -</b>
4.1	SPECTRES ESI(-)-FTMS DES SURNAGEANTS ISSUS DES EXPERIENCES DE SORPTION .....	- 95 -
4.2	DIAGRAMMES DE VAN KREVELEN .....	- 96 -
4.3	AFFINITES RELATIVES DES MOLECULES POUR LES SURFACES MINERALES DANS DES SERIES -CO2 ET -CH2 ....	- 99 -
4.4	EFFET DU PH SUR LE FRACTIONNEMENT DE PPH .....	- 102 -
<b>5.</b>	<b>EFFET DE LA COMPOSITION DES ACIDES FULVIQUES SUR LE FRACTIONNEMENT .....</b>	<b>- 105 -</b>
5.1	SORPTION DE PPH ET PPFA SUR L'ALUMINE A PH 4,9 .....	- 105 -
5.2	SORPTION DE PPH ET PPC SUR LA KAOLINITE A PH 3,5 .....	- 108 -
<b>II-4</b>	<b>DISCUSSION .....</b>	<b>- 110 -</b>
<b>II-5</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>- 115 -</b>

<b>CHAPITRE III – EFFET DU FRACTIONNEMENT DES ACIDES FULVIQUES SUR LA SORPTION DES ETMS SUR DES SURFACES MINERALES.....</b>	<b>- 117 -</b>
<b>III-1 INTRODUCTION .....</b>	<b>- 119 -</b>
<b>III-2 MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>- 122 -</b>
<b>1. MATERIEL .....</b>	<b>- 122 -</b>
<b>2. PROTOCOLES DES EXPERIENCES DE SORPTION .....</b>	<b>- 122 -</b>
2.1 SORPTION DE PPH SUR L’HEMATITE ET LA KAOLINITE .....	- 122 -
2.2 SORPTION COMPETITIVE DES METAUX SUR L’HEMATITE ET LA KAOLINITE ET EFFET DES ACIDES FULVIQUES ..	- 123 -
<b>III-3 RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>- 124 -</b>
<b>1. SORPTION MACROSCOPIQUE DES METAUX SUR L’HEMATITE ET LA KAOLINITE .....</b>	<b>- 124 -</b>
<b>2. SORPTION MACROSCOPIQUE DE L’ACIDE FULVIQUE ET EFFET SUR LE COMPORTEMENT DES METAUX.....</b>	<b>- 129 -</b>
2.1 SORPTION MACROSCOPIQUE DE PPH SUR L’HEMATITE ET LA KAOLINITE .....	- 129 -
2.2 EFFET SUR LA SORPTION COMPETITIVE DE CU, ZN, CD ET PB.....	- 130 -
2.2.1 Systèmes métaux-acide fulvique-hématite-solution .....	- 130 -
2.2.2 Systèmes métaux-acide fulvique-kaolinite-solution .....	- 132 -
2.3 EFFET SUR LA SORPTION COMPETITIVE DES LANTHANIDES.....	- 134 -
2.3.1 Systèmes Ln-acide fulvique-hématite-solution.....	- 134 -
2.3.2 Systèmes Ln-acide fulvique-kaolinite-solution .....	- 136 -
<b>3. FRACTIONNEMENT MOLECULAIRE DE L’ACIDE FULVIQUE ET EFFET SUR LE COMPORTEMENT DES METAUX ...</b>	<b>- 138 -</b>
3.1 SPECTRES DE MASSE .....	- 138 -
3.2 FRACTIONNEMENT DE PPH ET EFFET SUR LE COMPORTEMENT DE CU, ZN, CD ET PB.....	- 139 -
3.2.1 Systèmes (métaux-)acide fulvique-hématite-solution.....	- 139 -
3.2.2 Systèmes (métaux-)acide fulvique-kaolinite-solution.....	- 141 -
3.3 EFFET DU FRACTIONNEMENT DE PPH SUR LE COMPORTEMENT DES LANTHANIDES.....	- 143 -
<b>III-4 CONCLUSION.....</b>	<b>- 144 -</b>

<b>CHAPITRE IV – ETUDE DES DYNAMIQUES COUPLEES DE LA MATIERE ORGANIQUE ET DES ETMS DANS LES SOLS .....</b>	<b>- 147 -</b>
<b>IV-1 INTRODUCTION .....</b>	<b>- 149 -</b>
<b>IV-2 MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>- 153 -</b>
<b>1. PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS .....</b>	<b>- 153 -</b>
<b>2. METHODES ANALYTIQUES .....</b>	<b>- 154 -</b>
2.1 MINERALOGIE DES SOLS ET DE LA ROCHE .....	- 154 -
2.2 COMPOSITION CHIMIQUE DES ECHANTILLONS .....	- 155 -
2.3 EXTRACTION ET ANALYSE DES ACIDES FULVIQUES .....	- 157 -
<b>IV-3 RESULTATS .....</b>	<b>- 158 -</b>
<b>1. COMPOSITION MINERALOGIQUE DES ECHANTILLONS .....</b>	<b>- 158 -</b>
<b>2. COMPOSITION CHIMIQUE DES ECHANTILLONS DE SOLS ET CALCULS DE BILANS MASSIQUES .....</b>	<b>- 161 -</b>
2.1 ELEMENTS MAJEURS .....	- 161 -
2.2 CU, ZN, CD ET PB.....	- 162 -
2.3 ELEMENTS DE TERRES RARES .....	- 164 -
<b>3. DISTRIBUTION DES REES ENTRE LES DIFFERENTES PHASES DES SOLS .....</b>	<b>- 167 -</b>
<b>4. NATURE ET DISTRIBUTION DES ACIDES FULVIQUES DANS LES PROFILS DE SOLS .....</b>	<b>- 170 -</b>
<b>IV-4 DISCUSSION .....</b>	<b>- 175 -</b>
<b>IV-5 CONCLUSION.....</b>	<b>- 179 -</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>- 181 -</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>- 189 -</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>- 213 -</b>



## Avant-propos

Le travail qui suit a été réalisé au sein du laboratoire de Radiochimie de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (UMR 7178) à Strasbourg. Il s'inscrit dans le cadre des activités de l'équipe qui visent à identifier les processus et les espèces métallo-organiques qui contrôlent la mobilité de micropolluants métalliques dans les sols en présence de matière organique naturelle. Cofinancé par le CNRS et la Région Alsace, ce travail a fait l'objet de publications et de communications au cours de colloques nationaux et internationaux.

### Publications :

**Fleury G.**, Del Nero M. and Barillon R. Effect of mineral surface properties (alumina, kaolinite) on the sorptive fractionation mechanisms of soil fulvic acids: Molecular-scale ESI-MS studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2017), pp. 1-17 DOI: 10.1016/j.gca.2016.09.029

**Fleury G.**, Del Nero M. and Barillon R. Effect of fulvic acid sorptive fractionation on the competitive sorption of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) onto hematite and kaolinite surfaces. *Soumis à Environmental Science & Technology*.

**Fleury G.**, Del Nero M. and Barillon R. Coupled dynamics between sorptive fractionation of fulvic acids and behavior of trace metals in soils: A macroscopic-to-molecular study. *Soumis à Geoderma*.

### Communications orales

Del Nero M., Galindo C., **Fleury G.** and Courson O. (2014, June 8-13) Molecular scale study of the sorptive fractionation of a fulvic acid by means of ESI-FTMS. *Goldschmidt conference, Sacramento, USA*.

**Fleury G.**, Galindo C., Del Nero M., Courson O. and Barillon R. (11-12 Septembre 2014) Etude des interactions  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / acide fulvique / Eu<sup>III</sup> par spectrométrie de masse ultra-haute résolution. *XIVe Journées Nationales de la Radiochimie, Orsay, France*.

**Fleury G.**, Galindo C., Del Nero M., Courson O. and Barillon R. (2014, November 10-14) Migration of radionuclides in soils. *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Maritime Sciences, Kobe, Japan*.

**Fleury G.**, Del Nero M. and Barillon R. (2016, September 4-7) ESI-FTMS study of the effect of mineral surface properties on the sorptive fractionation of soil fulvic acids. *Interfaces Against Pollution Conference, Lleida, Spain.*

**Fleury G.**, Del Nero M. and Barillon R. (8-9 Septembre 2016) Etude par ESI-FTMS de l'effet du fractionnement des acides fulviques sur la sorption des lanthanides sur l'hématite et la kaolinite. *XVe Journées Nationales de la Radiochimie, Nice, France.*

Del Nero M., **Fleury G.** and Barillon R. (2016, September 4-7) Study of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu(III) and humic substances interactions using ESI-FTMS. *15<sup>th</sup> Workshop on Progress in Trace Metal Speciation for Environmental Analytical Chemistry, Gdańsk, Poland.*

#### Posters

**Fleury G.**, Galindo C., Del Nero M., Courson O. and Barillon R. (2014, June 8-13) Studying  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Eu<sup>III</sup>-fulvic acid interactions by means of ESI-FTMS. *Goldschmidt conference, Sacramento, USA.*

# Introduction générale



L'évaluation de l'impact sanitaire et environnemental lié au rejet de micropolluants métalliques dans les milieux naturels représente aujourd'hui un enjeu sociétal et scientifique majeur. Les éléments-traces métalliques (ETMs) sont naturellement présents dans l'environnement en très faibles quantités et sont issus de l'héritage du fond géochimique. Du fait de l'(éco)toxicité potentielle de certains ETMs, leur utilisation dans les activités anthropiques et leur rejet dans l'environnement sont aujourd'hui soumis à de nombreuses réglementations, et les teneurs en ETMs des eaux de consommation sont contrôlées (Journal Officiel – Arrêté du 11 janvier 2007). En effet, certains métaux peuvent avoir des rôles positifs pour l'activité biologique à très faibles concentrations (métaux dits « essentiels » tels que Cu, Zn) mais deviennent toxiques à plus fortes doses. Le plomb, le cadmium ou les lanthanides ne sont pas des métaux essentiels et sont toxiques même à faibles doses. Or, les rejets anthropiques liés aux activités industrielles (industrie pétrolière, incinération de déchets), aux pratiques agricoles (engrais) et à l'urbanisation (développement des villes et réseaux routiers) ont contribué depuis des décennies à l'apport des ETMs –dont les métaux lourds– dans les milieux urbains, périurbains et naturels. Ces rejets sont cause de nombreuses pollutions diffuses de l'air, des eaux et des sols en métaux tels que le plomb et le cadmium (SU, 2014). Celle des sols est souvent liée à l'émission et aux retombées atmosphériques de particules fines PM 2,5 (de diamètre inférieur à 2,5  $\mu\text{m}$ ) qui se propagent sur de longues distances. Par exemple, les métaux lourds ont fait l'objet d'apports anthropiques importants dans les sols et eaux du district du Rhin supérieur (e.g., 10, 44 et 6 tonnes pour le Cu, Zn et Pb en 2000) par l'industrie, les transports, l'activité minière et les usages agricoles, et un rapport 2005 de la Directive Cadre sur l'Eau (Brignon et al., 2005) indique que les micropolluants minéraux, dont les métaux lourds, exercent des pressions de pollution significatives sur 33% des masses d'eau de rivière du Rhin supérieur. Ces données posent avec acuité la question de l'évaluation des impacts et des risques à moyen et long termes générés par ces rejets anthropiques de métaux lourds. En particulier, les micropolluants métalliques des sols ont potentiellement un impact sur les espèces végétales et les espèces animales, via la chaîne trophique. L'impact des ETMs des sols est avant tout dépendant de leur biodisponibilité au sein du sol. Les ETMs biodisponibles peuvent être phyto-accumulés et concentrés dans les tissus des végétaux puis bio-accumulés dans les tissus des espèces animales et induire des perturbations au niveau du métabolisme. L'impact des micropolluants des sols dépend aussi de leur mobilité au sein des sols, i.e., de leur dissémination via les solutions des sols vers les milieux aquatiques de surface et les eaux de nappe et de consommation. Ainsi, la compréhension du comportement des ETMs dans les systèmes eaux-sol est d'un intérêt

majeur dans le cadre de l'évaluation des impacts environnementaux et écotoxicologiques liés aux rejets de micropolluants métalliques dans l'environnement.

La bio-disponibilité et la mobilité d'un métal dans un système naturel dépendent en premier lieu de sa spéciation chimique. Un métal participe à une multitude de réactions chimiques, biochimiques et biologiques qui régissent ses flux de transfert depuis la géosphère (l'eau, les minéraux, les nanoparticules minérales, les matières organiques), jusqu'au vivant (plantes et microorganismes). Ainsi, dans un milieu naturel, un métal se présente sous de multiples formes physico-chimiques. Le concept de spéciation est aujourd'hui au cœur des études menées en chimie de l'environnement, où la priorité est de prévoir le devenir des micropolluants dans le milieu naturel. Seule la connaissance de la spéciation du micropolluant métallique fournit l'information de sa mobilité et sa biodisponibilité dans un milieu naturel donné, et par là-même, de sa toxicité et de son impact environnemental à long terme. Un grand nombre d'études de terrain ont reporté un rôle majeur des substances humiques (SHs) dans la spéciation des éléments traces métalliques (ETMs) tels que le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et les lanthanides (Ln) dans les systèmes eaux-sols (Lee et al., 1998; Land et al., 1999; Adriano, 2001; Covelo et al., 2004; Tipping et al., 2006; Vega et al., 2006; Bryan et al., 2012). En effet, les SHs - i.e. les acides fulviques (AFs) ou humiques (AHs) - sont omniprésentes dans ces systèmes géochimiques, et présentent une forte affinité pour les métaux (Dobbs et al., 1989; Pourret et al., 2007) ainsi que pour les surfaces de certaines phases minérales, e.g. oxyhydroxides de fer ou d'aluminium et argiles (Ochs et al., 1994; Schlautman and Morgan, 1994; Feng et al., 2005), dont ils influencent la réactivité, allant jusqu'à former dans les sols une association entre phases minérale et organique : le « complexe argilo-humique ». Mais bien qu'il soit acquis que les SHs contribuent de façon majeure au transfert des éléments traces métalliques entre eaux et surfaces minérales, les processus et les espèces métallo-organiques impliqués restent peu caractérisés.

De nombreuses études expérimentales -à la fois macroscopiques et spectroscopiques- ont visé à évaluer l'influence de la complexation avec les SHs des ETMs sur leur répartition entre les eaux et les surfaces minérales (Davis and Leckie, 1978; Dalang et al., 1984; Davis, 1984; Zachara et al., 1994; Düker et al., 1995; Christl and Kretzschmar, 2001). Cependant, ces études sont généralement menées en considérant les SHs comme des matériaux « bulks », c'est-à-dire en considérant des propriétés moyennes pour des mélanges très complexes. En réalité, les SHs sont constituées de plusieurs milliers de composés organiques de natures,

structures et réactivités spécifiques (Swift, 1989; Planque et al., 2001). Les SHs peuvent subir un fractionnement lors des interactions SHs-surfaces minérales-eau dans les sols, du fait de la sorption préférentielle à la surface des minéraux du sol de certaines molécules organiques constitutives des SHs (Meier et al., 1999; Zhou et al., 2001; Reiller et al., 2006; Galindo and Del Nero, 2014). Ce fractionnement détermine les propriétés de complexation des surfaces minérales et des matières organiques dissoutes vis-à-vis des métaux. Le développement récent de la spectrométrie de masse haute résolution combinée à l'ionisation électrospray (ESI-FTMS) offre de nouvelles perspectives dans l'étude des interactions SHs-minéral-solution. Du fait de sa haute résolution et sa haute précision en masse, cette technique novatrice et performante permet d'appréhender de manière directe et non intrusive toute la complexité des SHs, et d'obtenir les formules structurales brutes ainsi que la composition chimique des molécules constitutives d'un mélange complexe tel que les acides fulviques ou humiques. Toutefois, bien que de nombreuses informations soient disponibles sur la nature chimique des SHs à l'échelle moléculaire (Kujawinski, Freitas, et al., 2002; D'Andrilli et al., 2010), le fractionnement des SHs lors des processus de sorption et son effet sur le comportement de migration/rétention des métaux restent inexplorés d'un point de vue moléculaire. Il est donc crucial d'acquérir des données sur ce fractionnement afin de bien comprendre les mécanismes et les paramètres moléculaires qui gouvernent la sorption, et ceci dans le but de fournir in fine une description détaillée et plus réaliste des cycles couplés de la matière organique et des métaux dans les sols.

Dans cette optique, l'objectif principal de cette étude est d'acquérir des connaissances à l'échelle moléculaire sur le fractionnement d'acides fulviques d'origines et de compositions différentes (AFs de référence ou extraits de sols) sur des surfaces minérales (argiles, hydroxydes de fer et d'aluminium) d'intérêt pour les sols, et d'investiguer l'effet de ce fractionnement sur la sorption des ETMs (Cu, Pb, Zn, Cd et lanthanides) dans des systèmes modèles métaux-AF-minéral-solution. Le deuxième objectif est d'appliquer les connaissances acquises à partir de l'étude en laboratoire de systèmes « modèles » à la compréhension du comportement des ETMs dans des systèmes eaux-sols en milieu forestier (Vosges).

La première partie de ce travail présente la structure et la réactivité des surfaces minérales (hématite, alumine, kaolinite) et des substances humiques utilisées dans l'étude des systèmes modèles, ainsi que des revues bibliographiques générales sur les interactions entre SHs, métaux et surfaces minérales.

La deuxième partie est consacrée à l'étude à l'échelle moléculaire des effets i) des propriétés de surface des minéraux (argile versus oxyde métallique) et ii) de l'origine et la composition des AFs, sur leur fractionnement de sorption sur des surfaces minérales. Dans un premier temps, les systèmes d'étude seront constitués d'un acide fulvique (PPH, extrait d'un sol sous hêtraie dans les Vosges du nord), et de kaolinite, d'alumine ou d'hématite pris comme sorbants modèles représentatifs des argiles et des oxydes métalliques (Al ou Fe) dans les sols. Des expériences de sorption en réacteur fermé et des mesures de mobilité électrophorétique réalisées sur des suspensions minérales en présence de PPH permettront d'obtenir des données sur la sorption macroscopique de PPH sur la kaolinite, l'alumine et l'hématite, sa dépendance au pH et son effet sur la charge de surface des particules. L'utilisation d'un spectromètre de masse hybride LTQ Orbitrap XL permettra ensuite la détermination de la composition élémentaire exacte des molécules de PPH présentes en solution avant et après contact avec la phase minérale, pour des expériences effectuées à pH acide. Le but de cette approche moléculaire innovante est de déterminer les ordres d'affinités relatives des molécules de l'AF pour la surface d'une argile et d'un oxyde métallique, et d'explorer les relations qui existent entre les caractéristiques chimiques des molécules de PPH (telles que le nombre de groupes fonctionnels  $\text{CO}_2$ , le degré d'aromaticité ou d'acidité ...) et leur degré de sorption. Dans un second temps, la même approche moléculaire sera suivie avec d'autres AFs (PPC, extrait d'un sol des Vosges sous conifères ; et PPFA, acide fulvique de référence issu d'une tourbe de Floride) afin de cerner si la composition et l'origine (couverts végétaux différents) des AFs d'un sol a une influence importante sur les tendances de fractionnement des AFs lors de leur sorption sur l'alumine et la kaolinite.

La troisième partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude des effets du fractionnement de sorption d'un AF de sol (PPH) sur la rétention compétitive de Cu, Zn, Cd et Pb d'une part, et des lanthanides d'autre part, à la surface d'un oxyde métallique (hématite) et d'une argile (kaolinite). Pour cela, des données macroscopiques sur la sorption des métaux seront combinées avec des descriptions à l'échelle moléculaire du fractionnement de l'AF à différents rapports AF/minéraux initiaux. Dans un premier temps, des isothermes de sorption de Cu, Zn, Cd et Pb ou des lanthanides sur l'hématite et sur la kaolinite seront obtenues à partir d'expériences de la sorption compétitive des métaux en réacteur fermé effectuées en l'absence et en présence d'AF, en fonction du pH, et à différents rapports AF/minéraux initiaux. Ces résultats seront complétés par des mesures de la mobilité électrophorétique des

particules. Dans un second temps, ces données seront mises en regard de descriptions à l'échelle moléculaire du fractionnement de l'AF obtenues par l'utilisation du spectromètre de masse hybride LTQ Orbitrap XL pour des expériences de sorption réalisées à différents rapports AF/minéral initiaux. La combinaison des données macroscopiques sur la sorption des métaux et des données à l'échelle moléculaire sur le fractionnement de sorption de PPH permettra d'élucider les mécanismes et l'identité des molécules de l'AF qui interviennent dans la sorption des métaux sur des surfaces minérales de natures différentes (oxydes métalliques et argiles).

Enfin, dans la quatrième partie, nous appliquerons la démarche innovante suivie pour les systèmes modèles à des systèmes de sols développés sur grès (PPH et PPC) et sous différents couverts végétaux (forêts de hêtres et de conifères, respectivement), dans le but de mieux comprendre les dynamiques des cycles couplés des métaux et des SHs dans les sols. Pour cela, des informations détaillées sur la distribution / la sorption des ETMs (Cu, Zn, Cd, Pb, Ln) dans les profils de sols seront combinées à des descriptions à l'échelle moléculaire de la distribution verticale des molécules constitutives des AFs des sols. Des analyses chimiques et des analyses de diffraction des rayons X réalisées sur des échantillons prélevés le long de profils de sol (jusqu'à 30 cm de profondeur) permettront de déterminer leur composition minéralogique et leur teneur en éléments majeurs et traces. Des calculs de bilans massiques permettront aussi d'estimer les pertes / gains en ETMs lors de la formation des sols. Des extractions séquentielles seront réalisées sur les échantillons de sol afin de déterminer la distribution de Cu, Zn, Pb, Cd et des Ln entre les différentes phases des sols, et d'acquérir des connaissances sur les processus de sorption des ETMs. La spectrométrie de masse haute résolution (ESI-FTMS) sera utilisée pour analyser les solutions natives d'AFs issues d'extractions des SHs effectuées sur les échantillons des sols collectés à différentes profondeurs. Les données ESI-FTMS sur la distribution verticale des molécules constitutives des AFs dans les profils de sols, combinées aux informations minéralogiques et chimiques sur les échantillons de sols et aux connaissances acquises sur les interactions métaux-AF-minéral-solution, permettront d'appréhender les cycles couplés des acides organiques naturels et des ETMs dans les deux profils en rapport avec la composition minéralogique des sols. La compréhension du comportement de rétention / migration des ETMs dans les sols présente un intérêt immédiat pour de nombreuses thématiques environnementales, telles que les processus bio-géochimiques intervenant dans l'altération des roches ou le devenir des ETMs disséminés dans les sols par des sources anthropiques.



## Chapitre I - Etat de l'art

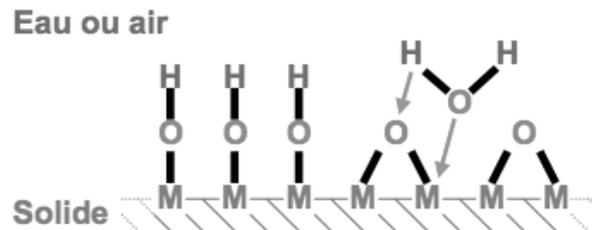


## I-1 Caractéristiques et réactivité des surfaces minérales

### 1. Généralités sur l'interface minéral-solution

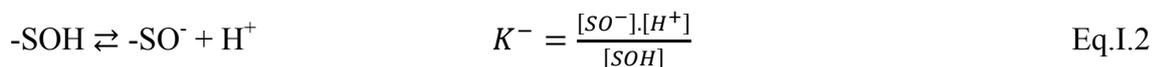
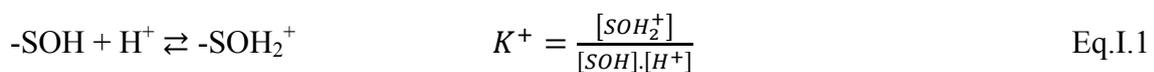
#### 1.1 Chimie dissociative de surface

Les surfaces des oxydes métalliques et des argiles sont stabilisées en milieu aqueux par des réactions d'hydroxylation (De Leeuw and Parker, 1999). La coordinence des cations surfaciques est complétée par des molécules d'eau qui, en se chimisorbant, se dissocient et forment des sites hydroxyles (cf. figure I-1).



**Figure I-1:** Chimisorption de molécules d'eau à la surface d'un oxyde métallique et formation de sites hydroxyles.

Cette chimisorption dissociative crée une surface amphotère, où les groupes hydroxyles de surface peuvent gagner ou perdre un proton et ainsi induire une charge de surface. La surface hydratée réagira donc, selon l'état de protonation ou de déprotonation des groupes hydroxyles, comme un acide ou une base de Brønsted (Hayes et al., 1991). Les équilibres de protonation et de déprotonation sont les suivants :

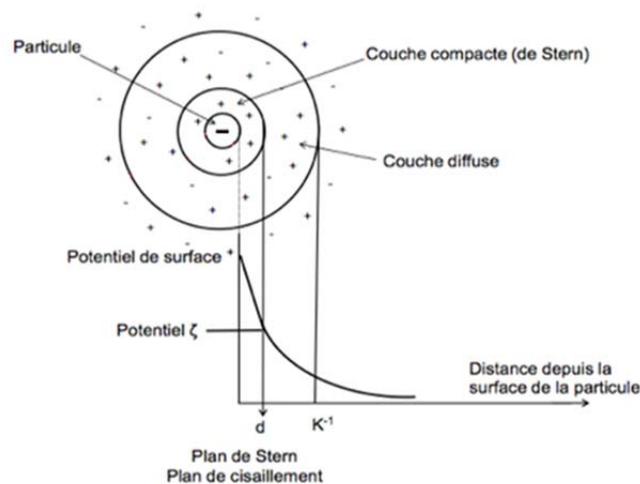


Où S représente un centre métallique à la surface du solide,  $\text{SOH}_2^+$ ,  $\text{SOH}$  et  $\text{SO}^-$  représentent respectivement les groupes hydroxyles de surface protonés, neutres ou déprotonés, et  $K^+$  et  $K^-$  sont les constantes de protonation/déprotonation des groupes hydroxyles de surface.

Les surfaces acquièrent ainsi une charge établie par ces échanges de protons par les groupes hydroxyles de surface ainsi que la complexation à la surface d'ions métalliques ou de ligands.

## 1.2 Modèle de la double-couche de Stern

Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire le potentiel électrique existant à l'interface solide-solution. Nous considérerons dans cette étude le modèle double-couche de Stern (Stern, 1924), qui combine les deux modèles de Helmholtz (Helmholtz, 1879) et de Gouy-Chapman (Gouy, 1910; Chapman, 1913). Le modèle de la double couche de Stern considère l'existence d'une couche compacte (dite de Stern) constitués d'ions spécifiquement adsorbés à la surface des particules –comme suggéré par le modèle de Helmholtz– et d'une couche diffuse où la densité de contre-ions décroît avec la distance à la surface –comme suggéré par le modèle de Gouy-Chapman–. Ces deux couches viennent ainsi compenser la différence de potentiel qui existe entre la surface des particules et l'électrolyte.



**Figure I-2:** Représentation de l'interface décrite par le modèle de la double couche de Stern.

Les ions spécifiquement adsorbés induisent une densité de charge notée  $\sigma_s$ , et les ions de la couche diffuse contribuent à une densité de charge notée  $\sigma_d$ . La densité de charge totale à l'interface est alors égale à :

$$\sigma_0 = - (\sigma_s + \sigma_d)$$

Les densités de charges dans la couche de Stern et dans la couche diffuse sont liées au potentiel de Stern  $\Psi_d$  par les relations :

$$\sigma_s = \frac{N_i Z e}{1 + \frac{N_A w}{M c} \exp\left(\frac{-(Z e \Psi_d + \phi)}{k T}\right)}$$

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{2 c \varepsilon k T}{\pi}} \sinh\left(\frac{Z e \Psi_d}{2 k T}\right)$$

Avec  $N_i$  la densité de sites de surfaces ( $\text{m}^{-2}$ ),  $Z$  la charge de l'ion,  $e$  la charge élémentaire ( $1,60 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ),  $N_A$  la constante d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ),  $w$  la densité du solvant ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $M$  le poids moléculaire du solvant ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $c$  la concentration molaire de l'électrolyte ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\Psi_d$  le potentiel de Stern (V),  $\phi$  le potentiel d'adsorption spécifique dans la couche de Stern (J),  $k$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K), et  $\varepsilon$  la constante diélectrique de l'eau.

En considérant une température de  $25^\circ\text{C}$ , on obtient pour  $\sigma_d$  la relation simplifiée suivante :

$$\sigma_d = 0,1174 c^{1/2} \sinh(19,46 \times Z \Psi_d)$$

Ou, en simplifiant encore :

$$\sigma_d = 2,3 I^{1/2} \Psi_d$$

où  $I$  représente la force ionique de l'électrolyte ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Le potentiel électrique  $\Psi$  à l'interface décroît lorsque la distance à la surface  $x$  augmente suivant la relation :

$$\tanh\left(\frac{z F \Psi}{4 R T}\right) = \tanh\left(\frac{z F \Psi_d}{4 R T}\right) \exp(-k x)$$

Avec  $k$  le paramètre de Debye (en  $\text{m}^{-1}$ ).

Dans le cas où le potentiel est suffisamment faible,  $\|z F \Psi / 4 R T\| < 0,5$ , celui-ci suit une décroissance exponentielle de la forme :

$$\Psi = \Psi_d \exp(-k x)$$

Le modèle permet également d'exprimer les concentrations en cations  $C_c$  et en anions  $C_a$  dans la région interfaciale par des distributions de Boltzmann :

$$C_c = C_{c(x=\infty)} \exp\left(\frac{-ZF\Psi}{RT}\right)$$
$$C_a = C_{a(x=\infty)} \exp\left(\frac{ZF\Psi}{RT}\right)$$

Ce modèle permet donc d'exprimer simplement le potentiel et les concentrations en cations et en anions dans la région interfaciale. Il ne considère toutefois que la formation de complexes de sphère interne à la surface, l'existence de complexes de sphère externe n'étant pas envisagée. Aussi certains auteurs considèrent ce modèle peu réaliste par le fait que la différence de taille des ions situés dans un même plan n'est pas prise en compte (Barrow and Bowden, 1987).

### 1.3 Potentiel zêta et point isoélectrique

Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) est défini comme le potentiel existant au niveau du plan de Stern, i.e. à l'interface entre la couche compacte de Stern et la couche diffuse. Il est la conséquence directe de l'existence d'une charge de surface, et est un bon indicateur des interactions entre particules et donc de la stabilité des colloïdes, qui résulte de l'équilibre entre les interactions attractives de Van Der Waals et les interactions répulsives dues à la double couche ionique des particules. Plus la charge de surface est importante, plus la répulsion électrostatique entre particules est forte et plus la suspension colloïdale sera stable. Si, en revanche, la charge de surface est trop faible, les particules s'agrègeront.

Le potentiel  $\zeta$  peut être déterminé expérimentalement par des mesures électrocinétiques de la mobilité électrophorétique des particules chargées en suspension. La mobilité électrophorétique peut être mesurée en réalisant des expériences d'électrophorèse sur l'échantillon : lorsqu'un champ électrique est appliqué à travers l'électrolyte, les particules chargées en suspension se déplacent à vitesse constante (lorsque l'équilibre entre forces électrostatiques attractives et forces de viscosité est atteint) vers l'électrode de charge opposée. La vitesse d'une particule dans un champ électrique est communément appelée mobilité électrophorétique (ME). Elle est directement reliée au potentiel  $\zeta$  par l'équation de Henry :

$$ME = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta}$$

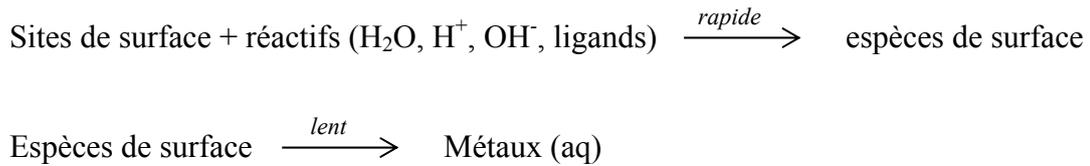
Avec ME la mobilité électrophorétique,  $\varepsilon$  la constante diélectrique du milieu,  $z$  le potentiel zêta,  $\eta$  la viscosité et  $f(ka)$  la fonction de Henry. Lorsque la mesure est réalisée en milieu aqueux, à force ionique supérieure à  $10^{-3}$  M et pour des particules de tailles supérieures à 0,2  $\mu\text{m}$ , l'approximation de Smoluchowski permet de considérer  $f(ka)$  égale à 1,5.

Le point isoélectrique (PIE) est couramment utilisé pour décrire le potentiel de surface des (oxy)hydroxydes. Caractéristique du solide considéré dans des conditions données, le PIE correspond à la valeur du pH dans les conditions auxquelles le potentiel  $\zeta$  est nul. Il indique ainsi l'état de charge de la surface du solide dans des conditions données, avec une charge de surface positive lorsque  $\text{pH} < \text{PIE}$ , et négative lorsque  $\text{pH} > \text{PIE}$ .

#### **1.4 Processus de dissolution des minéraux**

L'altération chimique de minéraux primaires est l'un des processus majeurs contrôlant le cycle hydrogéochimique global des éléments. Lors de cette altération chimique, des minéraux primaires sont dissous et mènent à la néoformation de phases minérales secondaires telles que les (oxy)hydroxydes métalliques et les argiles.

Il est généralement admis que la dissolution des minéraux est contrôlée par des réactions élémentaires à l'interface solide-solution. En appliquant la théorie de l'état de transition (Eyring, 1935; Wynne-Jones and Eyring, 1935) aux processus de dissolution, il apparaît que la vitesse de dissolution est contrôlée par la formation de complexes de surface activés, qui sont les précurseurs impliqués dans le détachement des espèces métalliques (Lasaga, 1981; Aagaard and Helgeson, 1982; Murphy and Helgeson, 1987). Une approche mécanistique basée sur la coordination des sites de surface a été détaillée par Stumm (1992) dans le cas où les réactions à la surface sont suffisamment lentes en comparaison avec la diffusion des espèces dissoutes entre surface et solution. Dans ce cas, la dissolution de l'oxyde dépend du type d'espèces présentes à sa surface, donc de la spéciation et de l'environnement de coordination des groupes de surface.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et les ligands intervenant dans la formation de complexes activés à la surface sont les principales espèces qui participent aux réactions de dissolution selon les deux séquences :



La description de la dissolution contrôlée par des mécanismes de surface est donc basée sur i) une étape rapide de coordination des sites de surface par les réactifs, qui polarise et affaiblit les liaisons métal-oxygène à la surface de l'oxyde et ii) une étape limitante de détachement des espèces métalliques de la surface.

La charge de surface du minéral est un facteur important dans la polarisation des liaisons à la surface. La vitesse de dissolution est donc liée à la charge de surface imposée à la surface par les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  : elle augmente lorsque la charge positive de surface augmente (donc lorsque le pH diminue), et également lorsque la charge négative de surface augmente (donc lorsque le pH augmente). Les vitesses de dissolution les plus faibles sont observées lorsque le pH est égal au point de charge nulle du solide.

### 1.5 Promotion de la dissolution par des ligands organiques

Les réactions de dissolution peuvent être favorisées par des ligands organiques tels que l'oxalate, le citrate, les diphenols ou les acides carboxyliques (Huang and Keller, 1972; Tan, 1986; Stumm, 1992), composés naturellement présents dans les sols et issus de la biodégradation du vivant. Ces ligands organiques vont augmenter la densité électronique ou la charge négative dans la sphère de coordination des sites de surface, et diminuer leur acidité de Lewis. Cela aura pour effet de polariser les liaisons métal-oxygène, donc de faciliter le détachement des centres métalliques de la surface.

## 2. L'alumine et l'hématite

Les (oxy)hydroxydes de fer et d'aluminium comptent parmi les (oxy)hydroxydes les plus abondants dans la lithosphère, avec les composés du manganèse (Calvet, 2003). Issus de l'altération physique ou chimique de phases minérales primaires, ils sont présents dans les sols sous forme de particules de faibles tailles et finement dispersées (Soulier, 1995).

L'alumine  $\alpha$  et l'hématite ont une structure cristalline commune, correspondant à un empilement hexagonal compact d'ions  $\text{O}^{2-}$  dans lequel les ions métalliques ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ )

occupent 2/3 des sites interstitiels octaédriques. A la périphérie des cristaux, les atomes d'oxygène peuvent fixer un proton pour former des groupes hydroxyles (aluminols ou ferrinols) coordonnés à un, deux ou trois atomes métalliques. Comme vu précédemment, ces groupes hydroxyles de surface subissent des réactions de protonation/déprotonation qui peuvent induire une charge (positive ou négative) à la surface de l'oxyde. Quelques valeurs de constantes d'acidité intrinsèques à certains modèles de l'interface minéral-solution reportées dans la littérature pour les groupes aluminols à la surface d'alumines, et les groupes ferrinols à la surface d'hématites sont reportées dans le tableau I-1.

	<b>Constantes d'acidité intrinsèques</b>	<b>Référence</b>	<b>Modèle utilisé</b>
AlOH	$pK^+ = -7,38$ et $pK^- = 9,09$	Goldberg and Sposito, 1984	MCC
AlOH	$pK^+ = -8,0$ et $pK^- = 8,8$	Carroll-Webb and Walther, 1988	MDC
AlOH	$pK^+ = -6,9$ et $pK^- = 10,9$ $pK^+ = -8,33$ et $pK^- = 9,73$ $pK^+ = -8,12$ et $pK^- = 9,56$	Turner and Sassman, 1996	MTC MDC MCC
FeOH	$pK^+ = -8,9$ et $pK^- = 10,1$	Huang, 1971	MDC
FeOH	$pK^+ = -6,7$ et $pK^- = 10,1$	Breeuwsma, 1973	MDC

**Tableau I-1:** Quelques constantes de protonation ( $K^+$ ) et de déprotonation ( $K^-$ ) obtenues dans la littérature pour les groupes fonctionnels aluminols et ferrinols à la surface d'alumines et d'hématites. MTC : modèle triple couche. MCD : modèle à double couche diffuse. MCC : modèle à capacitance constante.

De nombreux points isoélectriques ont été répertoriés par Parks (1965) et plus récemment par Kosmulski (2009) pour de nombreux solides. Le tableau I-2 regroupe quelques valeurs issues de la littérature pour l'alumine et l'hématite.

Solide	PIE	Référence	Méthode utilisée
Alumine	9,2	Robinson et al., 1964	Micro-électrophorèse
	9,1	Yopps and Fuerstenau, 1964	Micro-électrophorèse / titrages potentiométriques / détermination du taux de subsidence maximum
	9,5	Bund and Thiemig, 2007	Micro-électrophorèse
	9,6	Cette étude	Micro-électrophorèse
Hématite	8,8	Madden et al., 2006	Micro-électrophorèse
	7,5	Zeng et al., 2009	Micro-électrophorèse
	9,8	Cette étude	Micro-électrophorèse
Kaolinite	2,9	Goldberg et al., 1996	Micro-électrophorèse
	≈ 4	Wieland and Stumm, 1992	Titrages potentiométriques
	< 3,5	Cette étude	Micro-électrophorèse

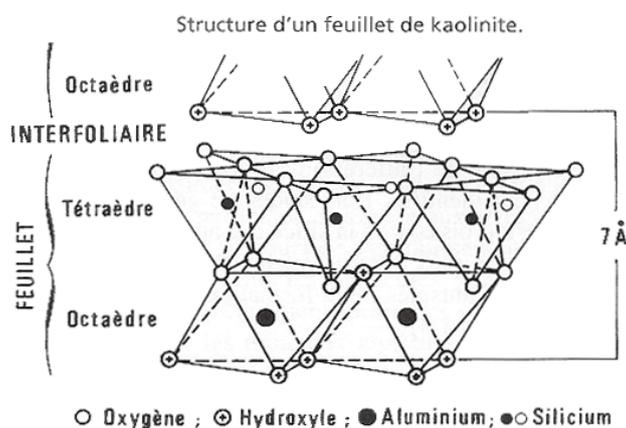
**Tableau I-2:** Quelques valeurs de points isoélectriques obtenus dans la littérature pour l'alumine, l'hématite et la kaolinite.

### 3. La kaolinite

Principalement issue de l'altération des feldspaths et des micas, la kaolinite  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  est un minéral fortement présent dans les roches argileuses. La kaolinite sert de chef de file au groupe de minéraux isostructuraux des kaolinites, l'un des quatre principaux groupes de minéraux argileux en couches avec les illites, les smectites et les vermiculites. Les particules de kaolinite ont une forme hexagonale (Sutheimer et al., 1999), et sont constituées de feuillets dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Les kaolinites se distinguent des autres minéraux argileux par un espacement des feuillets d'environ 7Å. C'est une argile de type TO, c'est-à-dire que chacun de ses feuillets est constitué de deux couches : une couche tétraédrique siloxane  $\text{SiO}_4$ , liée par le partage d'atomes d'oxygène à une couche octaédrique type gibbsite (cf. figure I-3). La couche tétraédrique est constituée de tétraèdres d'atomes d'oxygène formant un réseau hexagonal plan, avec des ions  $\text{Si}^{4+}$  au centre des tétraèdres. La couche type gibbsite est constituée d'une rangée d'octaèdres -formés par des groupes (OH) ou des atomes d'oxygène- liés par leurs côtés et comportant des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans 2/3 des sites octaédriques.

Les kaolinites ont des compositions chimiques variables, avec la présence d'atomes de Ti, Fe, Mg, K, Ca ou Mg qui n'appartiennent pas à la structure même de la kaolinite mais qui

proviennent de phases minérales contaminantes telles que l'anastase, le rutile ou des micas en feuillets. On définit classiquement pour les argiles une capacité d'échange cationique, qui reflète la quantité de cations que ces argiles peuvent adsorber par des réactions d'échange d'ions. Pour la kaolinite, la capacité d'échange cationique est relativement faible –elle a par exemple été estimée à 2mécq/100g pour la kaolinite KGa-1b utilisée dans cette étude (Van Olphen and Fripiat, 1979)–. L'échange de cation se produit en majeure partie au niveau des groupes hydroxyles (de bord et de couche) de la kaolinite, et la capacité d'échange cationique est donc fortement dépendante de la taille des particules et du pH du milieu (Tombácz and Szekeres, 2006). Wan and Tokunaga (2002) ont estimé que la surface des bords des feuillets constitue 20 à 30% de la surface totale des particules de kaolinite, la surface des couches siloxane et de type gibbsite représentant donc 70 à 80% de la surface totale. Cette estimation est cohérente avec celle de Wieland and Stumm (1992), qui ont estimé à 20% le rapport de surface des bords sur la surface totale d'après des expériences d'échange d'anion publiée par Weiss (1959) et Weiss and Russow (1963).



**Figure I-3:** Schéma de la structure de la kaolinite. Feuillet constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (type gibbsite). L'espace entre les feuillets est d'environ 7 Å. (D'après Grim, 1968).

La kaolinite possède différents groupes fonctionnels pouvant intervenir dans des réactions de complexation avec des protons, des ions métalliques ou des ligands organiques (Wieland and Stumm, 1992) :

- des groupes Si-O-Si et =SiOH à la surface de la couche siloxane,
- des groupes Al-OH-Al et =AlOH à la surface de la couche type gibbsite,
- des groupes =AlOH et =SiOH situés sur les bords des feuillets.

Les groupes Si-O-Si vont subir des substitutions isomorphiques de Si par Al, pour former des groupes (Si-O-Al)<sup>-</sup> et ainsi causer une charge structurale permanente au niveau de la couche siloxane (Bolland et al., 1976; Van Olphen, 1977; Sposito, 1984). Lim et al. (1980) ont toutefois avancé que la charge permanente d'échantillons de kaolinites est plutôt due à des contaminations par des phyllosilicates 2 : 1 plus sujets à des substitutions isomorphiques, qu'à des substitutions de Si par Al dans la couche siloxane de la kaolinite. Quoi qu'il en soit, la charge structurale permanente des kaolinites reste relativement faible comparée aux autres minéraux argileux : à titre d'exemple, elle a été estimée à  $-6,3 \pm 0,1$  mmol/kg (Schroth and Sposito, 1997) pour la kaolinite KGa-1b.

Les groupes =SiOH et =AlOH vont intervenir dans des réactions de protonation/déprotonation décrites par les équations Eq.I.1 et Eq.I.2, et mener à la formation d'une charge de surface selon leur état d'ionisation. Cette charge dépend fortement du milieu dans lequel se trouve le solide, et notamment du pH : elle sera positive lorsque la majorité des sites est chargée positivement (à pH plus faible), et négative lorsque la majorité des sites est chargée négativement (à pH plus élevé). De nombreuses constantes d'acidité intrinsèques sont reportées dans la littérature pour ces groupements fonctionnels (cf. tableau I-3), avec des valeurs qui peuvent être très différentes d'une étude à l'autre. Cela s'explique notamment par les différences dans les modèles utilisés pour l'estimation de ces constantes, et par les choix des types de sites de surface considérés ainsi que des densités surfaciques de ces sites. Par exemple, certains auteurs (Goldberg et al., 1996; Ioannou and Dimirkou, 1997) simplifient les modélisations en ne considérant qu'un seul type de site « moyen », tandis que d'autres font la distinction entre groupes silanols et aluminols et obtiennent ainsi des constantes d'acidité pour chacun des deux types de sites. D'autres enfin vont également prendre en considération les différences dans les propriétés acido-basiques des sites de couche et sites de bord. D'une manière générale, les groupes hydroxyles situés sur les bords des feuillets ont des constantes d'acidité comparables à celles estimées pour  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kummert and Stumm, 1980), tandis que les groupes -AlOH situés à la surface de la couche gibbsitique sont plus acides que ceux situés à la surface des oxydes d'aluminium.

La surface de la kaolinite acquiert ainsi une charge nette, établie à la fois par des substitutions isomorphiques, des échanges de protons par les groupes hydroxyles de surface, et la complexation à la surface d'ions métalliques ou de ligands.

	<b>Constantes d'acidité intrinsèques</b>	<b>Références</b>	<b>Modèle utilisé</b>
SiOH AlOH	$pK^+ = -1,0$ et $pK^- = 4,0$ $pK^+ = -7,9$ et $pK^- = 9,1$	Carroll-Webb and Walther, 1988	MDC
SiOH AlOH de bord	$pK^- = 8,23$ $pK^+ = -2,33$ et $pK^- = 5,28$	Brady et al., 1996	MCC
AlOH de bord AlOH de couche	$pK^+ = -6,5$ et $pK^- = 8,5$ $pK^+ = -3,4$ et $pK^- = 8,4$	Wieland and Stumm, 1992	MCC

**Tableau I-3:** Quelques constantes de protonation ( $K^+$ ) et de déprotonation ( $K^-$ ) obtenues dans la littérature pour les groupes fonctionnels de surface de kaolinites. MDC : modèle à double couche diffuse. MCC : modèle à capacitance constante.

Quelques valeurs de points isoélectriques issues de la kaolinite sont reportées à titre indicatif dans le tableau I-2.

## **I-2 Structure et propriétés des substances humiques**

### **1. Définition et isolation des substances humiques**

#### **1.1 Définition**

Les Substances Humiques (SHs), omniprésentes dans les sols et les eaux naturelles, représentent 40 à 60% du carbone organique dans les milieux naturels et sont considérées comme représentatives de la matière organique naturelle. De nombreuses définitions ont été proposées pour tenter de définir ces SHs. Comme l'a souligné MacCarthy (2001), le terme substances humiques désigne une catégorie de composés naturels extraits des sols, des sédiments ou des eaux naturelles, et qui résultent de la décomposition de résidus animaux ou végétaux. Selon la définition donnée par Aiken et al. (1985), ces mélanges de plusieurs milliers de substances organiques naturelles, biogéniques et hétérogènes peuvent être caractérisés par leur couleur jaune à noire, leur haut poids moléculaire, et leur caractère réfractaire. Toutefois, Piccolo (2001) a avancé que les SHs ne sont pas constituées de molécules de haut poids moléculaires, et de nombreuses études plus récentes par spectrométrie de masse sont venues étayer ce point de vue.

Les SHs sont définies de manière opérationnelle, sur la base de leur solubilité en milieu aqueux :

- L'humine est insoluble quel que soit le pH,
- Les Acides Humiques (AHs) précipitent à  $\text{pH} < 2$ ,
- Les Acides Fulviques (AFs) sont solubles quel que soit le pH.

Les limites entre ces différentes fractions n'ont pas été clarifiées du point de vue de leurs structures chimiques. En effet, étant donné le nombre de processus impliqués dans la formation des SHs, chaque fraction est constituée de plusieurs milliers de molécules très hétérogènes en termes de nature, de structure et de réactivité des groupes fonctionnels, et il paraît compliqué d'en donner une description structurelle.

#### **1.2 Isolation**

Plusieurs méthodes ont été détaillées afin d'isoler les SHs, dont la chromatographie par perméation sur gel (Gjessing and Lee, 1967; Wershaw et al., 1970), l'utilisation de résines

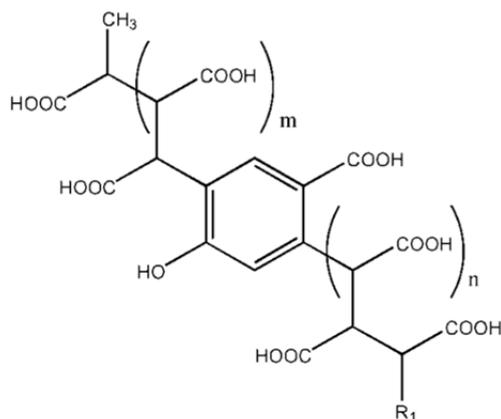
échangeuses d'ions (Weber and Wilson, 1975; Fu and Symons, 1990), l'osmose inverse (Sun et al., 1995; Maurice et al., 2002; Koprivnjak et al., 2006) et l'adsorption sur des résines DAX (Mantoura and Riley, 1975). Toutefois, depuis que Thurman and Malcolm (1981) ont montré que les SHs pouvaient être isolées en relativement grandes quantités par adsorption sur les résines DAX-8, cette méthode est largement utilisée dans la littérature. Elle a été adoptée par l'International Humic Substances Society (IHSS), qui propose un ensemble d'échantillons d'acides humiques et fulviques de référence utilisés dans un grand nombre d'études conduites sur des systèmes modèles.

Bien qu'initialement développée pour l'extraction des SHs à partir d'eaux naturelles, cette méthode s'est révélée efficace pour l'extraction des SHs à partir d'échantillons solides (Swift, 1996). La procédure fait appel à des séparations en milieu alcalin (afin d'extraire l'humine), puis en milieu acide où les acides humiques précipitent. Les acides humiques contiennent donc l'ensemble des acides hydrophiles et hydrophobes qui précipitent à  $\text{pH} < 2$ . Les acides fulviques sont ensuite séparés des acides hydrophiles par adsorption sur la résine DAX-8 (résine non-ionique hydrophobe) avant d'être élués puis purifiés. Les acides fulviques ainsi séparés ne contiennent que des acides organiques hydrophobes.

## **2. Composition, structure et propriété des substances humiques**

### **2.1 Composition et structure**

La composition élémentaire est une des caractéristiques fondamentales des substances humiques. Tan (2014) a rapporté les résultats d'analyses élémentaires issus de plusieurs études antérieures, qui indiquent que les SHs sont constituées majoritairement de carbone ( $\approx 40-60\%$ ), d'oxygène ( $\approx 30-50\%$ ), d'hydrogène ( $\approx 5\%$ ), d'azote (1-5%) et de soufre ( $< 2\%$ ). Rice and MacCarthy (1991) ont montré à partir d'une étude statistique réalisée sur de nombreux résultats d'analyses élémentaires issus de la littérature, que les rapports élémentaires permettent d'estimer l'origine des SHs (aquatique, sédimentaire,...) ainsi que leur aromaticité.



**odd [M-H]<sup>-</sup> family, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>**

**even [M-H]<sup>-</sup> family, R<sub>1</sub> = NH<sub>2</sub>**

**Figure I-4 :** Structure moléculaire représentative proposée pour les molécules constitutives d'un acide fulvique extrait d'un aquifère sablonneux (Mol, Belgique). Tiré de Plancque et al. (2001).

Les SHs ont longtemps été décrites comme des mélanges de macromolécules de hauts poids moléculaires -jusqu'à 20000 Da pour les AHs et 3000 Da pour les AFs (Swift, 1989)-, et résultant de réactions de polymérisation lors de la dégradation des végétaux (Ghosh and Schnitzer, 1980; Stevenson, 1994; Swift, 2013). De nombreux exemples de telles structures macromoléculaires ont été proposés dans la littérature (Harvey et al., 1983; Schulten and Schnitzer, 1993; Stevenson, 1994). Toutefois, les SHs sont depuis récemment considérées comme des associations supramoléculaires de molécules hétérogènes de poids moléculaires relativement faibles ( $\approx 500$  Da) dont la cohésion serait assurée par des liaisons hydrogènes ou hydrophobes, ou encore par des interactions plus faibles telles que Van Der Waals,  $\pi$ - $\pi$ ,... (Piccolo, 2001). Ce concept permet notamment d'interpréter les résultats obtenus par Piccolo et al. (1996) : en utilisant la chromatographie d'exclusion stérique haute performance, les auteurs ont montré que la taille des agrégats humiques en solution diminue fortement lors de l'addition d'acides organiques simples. Cette diminution est expliquée par la rupture des liaisons hydrophobes qui assurent la cohésion des agrégats humiques, au profit de liaisons hydrogènes formées lorsque les acides organiques simples pénètrent au sein des structures humiques. Des analyses récentes par spectrométrie de masse (Plancque et al., 2001; Stenson et al., 2002; Sutton and Sposito, 2005) sont également venues étayer ce modèle supramoléculaire. En particulier, Plancque et al. (2001) ont caractérisé un acide fulvique extrait d'un aquifère sablonneux à l'aide d'un spectromètre de masse à temps de vol (Q-TOF)

équipé d'une source électrospray (ESI). Les données MS/MS obtenues par les auteurs leur ont permis de proposer une structure moléculaire représentative pour les molécules constitutives de l'AF (figure I-4), en accord avec le modèle de Piccolo (2001). Plancque et al. ont toutefois souligné qu'il ne s'agit que d'une structure possible parmi d'autres, les données de spectrométrie de masse ne permettant pas de différencier les nombreux isomères possibles.

## **2.2 Caractérisation structurale par résonance magnétique nucléaire**

Parmi les différentes techniques spectroscopiques, la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ; Stuermer and Payne, 1976; Hatcher et al., 1980; Ruggiero et al., 1980; Thorn et al., 1991) et du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ ; Stuermer and Payne, 1976; Hatcher et al., 1980; Gonzalez-vila et al., 1982; Conte et al., 1997a; Šmejkalová et al., 2008) ont été appliquées par quelques auteurs à la caractérisation structurale des SHs. Si les résultats obtenus sont souvent limités du fait de la complexité moléculaire des échantillons, ils permettent d'évaluer de façon quantitative la distribution du carbone dans les échantillons (Hatcher et al., 1980; Thorn et al., 1991; Conte et al., 1997a). Thorn et al. (1991) ont notamment caractérisé de nombreux échantillons de SHs standards et de référence fournis par l'IHSS par spectrométries RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  à l'état liquide, et déterminé l'aromaticité globale ainsi que la distribution du carbone dans ces échantillons.

Toutefois, ces techniques nécessitent des temps d'acquisition extrêmement longs, notamment pour la RMN  $^{13}\text{C}$  (Cook and Langford, 1998), et la fiabilité des évaluations quantitatives de la distribution du carbone dans les échantillons a souvent été remise en cause (e.g. Preston, 1996; Conte et al., 1997a; Conte et al., 1997b).

## **2.3 Propriétés optiques des substances humiques**

Les propriétés optiques des SHs, largement décrites par (MacCarthy and Rice, 1985), sont couramment exploitées par spectroscopies UV-Vis et infrarouge (IR) afin d'obtenir propriétés moyennes de ces mélanges complexes.

S'il est admis que les spectres UV-Vis des SHs sont monotones décroissants et présentent des bandes d'absorption très larges, les absorbances mesurées à certaines longueurs d'ondes permettent d'appréhender certaines caractéristiques chimiques. Par exemple, il est possible de déterminer l'Absorbance UV Spécifique (SUVA) d'un échantillon en solution, définie comme le rapport de l'absorbance UV de l'échantillon à 254nm et de la concentration en Carbone

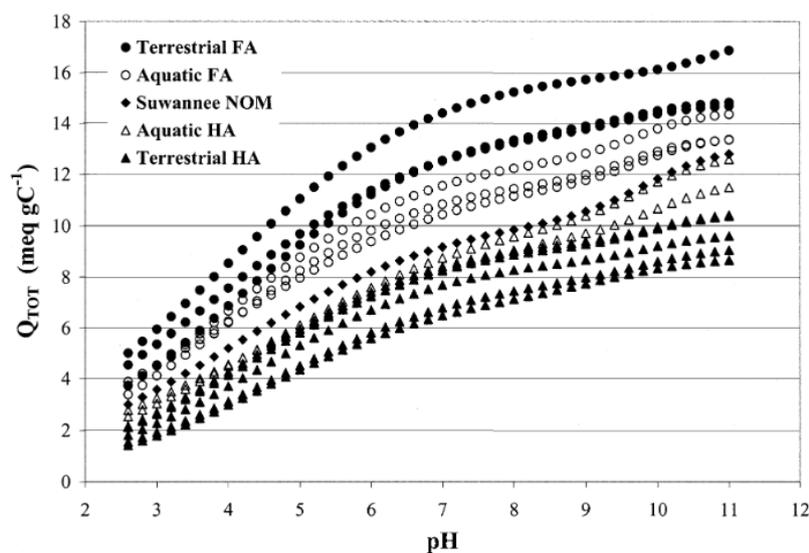
Organique Dissout (COD), afin d'estimer le degré d'aromaticité de l'échantillon (Weishaar et al., 2003). D'autres paramètres ont été proposés dans la littérature, tels que le rapport  $E_4/E_6$  – défini comme le rapport des absorbances à 465 et 665 nm (Chen et al., 1977)– qui est représentatif du degré de condensation des constituants aromatiques et qui pourrait être utilisé comme un indice du taux d'humification (Albrecht et al., 2011). Vekshin (1999) a toutefois mis en évidence l'existence d'un phénomène d'hypochromisme qui induit une modification de l'absorbance de mélanges complexes de molécules chromophores due aux interactions entre ces chromophores. Ce phénomène peut poser problème notamment dans le cas d'expériences de sorption ou d'ultrafiltration, qui mènent à une modification de la composition de l'échantillon (Wang et al., 1990; Reiller et al., 2006).

La spectroscopie IR fournit d'importantes informations quant à la nature et l'arrangement des groupes fonctionnels des acides humiques et fulviques (Schnitzer et al., 1959; Schnitzer, 1965). Les spectres obtenus résultent de l'absorption de radiations IR par des mélanges complexes de molécules elles-mêmes multifonctionnelles. Apparaissent alors des bandes d'absorption très larges et caractéristiques des différents groupes fonctionnels présents dans ces mélanges complexes (Stevenson, 1994). Malgré la remarquable similarité observée entre les spectres IR d'échantillons de SHs d'origines différentes, cette technique a été fréquemment utilisée afin d'appréhender l'origine des SHs (Dereppe and Moreaux, 1980; Stevenson, 1994). Plus récemment, (Fookan and Liebezeit, 2003) ont montré qu'il est impossible de distinguer des échantillons d'AHs marins et terrestres seulement par spectroscopie IR. Selon les auteurs, seule la combinaison de résultats obtenus par des techniques complémentaires (e.g. spectroscopies IR et UV-Vis) permet une identification fiable de l'origine des SHs.

## **2.4 Propriétés acido-basiques**

La connaissance des propriétés acido-basiques des SHs est nécessaire à la compréhension et au développement de modèles fiables des réactions de complexation des métaux par les SHs dans l'environnement (Burch et al., 1978). Si certains auteurs ont rapporté l'influence de fonctions azotées (Alberts and Filip, 1998; Croué et al., 2003), il est couramment admis que la réactivité des SHs est majoritairement due à la présence de groupes fonctionnels oxygénés (groupes carboxyliques et phénoliques), qui en se dissociant procurent aux SHs une charge négative dépendante notamment du pH et de la force ionique. Les concentrations de ces groupes fonctionnels carboxyliques et phénoliques sont donc parmi les propriétés des SHs les

plus reportées dans la littérature (Ritchie and Perdue, 2003), et peuvent être déterminées par titrages potentiométriques indirects avec  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ou  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  (Schnitzer and Gupta, 1965), ou directs (Ritchie and Perdue, 2003, 2008). Toutefois, certains auteurs (Ritchie and Perdue, 2003; Sierra, 2004) soulignent que les titrages directs fournissent des estimations plus fiables et répétibles que celles obtenues par titrages indirects.



**Figure I-5:** Courbes de titrage pour 14 échantillons de référence fournis par l'IHSS. Issu de Ritchie and Perdue (2003).

L'absence de points d'inflexions distincts sur les courbes de titrages (cf. figure I-5) rend difficile la quantification univoque des contributions des groupes carboxyliques et phénoliques à l'acidité totale de l'échantillon (Perdue et al., 1980, 1984; Bowles et al., 1989). En l'absence d'un protocole établi pour les titrages directs de SHs, les auteurs se basent sur des règles simples et empiriques pour déterminer les concentrations des groupes fonctionnels : par exemple, il est souvent considéré que tous les groupes carboxyliques (et aucun groupe phénolique) sont titrés à pH 8, et que la moitié des groupes phénoliques est titrée entre pH 8 et pH 10.

Ritchie and Perdue (2003) ont réalisé des titrages directs pour de nombreux acides humiques et fulviques de références fournis par l'IHSS, et ont obtenu des teneurs en groupes carboxyles de  $8,5 \pm 0,9 \text{ meq.gC}^{-1}$  pour les AHs et  $12,8 \pm 1,5 \text{ meq.gC}^{-1}$  pour les AFs. Ces résultats indiquent que les groupes carboxyles constituent 69% à 82% de l'acidité totale pour les AHs, et 78% à 90% pour les AFs. Les groupes phénoliques, moins abondants, montrent des teneurs de  $2,6 \pm 0,9 \text{ meq.gC}^{-1}$  pour les AHs et  $2,6 \pm 0,6 \text{ meq.gC}^{-1}$  pour les AFs.

Certains modèles numériques –tels que Model VI (Tipping, 1998) et NICA-Donnan (Milne et al., 2001)– sont également utilisés pour décrire les données des titrages, avec des teneurs en groupes carboxyliques et phénoliques obtenues en tant que paramètres ajustables.

## **2.5 Description à l'échelle moléculaire**

### **2.5.1 Analyse par ESI-FTMS**

Du fait de l'utilisation de techniques ne permettant qu'une analyse globale (UV-VIS, FTIR, RMN), la plupart des données disponibles sur les SHs ne correspondent qu'à des propriétés moyennes d'ensembles hétérogènes et très complexes de molécules. L'acquisition de données sur la nature (formule brute, nombre de groupes fonctionnels, structure) des constituants des AFs ou des AHs nécessite des techniques de Spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier (FTMS) performantes (ultra haute résolution, précision en masse, grande sensibilité, analyse non intrusive,...) et relativement récentes (Brown and Rice, 2000; Reemtsma, 2009). C'est à ce jour la seule technique permettant l'identification, à l'échelle moléculaire, des milliers de molécules constitutives de mélanges complexes tels que les AHs ou les AFs.

Le rôle de la spectrométrie de masse est longtemps resté limité car il nécessitait la destruction/dérivation des SHs pour son analyse en phase gazeuse. Les sources d'Ionisation ElectroSpray (ESI) ont fortement contribué à généraliser l'utilisation de cette technique à l'analyse des SHs car ces sources d'ionisation douces permettent l'infusion directe de solutions aqueuses dans le spectromètre de masse ainsi que le couplage avec la Chromatographie Liquide. Depuis les premières utilisations de l'ESI-FTMS pour la caractérisation d'échantillons de SHs (Fiebre et al., 1997; McIntyre et al., 1997), de nombreux travaux utilisant cette technique ont vu le jour (Brown and Rice, 2000; Plancque et al., 2001; Stenson et al., 2002; Piccolo and Spiteller, 2003; Koch et al., 2005; Sutton and Sposito, 2005; Piccolo et al., 2010; D'Andrilli et al., 2010; Galindo and Del Nero, 2014). Les auteurs soulignent que leurs résultats supportent le modèle supramoléculaire de (Piccolo et al., 1996), et suggèrent que les assemblages supramoléculaires sont dissociés lors de l'ionisation dans la source ESI notamment lorsque des courants importants sont imposés aux optiques de transfert (Piccolo et al., 2010). Ces résultats incitent à considérer les SHs comme des mélanges hétérogènes et extrêmement complexes de plusieurs milliers de molécules de nature chimique spécifique (poids moléculaire, degré d'aromaticité, acidité), plutôt que comme des

échantillons globaux ayant des caractéristiques moyennes telles qu'indiquées par les études élémentaires et spectroscopiques.

La principale difficulté pour l'interprétation des résultats obtenus par ESI-FTMS provient de la variation des rendements d'ionisation entre les différentes classes de molécules constitutives de ces mélanges complexes (Kujawinski, Hatcher, et al., 2002). Il est important de garder à l'esprit que les intensités des ions observées sur les spectres de masse dépendent non seulement de la concentration des ions en solution, mais également de la matrice, i.e. du nombre et de la nature des autres ions présents dans l'échantillon.

Les différents types d'analyseurs utilisés pour les analyses ESI-MS fournissent des résultats cohérents pour l'identification des formules chimiques des composés des SHs. Par exemple, Galindo et Del Nero (Galindo and Del Nero, 2014) ont caractérisé l'AF Suwannee River (SRFA) à l'aide d'un analyseur Orbitrap XL, et ont souligné que leurs résultats concordent bien avec ceux obtenus par ESI-FTICR par Stenson et al. (2003), et par ESI-QTOF par These et al. (2004) pour la caractérisation du SRFA. En particulier, Galindo et Del Nero indiquent que chacune des neuf formules obtenues pour les ions isobariques à la masse nominale de 410 Da sont identiques à celles reportées par Stenson et al. (2003). Les auteurs indiquent également que plus de 95% des formules chimiques déterminées par These et al. (2004) dans la gamme de masse 190-340 m/z sont retrouvées dans leur étude. Souvent, les différences dans les résultats présentés d'une étude à l'autre ne sont pas dus à la méthode elle-même, mais à des différences dans les conditions expérimentales –qui peuvent avoir une forte influence sur la qualité des spectres de masse (Brown and Rice, 2000; Piccolo et al., 2010)–, ou dans le traitement des données et notamment dans le choix des pics considérés comme pertinents (e.g. choix d'un rapport signal/bruit minimum plus ou moins élevé).

### **2.5.2 Représentations graphiques des données**

L'analyse par spectrométrie de masse ultra-haute résolution de SHs fournit des spectres très complexes, et leur exploitation revient à traiter plusieurs milliers de données. L'apparition et l'usage plus systématique de nouvelles méthodes de représentation graphique des très nombreuses informations qualitatives obtenues par spectrométrie de masse ont permis d'avancer vers une caractérisation univoque des structures moléculaires des AFs/AHs (Reemtsma, 2009). Les diagrammes de Kendrick et de Van Krevelen sont parmi les représentations les plus largement utilisées dans la littérature, et présentent une visualisation

plus claire face à la multitude des données fournies par ESI-FTMS grâce à la sélection et la normalisation des informations structurales les plus pertinentes.

#### *Analyse du défaut de masse de Kendrick*

D'abord proposée par Kendrick (1963) afin de traiter les données issues d'analyses pétrochimiques de composés alkylés, l'analyse du défaut de masse de Kendrick permet de regrouper des molécules homologues i.e. dont les structures ne diffèrent que par la présence d'un groupe donné (e.g.  $-\text{CH}_2$ ). Pour cela, on considère la masse d'un groupe  $\text{CH}_2$  égale à 14,00000 Da au lieu de 14,01565 Da (Kendrick, 1963). La Masse de Kendrick (KM) est alors définie par :

$$\text{KM} = M_{\text{mesurée}} \times \frac{\text{masse nominale d'un CH}_2 \text{ (14,00000 Da)}}{\text{masse exacte d'un CH}_2 \text{ (14,01565 Da)}}$$

et les KM des membres d'une famille homologue (qui ne diffèrent que d'un ou plusieurs groupes  $\text{CH}_2$ ) sont ainsi des multiples de 14,00000. Le Défaut de Masse de Kendrick (KMD) est ensuite obtenu par :

$$\text{KMD} = M_{\text{nominale mesurée}} - \text{KM}$$

Le diagramme de Kendrick représente le KMD en fonction de la masse nominale des composés : ainsi, à chaque valeur de KMD est associée une famille homologue donnée, les composés de cette famille étant positionnés sur une même ligne horizontale. Au sein d'une famille donnée, les composés sont différenciés uniquement par leur nombre de  $\text{CH}_2$ . Cette méthode a été appliquée avec succès à l'analyse d'échantillons humiques (Kujawinski, Freitas, et al., 2002; D'Andrilli et al., 2010; Galindo and Del Nero, 2014), et a récemment été combinée à des calculs de degrés d'insaturation pour des formules élémentaires obtenues à partir de masses exactes lors de l'analyse par spectrométrie de masse des AFs et AHs Suwannee River (Stenson et al., 2002, 2003). Cependant, malgré l'aide fournie par l'analyse du KMD dans l'interprétation des spectres de masse, il reste difficile d'en tirer des informations structurales précises sur les molécules constitutives des SHs (Kim et al., 2003).

*Diagramme de Van Krevelen*

Le diagramme de Van Krevelen constitue un outil efficace pour la représentation des données complexes issues de l'analyse des SHs par spectrométrie de masse haute résolution (Kim et al., 2003). D'abord utilisé en géochimie pour la classification des charbons en fonction de leurs rapports élémentaires (Van Krevelen, 1950), ce diagramme est aujourd'hui la représentation graphique la plus largement utilisée pour l'interprétation des données fournies par spectrométrie de masse. Après l'attribution de formules élémentaires aux pics détectés sur les spectres de masse, les rapports H/C des molécules sont représentés en fonction des rapports O/C (figure I-6), ce qui permet de mettre en évidence certaines caractéristiques chimiques des composés constitutifs de l'échantillon (Hedges, 1990; Kim et al., 2003; Wu et al., 2004).

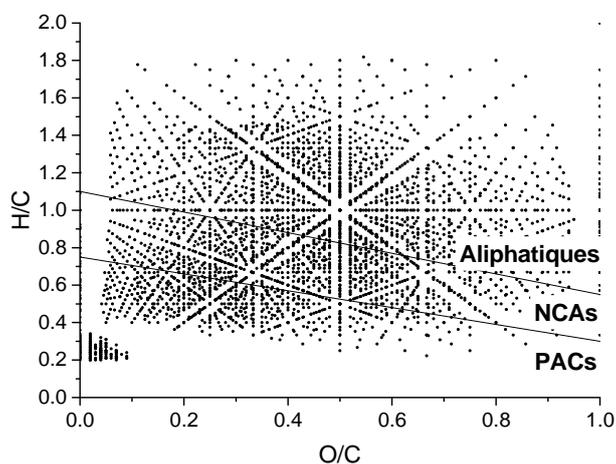
Les composés représentés sur les diagrammes de VK peuvent être classés en trois catégories sur la base de leur indice d'aromaticité (I.A.), tel que proposé par Koch et Dittmar (Koch and Dittmar, 2006). Les auteurs ont proposé une formule modifiée pour calculer l'I.A., en considérant que la moitié des atomes d'oxygène sont liés par des liaisons  $\sigma$ :

$$\text{Indice d'aromaticité (I. A.)} = \frac{1 + C - \frac{O}{2} - \frac{H}{2}}{C - \frac{O}{2} - N}$$

Ils ont alors défini deux valeurs seuils de l'I.A. afin de faire la distinction entre trois catégories de composés : les composés ayant une structure aromatique polycyclique (PACs, ayant  $0,67 < \text{I.A.}$ ), une structure aromatique non condensée (NCAs, ayant  $0,5 < \text{I.A.} < 0,67$ ), ou un caractère aliphatique ( $\text{I.A.} < 0,5$ ).

L'interprétation des diagrammes de Van Krevelen est parfois sujette à certains malentendus. S'il est reconnu que certaines classes de molécules (e.g. protéines, lipides, lignines, tannins...) tendent à apparaître sur des zones précises des diagrammes de Van Krevelen, le fait qu'une molécule de rapports O/C et H/C donnés apparaisse dans l'une de ces zones ne signifie pas forcément qu'elle appartient à la classe correspondante (Reemtsma, 2009). La composition élémentaire d'une molécule n'est pas un critère suffisant pour associer cette molécule à une classe de composés donnée, car la structure de la molécule doit aussi coïncider. Aussi, des lignes d'oxydation, méthylation,... peuvent être tracées sur les diagrammes, et sont souvent

interprétées comme des indications de relations édult-produit entre les molécules. Cependant, ces lignes n'indiquent que des relations formelles entre les rapports H/C et O/C des molécules, et deux molécules voisines le long de telles lignes existent, dans la grande majorité des cas, totalement indépendamment l'une de l'autre (Reemtsma, 2009).



**Figure I-6:** Diagramme de Van Krevelen représentant les formules élémentaires attribuées aux pics ESI(-)-FTMS détectés entre 120 m/z et 798 m/z pour un échantillon d'acide fulvique Pahokee Peat (fourni par l'IHSS sous la référence : 2S103F).

### **I-3 Sorption des substances humiques sur des surfaces minérales**

L'étude du fractionnement des SHs lors de leur sorption sur des surfaces minérales est d'importance, car ce phénomène a des implications majeures pour des problèmes environnementaux tels que l'évaluation de l'impact sanitaire des rejets anthropiques de polluants métalliques dans l'écosystème, la remédiation de sols pollués, ou encore le stockage de déchets radioactifs en formations géologiques profondes (Loffredo and Senesi, 2006; Bryan et al., 2012).

Les SHs possèdent une forte affinité pour les surfaces minérales (Ochs et al., 1994; Schlautman and Morgan, 1994), et du fait de la forte hétérogénéité dans la nature, la structure et la réactivité de leurs constituants, elles subissent un fractionnement lors de leur sorption. Ce fractionnement va modifier de nombreuses propriétés physico-chimiques des surfaces minérales, telles que leur état de charge, leur vitesse de dissolution, ou leur capacité de rétention des autres espèces en solution (Fairhurst et al., 1995), et donc jouer un rôle important dans la spéciation et la mobilité de contaminants organiques ou métalliques dans les sols. Il est donc essentiel de comprendre les mécanismes et les espèces impliqués à l'interface solide-solution, afin d'évaluer l'effet du fractionnement des SHs sur le devenir des contaminants organiques ou métalliques dans l'environnement.

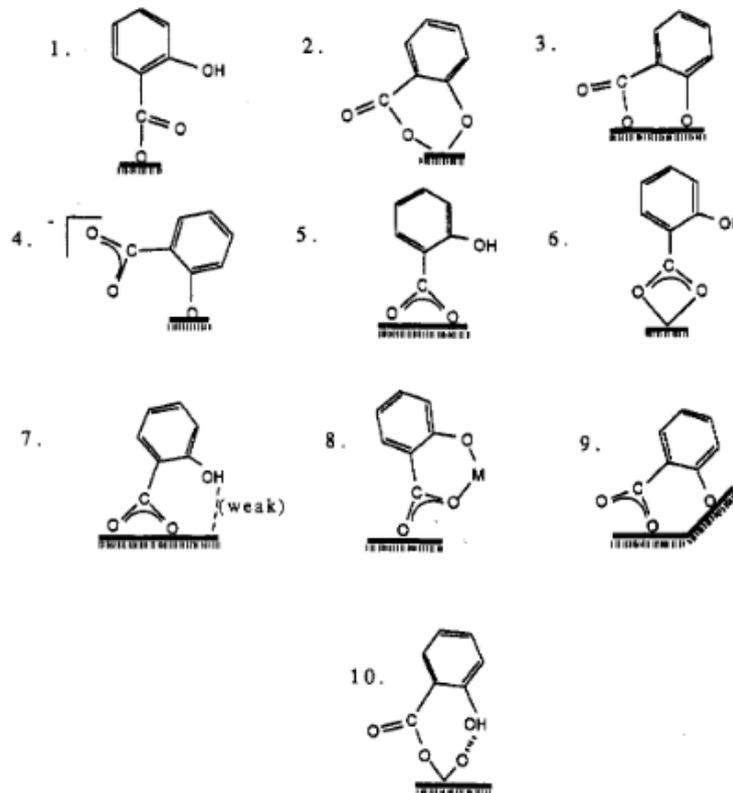
#### **1. Mécanismes de rétention**

De nombreux mécanismes ont été proposés afin de décrire la sorption des SHs à la surface d'oxydes (Ochs et al., 1994; Schlautman and Morgan, 1994), notamment :

- Echange de ligands à la surface (formation de complexes de sphère interne impliquant les groupes fonctionnels oxygénés des SHs et les sites de surface des oxydes)
- Interactions électrostatiques (formation de complexes de sphère externe)
- Interactions hydrophobes
- Formation de ponts avec un cation métallique multivalent

Biber and Stumm (1994) ont étudié par spectroscopie infrarouge à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) la coordination de surface d'une molécule organique simple, l'acide salicylique, à la surface d'oxydes de fer et d'aluminium. Leurs résultats ont mis en évidence la formation de complexes de sphère interne, dont la structure varie en fonction de la composition de

l'oxyde. Les auteurs ont proposé des structures possibles pour les complexes de sphère interne formés sur la surface des oxydes (cf. figure I-7).



**Figure I-7:** Structures de surface possibles pour les complexes de sphère interne formés par l'ion salicylate à la surface d'oxydes métalliques. Issu de Biber and Stumm (1994).

D'autres études par spectroscopies infrarouge (Fu et al., 2005; Guan et al., 2007; Claret et al., 2008) et RMN (Kang and Xing, 2008; Ghosh et al., 2009) de la sorption des SHs à la surface d'oxydes ont mis en évidence que la sorption se fait majoritairement via les groupes fonctionnels carboxyles en milieu acide, et que la contribution des groupes phénoliques augmente lorsque le pH augmente. En se basant sur ces résultats, Filius et al. (2003) ont utilisé le modèle LCD (Ligand and Charge Distribution) pour décrire d'un point de vue macroscopique le comportement d'un AF lors de sa sorption sur la goethite, pour une large gamme de conditions expérimentales (pH, force ionique, taux de recouvrement). Leurs modélisations ont montré que la quasi-totalité des groupes hydroxyles des molécules sorbées de l'AF sont plutôt susceptibles de former des complexes de sphère externe, tandis que les groupes carboxyles forment à la fois des complexes de sphère interne et de sphère externe. Yoon et al. (2004) ont montré par ATR-FTIR que l'adsorption de l'AF Suwannee River sur

de la boehmite via les groupes carboxyles de l'AF fait majoritairement intervenir des mécanismes de sphère externe, pour des concentrations élevées en AF (proches d'une saturation de la surface).

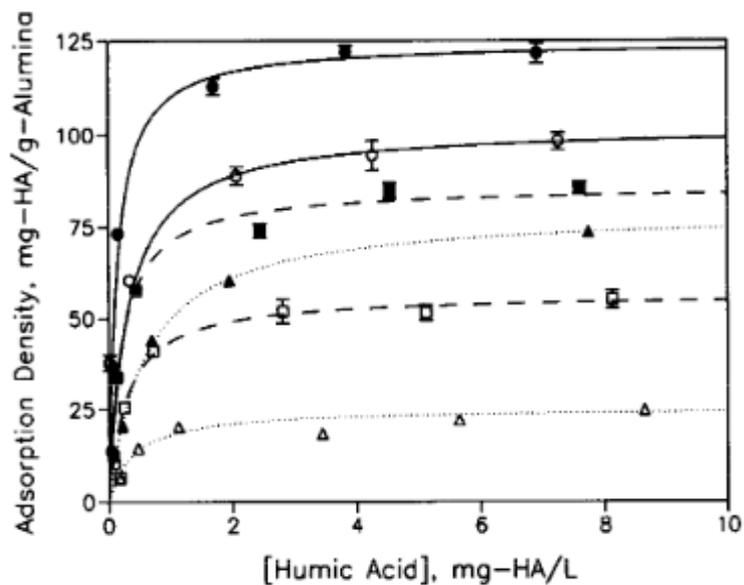
Malgré les résultats de ces études, les mécanismes et leurs implications respectives dans la sorption des SHs d'origines et de compositions variées restent peu compris. Une connaissance plus détaillée des mécanismes et des molécules qui sont préférentiellement impliqués dans la sorption est nécessaire afin d'approfondir les résultats de ces études.

## **2. Influence des conditions expérimentales**

### **2.1 Influence du pH**

La sorption des SHs est fortement dépendante des paramètres physico-chimiques du système, tels que le pH, la force ionique, ou encore les types de groupes fonctionnels présents à la surface du minéral (Sposito, 1984).

La dépendance au pH de la sorption des SHs sur des surfaces minérales est largement reportée dans la littérature (Tipping, 1981; Davis, 1982; Schlautman and Morgan, 1994; Gu et al., 1995; Fairhurst and Warwick, 1998; Vermeer et al., 1998; Reiller et al., 2002; Hur and Schlautman, 2004). L'évolution est la même pour l'ensemble des oxydes métalliques et des SHs étudiés, à savoir une diminution de la sorption lorsque le pH augmente, à force ionique donnée (cf. figure I-8). Lorsque le pH augmente, les sites de surface des minéraux se déprotonent et la charge de surface diminue. De même, il y a déprotonation des fonctions oxygénées des SHs, et les molécules se chargent négativement. Cela induit des phénomènes de répulsion électrostatique, qui viennent inhiber partiellement la sorption des SHs.

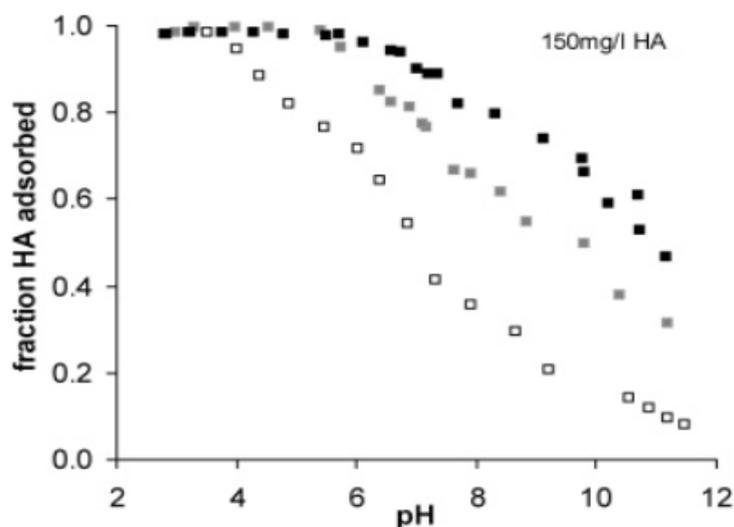


**Figure I-8:** Isothermes d'adsorption d'un AH sur 20 mg/L d'alumine, à pH 4 (○), pH 7 (□) et pH 10 (Δ). Les symboles vides correspondent à  $I = 0,1$  M NaCl, et les symboles pleins à 1mM  $\text{Ca}^{2+}$  pour une force ionique totale de 0,1M. Les lignes tracées selon le modèle de Langmuir. Issu de Schlautman and Morgan (1994).

(Kretzschmar et al., 1997) ont observé une évolution similaire pour la sorption des SHs sur des argiles non stratifiées, ce qui laisse supposer une forte contribution des sites aluminols des argiles. Cela est en accord avec les résultats d'autres études (Schulthess and Huang, 1989; Meier et al., 1999), qui indiquent que les sites aluminols des argiles sont plus impliqués dans la rétention des SHs que les sites silanols.

## 2.2 Effet de la force ionique et compétition avec des ligands

Weng et al. (2006) ont mis en évidence une augmentation de la sorption d'AHs et d'AFs aquatiques sur la goethite lorsque la force ionique augmente (cf. figure I-9). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Schlautman and Morgan (1994) et Reiller et al. (2002), et s'expliquent par un effet d'écrantage des charges négatives des molécules organiques par les ions électrolytiques. Cela décroît les forces de répulsion entre les molécules et la surface, et augmente donc la quantité de SHs sorbée.



**Figure I-9:** Effet de la force ionique sur la rétention d'un AH sur la goéthite. Symboles noirs : 0.1M NaNO<sub>3</sub>. Symboles gris : 0.01M NaNO<sub>3</sub>. Symboles blancs : 0.002M NaNO<sub>3</sub>. Issu de Weng et al. (2006).

Certains auteurs ont reporté une forte inhibition de la sorption des SHs en présence de sulfates et de phosphates (Gu et al., 1995; Gobran et al., 1998; Karlton, 1998; Hur and Schlautman, 2004). Selon Karlton (1998), ce phénomène s'explique par la compétition qui s'établit entre les ions sulfates et les molécules constitutives des SHs pour les sites de surface de l'oxyde métallique.

### 3. Etude du fractionnement des substances humiques

Les SHs montrent une grande variété dans la nature, la structure et la réactivité de leurs constituants, ce qui provoque la rétention préférentielle de certains composés à la surface des minéraux. Toutefois, malgré les connaissances acquises à l'échelle moléculaire (par ESI-FTMS) sur les caractéristiques chimiques des constituants des SHs, il n'existe à ce jour que très peu de descriptions à l'échelle moléculaire du fractionnement des SHs dû à leur sorption sur des oxydes minéraux. Dans de nombreuses études de sorption les SHs sont considérées comme des mélanges « bulks » ayant des propriétés chimiques moyennes, avec pour objectif de déterminer les affinités relatives de différentes fractions (souvent définies par des gammes de poids moléculaire, ou par leur caractère aromatique ou aliphatique) d'un point de vue macroscopique.

### 3.1 Etudes macroscopiques du fractionnement

Hur and Schlautman (2004) ont étudié par chromatographie d'exclusion stérique le fractionnement de l'AH Aldrich lors de sa sorption sur l'hématite et la kaolinite. Leurs résultats sont cohérents avec ceux de Reiller et al. (2006) et montrent un fractionnement en taille fortement dépendant du pH : les fractions de hauts poids moléculaires sont préférentiellement sorbées lorsque le pH est supérieur au point de charge nulle (PCN) des minéraux, alors qu'à pH plus acide les fractions de faibles poids moléculaires sont préférentiellement sorbées.

La majorité des études réalisées par spectrométrie d'absorbance UV-Vis montrent, par la comparaison de paramètres tels que le SUVA ou le rapport  $E_2/E_3$  de solutions avant et après sorption, une sorption préférentielle des fractions les plus aromatiques des SHs à la surface d'oxydes de fer et d'aluminium (Meier et al., 1999; Zhou et al., 2001; Reiller et al., 2006; Claret et al., 2008). A l'inverse, des études de la sorption d'AHs sur une kaolinite et une montmorillonite par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) et par RMN (Wang and Xing, 2005; Ghosh et al., 2009), ont montré des comportements différents de ceux observés sur les oxydes. Les résultats indiquent que les composés aliphatiques sont préférentiellement sorbés à la surface de ces minéraux argileux, avec un enrichissement de la solution en composés plus aromatiques. Ces études font donc apparaître que les comportements des SHs lors de leur sorption sont différents selon le type de surface (oxyde métallique, argile,...). De nouvelles études plus approfondies semblent toutefois nécessaires afin de bien établir l'origine de ces différences de comportements.

### 3.2 Caractérisation du fractionnement par ESI-FTMS

A ce jour, très peu d'études ont visé à utiliser la spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTMS pour la caractérisation du fractionnement des SHs dû à leur sorption sur des surfaces minérales. Reiller et al. (2006) ont étudié le fractionnement de l'AH Aldrich sur l'hématite à  $\text{pH} \approx 7$  à l'aide d'un spectromètre de masse à temps de vol (Q-ToF) couplé à une source ESI. Les auteurs ont mis en évidence une sorption préférentielle des molécules aromatiques de faibles poids moléculaires, et possédant des groupes fonctionnels oxygénés. Ils ont également souligné l'importance d'analyses par spectrométrie de masse haute-résolution afin de déterminer les compositions élémentaires des composés sorbés et non-sorbés. Galindo and Del Nero (2014) ont fourni, à l'aide d'un analyseur Orbitrap couplé à une source ESI, une

description du fractionnement d'un AF de référence (Suwannee River) lors de sa sorption sur l'alumine. Elles ont reporté une sorption préférentielle des composés polycycliques aromatiques (PACs) et des composés fortement oxygénés (de rapports moléculaires O/C élevés) parmi les aliphatiques et aromatiques non condensés (NCAs), par rapport aux composés aliphatiques de rapports O/C intermédiaires à faibles, à la surface de l'oxyde. Leurs résultats ont mis en évidence des corrélations directes pour les composés aliphatiques et NCAs fortement oxygénés entre le nombre de groupes carboxyles d'une molécule dans une série homologue  $-CO_2$  et son degré de sorption. Les auteurs ont montré que l'acidité de ces molécules est le principal paramètre qui régit leur affinité pour la surface des oxydes métalliques, et que l'échange de ligands à la surface est le principal mécanisme impliqué dans la sorption. Pour les PACs, à la fois l'acidité des molécules (pour les molécules les plus oxygénées) et l'hydrophobicité (pour les molécules les moins oxygénées) ont influencé leur affinité pour la surface, et l'échange de ligands ainsi que des interactions hydrophobes sont les principaux mécanismes coopératifs intervenant dans la sorption. Les auteurs ont aussi souligné la nécessité d'études supplémentaires pour évaluer, entre autres, l'effet de plus grandes proportions de composés aromatiques polycycliques dans les échantillons.

Ces études constituent les premières descriptions à l'échelle moléculaire du fractionnement des SHs dû à leur sorption sur des surfaces minérales, et montrent qu'une connaissance approfondie des caractéristiques chimiques des composés des SHs (acidité, hydrophobicité, poids moléculaire) est nécessaire à la compréhension des phénomènes préférentiellement impliqués dans la sorption (Galindo and Del Nero, 2014).

## **I-4 Influence des substances humiques sur la spéciation des ETMs dans les systèmes eaux-sols**

### **1. Généralités sur les ETMs**

Les éléments traces métalliques (ETMs) sont définis comme l'ensemble des métaux et métalloïdes dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1% en masse. On utilise aussi couramment, dans le domaine environnemental, la notion de « métaux lourds » qui s'applique à l'ensemble des métaux et métalloïdes dont la masse volumique dépasse  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les ETMs sont présents naturellement dans les sols en très faibles quantités par héritage du fond géochimique, c'est-à-dire qu'ils sont issus des roches mères sur lesquelles se développent les sols, ainsi que des apports sédimentaires potentiels. Toutefois, les rejets anthropiques liés aux pratiques agricoles (utilisation d'engrais, épandage de boues), aux activités industrielles (industrie pétrolière, combustion du charbon) ou urbaines (moyens de transports), contribuent aussi fortement à l'apport d'ETMs dans l'environnement, et sont la cause de nombreuses pollutions diffuses de l'air, de l'eau et des sols.

Ces sources de pollutions environnementales suscitent un intérêt majeur (Larsen et al., 1992; Narin et al., 1997; Solecki and Chibowski, 2000; Sharma et al., 2004), en raison de l'(éco)toxicité, la non-biodégradabilité et l'accumulation de ces ETMs dans certaines matrices environnementales telles que les plantes, les sédiments, ou les eaux, et leur possible transfert vers la chaîne alimentaire (Sekhar et al., 2002). Dans les sols, ceux-ci peuvent être mobilisés par des processus physiques, chimiques ou biologiques, avec pour conséquences possibles la dégradation de la qualité des sols ou encore l'entraînement par les eaux vers les nappes phréatiques. Les pollutions des sols et des eaux sont donc interdépendantes, et présentent un danger pour l'ensemble de la biosphère. C'est pourquoi il est nécessaire de pouvoir identifier les processus qui gouvernent la mobilité de ces métaux dans les sols afin d'élaborer des modèles complets permettant de simuler l'ensemble des phénomènes mis en jeu, de prédire leur comportement, et développer des techniques de remédiation efficaces.

### **2. Spéciation et mobilité des ETMs dans les systèmes eaux-sols**

La répartition des ETMs entre les surfaces minérales et les solutions de sols est contrôlée par leur spéciation (Lee et al., 1998; Bradl, 2004), qui dépend de plusieurs paramètres tels que

l'affinité des métaux pour les ligands dissous et/ou pour les ligands existant aux interfaces minéral/solution de sol (Land et al., 1999), la structure et la stabilité des espèces métalliques formées (Duddy, 1980; Topp et al., 1985; Braun et al., 1993), et les conditions physico-chimiques du sol (Nesbitt, 1979). Cette redistribution intervient dans le contrôle de la biodisponibilité et de la mobilité du métal à moyen et long terme. En particulier, (McCarthy et al., 1998) ont montré que l'association d'un radionucléide avec des particules minérales facilite la migration du métal vers les eaux souterraines. Il est donc essentiel de connaître les mécanismes qui interviennent dans la spéciation de ces métaux en solution et aux interfaces solution-surfaces minérales pour pouvoir déterminer leur mobilité dans les sols.

## 2.1 Spéciation en solution

En solution les métaux peuvent exister sous leur forme libre, ou sous forme de complexes (solubles ou non) avec des ligands inorganiques ou organiques. La répartition des métaux entre ces différentes formes chimiques joue un rôle important dans leur mobilité et leur biodisponibilité, et dépend fortement de la composition des sols.

### *Complexation par des ligands inorganiques*

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont des exemples de ligands inorganiques couramment rencontrés dans les milieux naturels, et des données thermodynamiques sont disponibles dans la littérature pour de nombreux complexes métalliques formés avec ces ligands (Martell and Smith, 1974; Lindsay, 1979; Nordstrom and Munoz, 1985). Les diagrammes de spéciation, basés sur ces données thermodynamiques, sont généralement utilisés afin de déterminer les formes (ions libres, complexes solubles ou précipités) sous lesquelles existent les métaux dans un système à pH et concentrations en métaux donnés. Les diagrammes de spéciation de Cu, Zn, Cd, Pb, La (en tant qu'exemple de Ln léger) et Dy (en tant qu'exemple de Ln lourd) dans les conditions choisies pour les expériences de sorption des ETMs sur des surfaces minérales sont reportés en annexe I. Dans ces conditions, et en l'absence de substances humiques, les ETMs étudiés (Cu, Zn, Cd, Pb, Ln) existent tous majoritairement sous la forme d'ions libres en solution.

De nombreuses études (e.g. Cantrell and Byrne, 1987; Lee and Byrne, 1993; Liu and Byrne, 1998; Luo and Byrne, 2004) ont mentionné les ions carbonate comme étant les principaux

ligands inorganiques complexant les éléments de terres rares (REEs) dans les sols. Comme les complexes REE-carbonate montrent une stabilité croissante lorsque le numéro atomique du métal augmente (Cantrell and Byrne, 1987), la formation de complexes en solution induit un fractionnement entre REEs légères et lourdes, ces dernières étant mobilisées préférentiellement dans les solutions des sols.

#### *Complexation par des ligands organiques*

Les molécules constitutives des SHs constituent une grande partie des ligands organiques présents dans les sols. La complexation des ETMs par ces ligands organiques est moins bien connue que la complexation par des ligands inorganiques, car l'hétérogénéité et la polydispersité des SHs rend difficile l'établissement de constantes thermodynamiques à l'échelle moléculaire. Il existe toutefois des données structurales sur les complexes Métaux/SHs en solution.

Tipping (2002) a détaillé les différents sites de complexation des SHs :

- Les sites non spécifiques : les interactions électrostatiques entre les cations chargés positivement et les SHs chargés négativement sont responsables de la complexation. Ces sites sont naturellement occupés par des cations majeurs tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ .
- Les sites de faible affinité mais très abondants, constitués par les groupes carboxyles et phénols.
- Les sites de forte affinité et très sélectifs, mais beaucoup moins abondants, constitués par les fonctions azotées ou sulfurées.

Il est établi que les groupes fonctionnels carboxyles et phénols sont ceux qui interviennent principalement dans la complexation des ETMs (Manceau et al., 1996; Pompe et al., 2000). Toutefois, Tipping (2002) suggère l'implication de différents sites des SHs selon les métaux complexés. Ainsi, l'auteur a évoqué une plus forte affinité de Pb pour les sites faibles et abondants (carboxyles et phénols), et une plus forte affinité de Cu pour les sites forts et peu abondants (fonctions azotées ou sulfurées). Croué et al. (2003) ont aussi évoqué une contribution non négligeable de fonctions azotées dans la complexation, en dépit de la faible teneur des échantillons de SHs en azote. Selon les auteurs, la forte sélectivité de ces fonctions azotées peut leur permettre de jouer un rôle important dans la complexation pour des concentrations faibles en métaux, et ainsi de faire partie des sites de forte affinité des SHs.

L'environnement de coordination des cations complexés a pu être observé, notamment à l'aide d'études EXAFS (Sarret et al., 1997; Denecke et al., 1999; Liu et al., 2001). Dans le cas de  $Zn^{II}$ , Sarret et al. (1997) ont mis en évidence une différence de coordination en fonction i) de la concentration en métal et ii) de la nature de l'AH. Pour de faibles concentrations en Zn, celui-ci forme des complexes de sphère interne de coordination octaédrique pour un AH issu d'un sol français, et de coordination octaédrique et tétraédrique pour l'AH de référence Fluka. Pour des concentrations plus importantes en Zn, les auteurs ont observé la formation de complexes de sphère externe. Ces observations sont cohérentes avec ceux obtenus par Liu et al. (2001) pour la complexation de Cd(II) par un AH standard de sol (1S102H) fourni par l'IHSS.

Quelques études ont déterminé les constantes de stabilité de complexes de métaux divalents avec les substances humiques, en utilisant le modèle de Schubert (Schubert, 1948) pour l'analyse de données expérimentales issues d'expériences basées sur l'échange d'ions (Pandey et al., 2000; Kostic et al., 2011). Pandey et al. ont ainsi obtenu l'ordre d'affinité suivant pour la complexation avec un acide humique extrait d'un sol :  $Cu > Pb > Ni > Co > Ca > Cd > Cd > Zn > Mn > Mg$ . Cet ordre d'affinité correspond globalement à la série d'Irving-Williams, et s'explique en partie par les différences dans la taille et la structure électronique des cations métalliques. Toutefois, Kostic et al. (2011) ont obtenu des constantes de stabilité pour les complexes métal-SHs supérieures pour  $Pb^{II}$  que pour  $Cu^{II}$ , en accord avec les résultats de Logan et al. (1997).

Les constantes de complexation Ln-SHs sont en général déterminées pour un seul Ln (Bidoglio et al., 1991; Lead et al., 1998; Lippold et al., 2005), ou pour un groupe de quelques Ln (Takahashi et al., 1997). Takahashi et al. (1997) ont déterminé simultanément les constantes de stabilité de 6 Ln par la méthode multi-traceurs (Torres and Choppin, 1984), et suggèrent que la stabilité des complexes Ln-SHs dépend du rapport charge/rayon ionique des ions métalliques, donc augmente de La à Lu. Des études plus récentes ont également déterminé les constantes de stabilité des complexes Ln-SHs pour les 14 lanthanides d'origine naturelle, et ont montré des résultats contrastés (Yamamoto et al., 2005; Yamamoto et al., 2006; Sonke and Salters, 2006; Pourret et al., 2007). Sonke et Salters (2006) ont constaté, pour divers AFs ou AHs fournis par l'IHSS, une augmentation régulière des valeurs des constantes de complexation de La à Lu en raison de l'effet de contraction des lanthanides. Yamamoto et al. (2006) et Pourret et al. (2007) ont rapporté un schéma tout à fait différent

pour la complexation des Ln avec les AHs et AFs standards Suwannee River et avec l'AH Aldrich, respectivement, avec des constantes de complexation plus élevées pour les Ln moyens que pour les Ln légers et lourds.

## 2.2 Adsorption sur les surfaces minérales

Les phénomènes d'adsorption sont définis comme l'accumulation de matière à l'interface solide-solution (Sposito, 1984). Il peut s'agir :

- d'adsorption non spécifique (ou physisorption) : l'adsorption fait essentiellement intervenir des forces électrostatiques. Ces mécanismes de sphère externe n'induisent pas de modification de la structure moléculaire du solide.
- d'adsorption spécifique (ou chimisorption) : il y a formation de liaisons chimiques, plus fortes, entre les groupes fonctionnels de la surface et les espèces en solution. D'après Müller and Sigg (1992), la complexation de surface est le mécanisme principal impliqué dans la chimisorption des cations métalliques.

Il est communément admis qu'à faibles concentrations en métaux, ceux-ci sont adsorbés par les sites spécifiques des surfaces minérales. Plusieurs études spectroscopiques et de modélisation ont rapporté la formation de complexes métalliques de sphère interne à la surface des oxydes de fer (e.g. Bochatay et al., 1997) et de la kaolinite (e.g. Ikhsan et al., 1999), mais il n'y a pas de consensus sur leur structure. Afin de modéliser la sorption de Cu ou Pb sur les oxydes de fer, des complexes de surface mononucléaires monodentés tels que  $\text{FeO-Cu}^+$  ou  $\text{FeO-Pb}^+$  (Fe désignant un centre métallique à la surface de l'hématite, e.g. Jung et al., 1998; Christl and Kretzschmar, 2001) et/ou  $\text{FeO-CuOH}$  (Rodda et al., 1996; Robertson and Leckie, 1998) ont été rapportés à faible recouvrement de surface, tandis que Peacock and Sherman (2004) ont identifié une combinaison de complexes de surface bidentés mononucléaires  $(\text{FeOH})_2\text{Cu}(\text{OH})_2^0$  et tridentés binucléaires  $(\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})_2)\text{Cu}_2(\text{OH})_3^0$  à partir de données spectroscopiques obtenues à recouvrement de surface modéré/élevé. Cependant, Peacock et Sherman ont également invoqué avec succès de tels complexes pour la modélisation de données obtenues pour Cu à faible recouvrement de surface. Pour Cd, Dzombak and Morel (1986) ont suggéré la formation de complexes mononucléaires monodentés du type  $\text{FeOCdOH}_2^+$  sur un oxyde ferrique hydraté à fort recouvrement de surface. En ce qui concerne la sorption de Cu, Pb, Zn et Cd sur la kaolinite, deux types de mécanismes sont généralement invoqués (Angove et al., 1997; Ikhsan et al., 1999; Srivastava

et al., 2005; Gu and Evans, 2008): la formation de complexes de sphère interne bidentés mononucléaires avec les sites aluminols de bords, et des réactions non spécifiques d'échange d'ions avec les sites de charge permanente sur les couches siloxanes de la kaolinite. Sur la base de données EXAFS, Peacock et Sherman (2005) ont suggéré que la formation de complexes tridentates binucléaires avec les sites aluminols de bords est également impliquée dans la sorption de Cu sur la kaolinite.

Dans les sols, plusieurs métaux vont entrer en compétition pour les sites de surface des minéraux. La compétition entre ces métaux est donc un facteur important dans leur mobilité et leur biodisponibilité. La rétention sélective des métaux de transition divalents est généralement expliquée par des différences dans les rayons des cations hydratés (Rieuwerts et al., 1998; Silveira et al., 2003) ou par des différences d'électronégativité (McBride, 1994), mais plusieurs auteurs ont mis en évidence une forte corrélation entre les affinité relatives des métaux et leurs premières constantes d'hydrolyse (Bruemmer et al., 1988; Srivastava et al., 2005; Gu and Evans, 2008). Les ordres d'affinité observés pour la sorption de métaux de transition divalents sur différents sols ou surfaces minérales sont reportés dans le tableau I-4. S'il y a toujours une plus forte affinité de Pb et Cu pour les surfaces minérales en comparaison à Zn ou Cd, les ordres d'affinités restent dépendants du type de surface et des conditions expérimentales.

Minéraux	Ordres d'affinité	Références
Goethite	Cu>Pb>Zn>Co>Cd	Forbes et al., 1976
Hematite	Pb>Cu>Zn>Cd	Benjamin and Leckie, 1981
Kaolinite	Cd>Zn>Ni	Puls and Bohn, 1987
kaolinite	Pb > Cu > Zn > Cd	Srivastava et al., 2005
Sol	Pb>Cu>Zn>Ni	Harter, 1981
Sol	Zn>Ni>Cd	Tiller et al., 1984
Sol	Pb>Cu>Zn>Cd	Elliott et al., 1986
Sol	Pb>Cu>Zn>Cd	Usman, 2008

**Tableau I-4:** Ordres d'affinités pour des métaux divalents sur différents sols ou surfaces minérales.

La sorption des lanthanides et des actinides sur des oxydes métalliques (Rabung et al., 2000; Xiangke et al., 2000; Wenming et al., 2001; Wang et al., 2006; Tan et al., 2008) ou des argiles

(Xiangke et al., 2001; Coppin et al., 2002) a également été largement étudiée, souvent dans le cadre de l'évaluation des performances de sites de stockage de déchets nucléaires. Les résultats de ces études sont assez disparates, et montrent que les mécanismes de sorption sont fortement dépendants des propriétés des minéraux, de la force ionique, du pH, et de la présence de composés organiques ou inorganiques en solution. Notamment, Rabung et al. (2000) et Tan et al. (2008) ont étudié la sorption de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur l'alumine par spectroscopie de fluorescence laser résolue en temps, et ont mis en évidence la formation de complexes de sphère interne à la surface de l'oxyde. Bau (1999), Ohta and Kawabe (2001) et Davranche et al. (2004) ont également étudié la sorption de l'ensemble des lanthanides à la surface d'oxyhydroxydes de fer. Les auteurs ont reporté un schéma similaire à  $\text{pH} > 5$  pour les valeurs des coefficients de distribution apparents des REEs entre oxyhydroxydes de Fe et solution, qui se traduit par une anomalie positive pour Ce, ainsi que le développement d'un effet tétrad sur les spectres des REEs. Cet effet tétrad provoque une scission des spectres des REEs en quatre segments appelés tétrads (premier tétrad : La-Ce-Pr-Nd, deuxième tétrad : Pm-Sm-Eu-Gd, troisième tétrad : Gd-Tb-Dy-Ho, quatrième tétrad : Er-Tm-Yb-Lu), et s'explique par un changement dans la coordination des REEs sorbés avec le pH, plus précisément par une augmentation de la proportion d'ions hydroxyles liés aux REEs.

Coppin et al. (2002) ont également étudié la sorption de l'ensemble des lanthanides sur la kaolinite, et ont observé l'implication de différents sites de surface dans la sorption selon la force ionique. Selon eux, à force ionique élevée (0,5 M) la sorption des REEs a lieu sur les sites amphotères situés sur les bords des particules afin de compenser la charge variable, tandis qu'à force ionique plus faible (0,025 M) la charge permanente est compensée à pH faible par des interactions électrostatiques au niveau des plans basaux.

### **3. Influence des substances humiques sur la sorption des ETMs : étude de systèmes ternaires**

#### **3.1 Etudes expérimentales**

Les acides humiques et fulviques jouent un rôle important dans la rétention des cations métalliques par les surfaces minérales des sols. Par exemple, Elliott et al. (1986) ont montré que la présence de SHs était susceptible de modifier l'ordre d'affinité de métaux divalents pour les surfaces des sols. Ainsi, en absence de SHs l'ordre d'affinité de Cd, Cu, Pb et Zn pour des sols à pH acide correspond à l'ordre des pK pour les premiers produits d'hydrolyse

(i.e.  $Pb > Cu > Zn > Cd$ ), tandis qu'en présence de SHs la rétention de Cd est préférentiellement favorisée par rapport à celle de Zn.

Afin de comprendre le rôle joué par les SHs, quelques études de sorption des métaux dans des systèmes ternaires « métal-SHs-minéral » ont été réalisées avec des métaux traces divalents (Dalang et al., 1984; Davis, 1984; Zachara et al., 1994; Düker et al., 1995). Davis (1984) a ainsi étudié la sorption de Cu et Cd sur l'alumine en présence de SHs extraites du lac Umersee (Suisse). Pour Cu, la sorption est favorisée par la présence de SHs lorsque le pH est inférieur au front de sorption observé en l'absence de SHs, et défavorisée pour des valeurs de pH plus élevées. L'auteur a expliqué ces résultats par la formation de complexes métal-SHs à la surface à pH faible, et par la compétition entre complexes métal-SHs à la surface et en solution à pH plus élevé. Cette interprétation est cohérente avec les résultats obtenus lors d'expériences de sorption en réacteur fermé de Cu sur l'hématite en présence d'un AF réalisées par Christl and Kretzschmar (2001), qui ont ajouté qu'à  $pH > 5,5$  la majorité du cuivre sorbé est sorbée directement sur la surface de l'hématite et non par complexation avec les molécules organiques sorbées. Pour Cd, Davis (1984) n'a observé qu'une faible influence des SHs sur la sorption sur l'alumine, et notamment une faible compétition de la complexation en solution avec la complexation de surface à pH élevé. De même, Düker et al. (1995) n'ont pas observé de contribution potentielle de la complexation en solution lors de la sorption de Zn à la surface d'(hydr)oxydes de Fe et d'Al en présence d'un AF. Ces résultats sont attribués à une plus forte affinité de Cd et Zn pour les sites hydroxyles de surface, en comparaison avec leur affinité pour les sites de coordination des SHs.

Liu and Gonzalez (1999) ont également réalisé des expériences de sorption de Cd, Cu et Pb sur une montmorillonite en présence d'AH Aldrich, et leurs données suggèrent que pour les trois métaux divalents étudiés, le mécanisme de sorption dominant est la formation de ponts par les ions métalliques entre les sites réactifs à la surface de l'argile et les molécules de l'AH.

Par ailleurs, de nombreuses études ont porté sur l'influence des SHs sur la sorption d'un Ln donné sur une surface minérale (e.g. Allard et al., 1989; Ledin et al., 1994; Fairhurst et al., 1995; Samadfam et al., 1998; Janot et al., 2013). Les auteurs ont souvent choisi des phases minérales modèles tels que les oxydes de fer ou d'aluminium, ou des minéraux argileux bien définis (e.g. la kaolinite), dans le but de simplifier les systèmes d'études et de comprendre les mécanismes qui interviennent. D'une manière générale, ils ont reporté une forte dépendance au pH de la co-sorption de cations métalliques et des SHs sur des surfaces minérales : la sorption de métaux est favorisée par la présence de SHs lorsque le pH est inférieur au front de

sorption des métaux observé en l'absence de SHs, et défavorisée pour des pH plus élevés. Ces résultats sont attribués, à pH faible, à la sorption des SHs sur la surface minérale puis à la complexation des métaux par les SHs sorbées (Montavon et al., 2004; Wang et al., 2006). A pH plus élevé intervient une compétition entre complexes métal-SHs à la surface du minéral et en solution.

Davranche et al. (2004) ont étudié l'effet de la complexation par un AH synthétique (Aldrich) sur la sorption des 14 lanthanides d'origine naturelle sur un oxyhydroxyde de fer. En l'absence d'AH, les auteurs ont observé un fractionnement lors de la sorption des Ln à la surface de l'oxyde, avec une légère anomalie positive pour Ce et le développement d'un effet tétrad sur les spectres des lanthanides en accord avec les résultats de Bau (1999) et Ohta and Kawabe (2001). En revanche, en présence d'AH ils ont observé une inhibition du fractionnement, ce qu'ils ont expliqué par la formation de complexes Ln-AH qui se sorbent sur la surface minérale du côté de la molécule organique, menant ainsi à une distribution des Ln gouvernée par le comportement des molécules de l'AH.

Bien que les protocoles expérimentaux de ces études soient souvent comparables (expériences de co-sorption réalisées en réacteurs fermés), la grande diversité dans les systèmes d'étude et dans les conditions expérimentales (concentrations, temps d'équilibre, force ionique,...) rend difficile la comparaison des données reportées dans la littérature d'un point de vue qualitatif.

## **3.2 Modélisations**

### **3.2.1 Modélisation de la complexation des ions par les SHs**

La complexité des systèmes SHs-cations métalliques (en particulier la large distribution des constantes d'équilibre faisant intervenir les groupes carboxyles et phénols des molécules constituant les SHs) a mené au développement de nombreux modèles (Dzombak et al., 1986; Marinsky and Ephraim, 1986; Tipping and Hurley, 1992; Kinniburgh et al., 1996), ayant pour but de décrire la complexation des ions par les SHs pour différentes gammes de conditions expérimentales. Les modèles reportés dans la littérature peuvent être divisés en deux grandes catégories : les modèles de type discret, dont la description est basée sur la présence d'un certain nombre de sites de coordination distincts et d'affinité donnée pour les ions métalliques, et les modèles dits à distribution continue. Récemment, le modèle VI développé par E. Tipping et le modèle NICA-Donnan développé par D.G. Kinniburgh et ses

collaborateurs se sont distingués par leur capacité à décrire la complexation de divers ions métalliques par les SHs sur une large gamme de conditions (concentration en ions métalliques, pH, force ionique et concentration d'ions métalliques compétiteurs). Bien que très flexibles, ces modèles comprennent un grand nombre de paramètres ajustables, qui doivent être déterminés à partir de données expérimentales.

Model VI (Tipping, 1998) est basé sur une distribution de sites bimodale, mais discrétisée. Il permet de prendre en compte l'hétérogénéité des sites, les effets électrostatiques (incluant les effets de force ionique), et la présence d'ions compétiteurs, avec l'avantage de pouvoir utiliser des jeux de données restreints pour estimer les constantes d'équilibre intrinsèques. Il permet ainsi de comparer les résultats de nombreuses études réalisées dans différentes conditions et par différentes techniques. D'autres modèles (De Wit et al., 1993; Benedetti et al., 1995; Milne et al., 1995; Kinniburgh et al., 1996) prennent en compte l'hétérogénéité des sites à l'aide de distributions continues de constantes d'équilibres. Le modèle NICA-Donnan combine les modèles NICA (Non-Ideal Competitive Adsorption) qui décrit les interactions entre ions et SHs, et de Donnan qui rend compte des effets électrostatiques. Ce modèle a notamment démontré sa capacité à décrire avec précision d'importants jeux de données expérimentales pour de larges gammes de concentrations en métaux (Benedetti et al., 1995).

Si de nombreux auteurs ont avancé que les modèles continus sont plus réalistes que les modèles discrets, les deux types ont été utilisés pour décrire de nombreux jeux de données expérimentales issus de la littérature et ont fourni des descriptions quantitatives des données d'équilibre. Les modèles de NICA-Donnan et Model VI peuvent rendre compte de la majorité des résultats obtenus en laboratoire sur les interactions SHs - cations métalliques, et fournissent ainsi les moyens de prédire ces interactions dans les milieux naturels. Toutefois, de nouvelles études expérimentales en laboratoire sont nécessaires afin d'établir des valeurs adaptées et fiables pour les paramètres de modélisation.

### **3.2.2 Modélisation de systèmes ternaires**

L'interdépendance de l'adsorption des métaux, de la complexation des métaux par les SHs et de l'adsorption des SHs a d'abord été traitée par Davis (1984), qui a considéré un effet additif des SHs sorbées. Dans ce modèle, la compétition entre la complexation par les SHs sorbées et par les SHs en solution est décrite par des constantes d'équilibres qui décrivent la stabilité des complexes à la surface et en solution. Zachara et al. (1994) ont présenté une version simplifiée (modèle d'additivité linéaire) dans laquelle les complexes métaux-SHs à la surface et en

solution ne sont pas distingués en termes de stabilité. Toutefois, Vermeer et al. (1999) ont montré que l'adsorption d'ions métalliques sur des minéraux en présence de SHs n'est pas égale à la somme des adsorptions par les SHs et par la surface minérale. Cette non-additivité linéaire des systèmes binaires (métal-surface et métal-SHs) provient notamment d'une modification des propriétés de la surface minérale par les molécules sorbées des SHs. Des approches plus sophistiquées prenant en compte la chimie en solution et les réactions spécifiques de surface ont été suggérées par Labonne-Wall et al. (1997) et Lenhart and Honeyman, (1999), avec des calculs qui se basent sur des modèles de complexation de surface, et qui comprennent un grand nombre d'équilibres chimiques. Récemment, Kaplan et al. (2010) ont proposé une modélisation de l'adsorption d' $\text{Eu}^{\text{III}}$  sur des minéraux (kaolinite, goethite, hématite) en présence de SHs, en considérant trois compartiments (métal-surface, métal-SHs et SHs-surface). Les auteurs ont ainsi défini des constantes de complexation différentes pour les molécules des SHs à la surface et en solution. Leurs modélisations ont prédit que quelle que soit la concentration en SHs, la spéciation d'Eu est dominée par les interactions avec les SHs sorbées ou en solution. Les auteurs indiquent des constantes de stabilité pour la complexation d'Eu par les SHs sorbées supérieures de quatre ordres de grandeur à celles impliquant les SHs en solution.

Malgré les résultats encourageants de ces modèles chimiques, les processus complexes qui interviennent dans la co-sorption de métaux et des SHs sur des surfaces minérales restent mal définis. Cela provient notamment d'un manque de connaissances, au niveau moléculaire, sur le fractionnement des SHs lors de leur sorption sur des surfaces minérales. De telles connaissances permettraient de mieux comprendre l'effet des SHs sur la spéciation et la mobilité des métaux dans les systèmes naturels, et de développer des modèles toujours plus proches de la réalité.

## **I-5 Conclusion de l'état de l'art**

Cet état de l'art présente une revue globale des connaissances existantes sur la structure et la réactivité des substances humiques, leur sorption sur différentes surfaces minérales et l'effet sur la rétention des métaux lourds dans les systèmes eaux-sols. De nombreuses connaissances ont été accumulées ces dernières décennies, notamment sur la nature chimique des substances humiques à l'échelle moléculaire grâce à l'utilisation récente de la spectrométrie de masse ultra-haute résolution combinée à l'ionisation électrospray (ESI-FTMS).

Toutefois, il est clair qu'une compréhension systématique de ces interactions dans des systèmes complexes nécessite des efforts supplémentaires. La construction d'une description détaillée du cycle des substances humiques dans les systèmes naturels requiert notamment des connaissances de base sur les tendances du fractionnement des substances humiques lors de leur sorption sur les surfaces minérales, ainsi qu'une compréhension approfondie des mécanismes et des paramètres moléculaires qui gouvernent ce fractionnement. De plus, il existe encore peu de données sur la spéciation des micropolluants métalliques en présence d'acides organiques naturels tels que les acides humiques ou fulviques, aussi bien dans les eaux qu'aux interfaces minéral-solution. S'il est bien acquis que le compartiment « matière organique naturelle » contribue de façon majeure au transfert des micropolluants métalliques entre solution et surfaces minérales, les processus et les espèces métallo-organiques impliqués sont peu caractérisés.

L'objectif de cette étude est de contribuer à combler ces lacunes, en identifiant les processus et les espèces métallo-organiques impliqués aux interfaces (nano)particules minérales-solution dans des systèmes « substances humiques – phase minérales (argiles, hydroxydes de fer et d'aluminium) – solution », et qui règlent la mobilité et la biodisponibilité de micropolluants métalliques (Cu, Zn, Cd, Pb, Ln) dans les milieux naturels.



## Chapitre II – Etude à l'échelle moléculaire du fractionnement des acides fulviques sur des surfaces minérales



## II-1 Introduction

Les substances humiques (SHs) telles que les acides fulviques (AFs) ou humiques (AHs) sont des mélanges complexes de plusieurs milliers de substances polymériques biochimiquement stables (Aiken et al., 1985), qui sont omniprésentes dans tous les systèmes de surface terrestres et qui représentent une grande partie du carbone organique des sols. Les SHs montrent une grande variété dans la composition, la structure et la réactivité de leurs constituants et groupes fonctionnels (Swift, 1989; Planque et al., 2001). Il est admis depuis longtemps que les SHs ont la capacité d'interagir avec les métaux (Dobbs et al., 1989), les polluants organiques (Rebhun et al., 1996) et les surfaces des (nano)particules d'argiles et d'(oxy)hydroxydes de fer ou d'aluminium (Ochs, Cosovic and Werner Stumm, 1994; Schlautman and Morgan, 1994; Feng et al., 2005), et que la sorption d'une SH provoque son fractionnement chimique entre minéraux et solution (Meier et al., 1999; Zhou et al., 2001; Reiller et al., 2006). Il est attendu que le fractionnement des SHs lors de leur sorption influe sur les caractéristiques de surface (charge, réactivité, capacité de sorption) des minéraux, le comportement de dispersion des nanoparticules en suspension, et la capacité de la matière organique dissoute à complexer les métaux dans de nombreux systèmes géochimiques (Ochs et al., 1994; Schlautman and Morgan, 1994; Yang et al., 2013). La compréhension du fractionnement des SHs lors de leur sorption à la surface de particules minérales est donc d'un intérêt majeur dans de nombreuses problématiques environnementales, notamment concernant la mobilité / rétention des éléments traces métalliques dans les sols et les systèmes aquatiques. Elle a des implications sur l'évaluation de l'impact sanitaire du relargage de polluants dans les écosystèmes, et sur l'évaluation des risques liés aux processus de remédiation des sols pollués ou du stockage de déchets radioactifs dans des formations géologiques (Loffredo and Senesi, 2006; Bryan et al., 2012).

La description des cycles couplés de la matière organique et des polluants dans les systèmes naturels nécessite des connaissances de base sur les tendances de fractionnement des SHs lors de leur sorption sur les surfaces minérales pertinentes pour les sols et les eaux de surface, ainsi qu'une compréhension approfondie des mécanismes et des paramètres moléculaires qui gouvernent le fractionnement. D'une manière générale, plusieurs mécanismes de sorption des SHs sur les minéraux ont été proposés, incluant les interactions électrostatiques, l'échange de ligands, l'adsorption spécifique, les effets hydrophobes, la formation de liaisons hydrogènes et le pontage métal-ion (Ochs et al., 1994; Schlautman and Morgan, 1994). Dans de

nombreuses études, les SHs ont été considérées comme des matériaux « bulks » portant des fonctionnalités polaires, et des preuves ont été apportées par des techniques spectroscopiques et par modélisation que les groupes fonctionnels carboxyles des SHs sont impliqués dans la sorption macroscopique des SHs à la surface d'oxydes de fer ou d'aluminium (Fu et al., 2005; Ghosh et al., 2009) et que la contribution des groupes phénols augmente avec le pH (Filius et al., 2003; Claret et al., 2008). Au cours des deux dernières décennies, il y a également eu un intérêt croissant pour la compréhension détaillée du comportement des SHs lors de leur sorption aux interfaces minéral-solution. Notamment, de nombreuses preuves spectroscopiques ont montré qu'un fort fractionnement a lieu entre les diverses classes de composés organiques des substances humiques (e.g. Meier et al., 1999; Claret et al., 2008; Ghosh et al., 2009). Il a été rapporté que les fractions hydrophobes des AFs et/ou les molécules organiques possédant de nombreux groupements aromatiques activés par des fonctions oxygénées sont préférentiellement adsorbées –par rapport aux fractions aliphatiques– à la surface d'oxydes métalliques (Meier et al., 1999; Zhou et al., 2001; Kaiser, 2003; Claret et al., 2008). Depuis peu, le développement de la spectrométrie de masse haute résolution à transformée de Fourier (FTMS) a permis d'identifier les molécules constitutives d'un AH ou AF (Kujawinski, Freitas, et al., 2002; D'Andrilli et al., 2010) et d'aborder la question des interactions SH-oxyde métallique-solution à l'échelle moléculaire (Reiller et al., 2006; Galindo and Del Nero, 2014; Galindo and Del Nero, 2015). Les données obtenues sur la caractérisation par FTMS des SHs (Plancque et al., 2001; Stenson et al., 2002; Sutton and Sposito, 2005) soutiennent le modèle de Piccolo (Piccolo, 2001) et Plancque et al. (Plancque et al., 2001), qui décrit les SHs comme des associations supramoléculaires de petites entités organiques (ca. 500 Da pour les AFs) reliées par des liaisons faibles et qui a conduit à considérer les SHs comme des mélanges complexes de plusieurs milliers de molécules de poids moléculaires, degrés d'aromaticité ou d'acidité, et réactivités chimiques distincts. Récemment, la technique a été appliquée à l'identification des molécules sorbées (ou non-sorbées) d'un acide fulvique aquatique (Galindo and Del Nero, 2014), et d'un acide humique terrestre (Galindo and Del Nero, 2015) au cours d'expériences de sorption sur l'alumine. De remarquables corrélations ont été tirées des données FTMS entre le degré de sorption d'une molécule dans une série -CO<sub>2</sub> ou -CH<sub>2</sub> et son nombre de groupes CO<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>, montrant qu'un fractionnement a lieu entre les molécules d'une même classe de composés. Ces études ont prouvé que l'acidité moléculaire est le paramètre clé déterminant l'ordre d'affinité relative des molécules pour la surface de l'alumine dans des mélanges complexes tels que des AFs aquatiques, ce qui est cohérent avec les résultats rapportés pour des acides organiques simples

(Evanko and Dzombak, 1998), et que l'échange de ligands est le principal mécanisme de sorption. Les interactions hydrophobes jouent également un rôle important dans la sorption sur l'alumine des composés aromatiques polycycliques (PACs) faiblement oxygénés d'un AH terrestre, le degré d'hydrophobicité des molécules influant sur leur degré de sorption.

A notre connaissance, il n'existe aucune donnée FTMS rapportant l'influence de fortes proportions de composés aromatiques sur le fractionnement des SHs dans des systèmes oxyde métallique-solution. De plus, très peu d'informations sont disponibles sur le fractionnement des SHs lors de leur sorption sur les minéraux argileux, et aucune description à l'échelle moléculaire du processus n'a été rapportée jusqu'à présent. Contrairement à la sorption sur les (hydr)oxydes de fer ou d'aluminium, les fractions aliphatiques d'un AH se sont révélées être mieux sorbées à la surface d'une kaolinite et d'une montmorillonite que les fractions aromatiques (Wang and Xing, 2005; Ghosh et al., 2009). Ces résultats contrastés soulignent la nécessité d'acquérir une connaissance approfondie des caractéristiques moléculaires et des mécanismes qui régissent le fractionnement de SHs d'origines et de compositions diverses sur des surfaces minérales pertinentes pour les systèmes géochimiques.

Dans ce chapitre, nous étudierons à l'échelle moléculaire les effets i) des propriétés de surface des minéraux (argile versus oxydes métalliques) et ii) de l'origine et la composition des AFs, sur leur fractionnement de sorption sur des surfaces minérales.

Dans un premier temps, les systèmes d'étude seront composés d'un acide fulvique (PPH, extrait d'un sol sous hêtraie dans les Vosges du nord), et de kaolinite, d'alumine ou d'hématite pris comme sorbants modèles représentatifs des argiles et des oxydes métalliques (Al ou Fe) dans les sols. Des expériences de sorption en réacteur fermé et des mesures de mobilité électrophorétique réalisées sur des suspensions minérales en présence de PPH permettront d'obtenir des données sur la sorption macroscopique de PPH sur la kaolinite, l'alumine et l'hématite, sa dépendance au pH et son effet sur la charge de surface des particules. L'utilisation d'un spectromètre de masse hybride LTQ Orbitrap XL permettra ensuite la détermination de la composition élémentaire exacte des molécules de PPH présentes en solution avant et après contact avec la phase minérale, pour des expériences effectuées à pH acide à moyennement acide (pH  $\approx$  3,5 et 5,0, respectivement). Le but de cette approche moléculaire innovante est de déterminer les ordres d'affinités relatives des molécules de l'AF pour la surface d'une argile et d'un oxyde métallique, et d'explorer les relations qui existent entre les caractéristiques chimiques des molécules de PPH (telles que le nombre de groupes fonctionnels CO<sub>2</sub>, le degré d'aromaticité ou d'acidité ...) et leur degré de sorption.

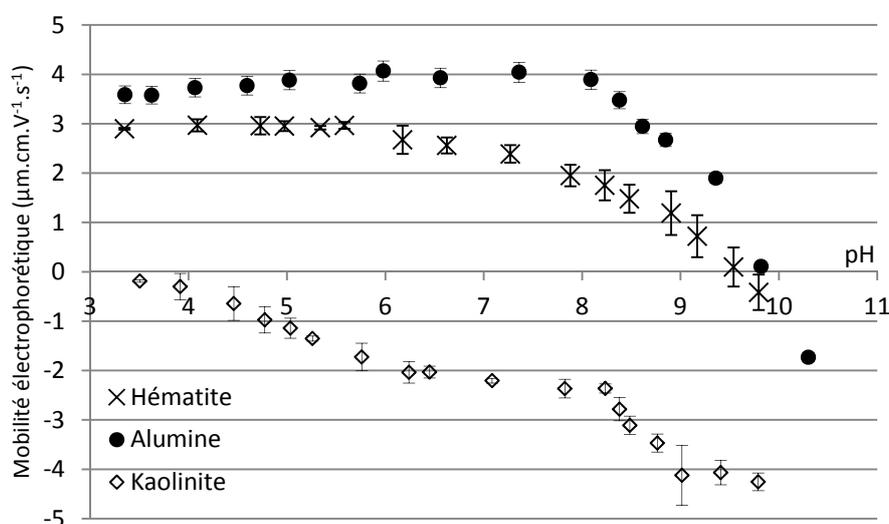
Dans un second temps, la même approche moléculaire sera suivie avec d'autres AFs (PPC, extrait d'un sol des Vosges sous conifères ; et PPFA, acide fulvique de référence issu d'une tourbe de Floride) afin de cerner si la composition et l'origine (couverts végétaux différents) des AFs d'un sol a une influence importante sur les tendances de fractionnement des AFs lors de leur sorption sur l'alumine et la kaolinite.

## II-2 Matériel et méthodes

### 1. Matériel

#### 1.1 Phases minérales

Les colloïdes d'alumine utilisés dans cette étude sont des cristallites de corindon  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (pureté chimique: 99,95%, surface spécifique:  $7,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) avec une taille de particule de 280 nm ( $w_{50\%} = 90 \text{ nm}$ , déterminée par diffusion dynamique de la lumière) obtenus chez Alfa Aesar. Les colloïdes d'hématite ont été obtenus chez US Research Nanomaterials. Le fournisseur indique une pureté chimique  $> 99,5\%$ , une taille de particules de 30 nm, et une surface spécifique comprise entre 20 et  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ . L'échantillon de kaolinite est un produit standard KGA-1b fourni par la Clay Minerals Society. Cet échantillon a été caractérisé par Pruett et Webb (Pruett and Webb, 1993), qui ont reporté une surface spécifique de  $11,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et la distribution de particules suivante :  $57,8\% < 2 \mu\text{m}$  et  $32,0\% < 0,5 \mu\text{m}$ .



**Figure II-1:** Mobilités électrophorétiques de colloïdes d'hématite, d'alumine et de kaolinite en suspension ( $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) dans une solution aqueuse en fonction du pH.

La mobilité électrophorétique (ME) des colloïdes d'alumine et de kaolinite a été déterminée par électrophorèse laser Doppler à l'aide d'un zétamètre Malvern NanoZs. Les points isoélectriques (PIE) de l'hématite, de l'alumine et de la kaolinite ont été déterminés par titrage de suspensions d'alumine et de kaolinite à des rapports solide-sur-solution de  $2,5 \text{ g.L}^{-1}$  par

NaOH 0,01M (figure II-1). Les PIEs ainsi obtenus pour l'hématite, l'alumine et la kaolinite sont respectivement égaux à 9,8, 9,6, et inférieur à 3,5.

## 1.2 Acides fulviques

### 1.2.1 Extraction

Les acides fulviques nommés PPH et PPC ont été extraits d'échantillons de sols développés sur grès et sous couverts de hêtraie et de conifères, respectivement, prélevés près de La Petite-Pierre (Bas-Rhin, France). Les extractions ont été réalisées sur les échantillons préalablement séchés (à température ambiante) et tamisés à 1mm, en suivant le protocole schématisé en annexe II. Ce protocole, adapté de la norme NF EN ISO 12782-4 :2012 pour l'extraction des substances humiques des échantillons de sol et de Swift (Swift, 1996), permet d'isoler les acides humiques et fulviques en se basant sur leur solubilité en milieu aqueux :

- L'humine est insoluble quel que soit le pH,
- Les Acides Humiques (AH) précipitent à  $\text{pH} < 2$ ,
- Les Acides Fulviques (AF) sont solubles quel que soit le pH.

Ainsi, les acides humiques sont précipités à pH 1, et les acides fulviques sont extraits par adsorption sur une résine Supélite DAX-8 (résine ester acrylique non-ionique et faiblement polaire). Cette méthode fait office de référence pour l'extraction des substances humiques d'échantillons de sols, et est notamment suivie par l'International Humic Substance Society (IHSS, St. Paul, MN, USA). Elle présente l'avantage de produire des échantillons à faible teneurs en cendres (Thurman and Malcolm, 1981; Aiken et al., 1985) avec des rendements de l'ordre de 40 à 60% (Thurman, 1985). Toutefois, en raison des propriétés chimiques de la résine, les acides fulviques extraits ne contiennent que des acides organiques hydrophobes. En vue de leur analyse par spectrométrie de masse, les solutions natives d'acides fulviques obtenues ont subi une étape de dessalage sur résine échangeuse d'ions AG50W-X8 (Bio Rad, 200-400 mesh, saturée  $\text{H}^+$ ).

La résine Supelite DAX-8 a été obtenue auprès de Sigma-Aldrich, purifiée sur Soxhlet séquentiellement pendant 24 heures à l'acétonitrile puis au méthanol afin d'éliminer les impuretés organiques, et stockée dans du méthanol jusqu'à son utilisation. Toutes les solutions ont été préparées en utilisant des produits chimiques de qualité « réactif » et de l'eau ultra-

pure (pureté > 18 M $\Omega$ .cm), et l'ensemble des solutions mères de PPH et PPC ont été préparées et conservées au frais dans l'obscurité jusqu'à utilisation.

L'échantillon d'acide fulvique Pahokee Peat (PPFA) a été acheté directement auprès de l'IHSS (Référence: 2S103F). Cet acide fulvique standard a été isolé par le fournisseur à partir d'une tourbe du parc naturel des Everglades (Floride du sud) en suivant le protocole proposé par Swift (1996).

### **1.2.2 Caractérisation par RMN $^1\text{H}$**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des acides fulviques PPH, PPC et PPFA (cf. Annexe III) ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance II équipé d'une cryo-sonde  $^1\text{H}$  5mm et opérant à 500 MHz. Les échantillons solides (100 mg) ont été dissous dans 2,5 mL de D<sub>2</sub>O et 0,5 mL de NaOD dans des tubes RMN de 5 mm de diamètre. Pour chaque spectre, 16 scans ont été enregistrés sur une fenêtre spectrale de 16 ppm et avec un angle d'impulsion de 30°, une durée d'acquisition de 2,5 s / scan et un délai de 10 s entre chaque scan. Tous les signaux de précession libre (FID) ont été transformés en appliquant une fonction d'apodisation exponentielle (1 Hz) et sans zéro-filling. Le pic correspondant au proton résiduel de D<sub>2</sub>O (4,78 ppm) est utilisé comme référence pour les déplacements chimiques.

### **1.2.3 Détermination des teneurs en groupes fonctionnels acides**

La détermination des teneurs des acides fulviques PPH, PPC et PPFA en groupes fonctionnels carboxyles et phénols a été réalisée par titrage acido-basique direct à l'aide d'un titrateur Mettler Toledo Titration Excellence T70, et selon le protocole détaillé par Ritchie and Perdue (2003). Pour chaque échantillon, 15mL d'une solution d'AF à 150 mgC.L<sup>-1</sup> dans 0.1M NaCl ont été titrés de pH 3,5 à pH 10,5 environ en 30 à 45 min. La solution titrante de NaOH 0,1M décarbonatée a été ajoutée sous agitation continue et à température ambiante par incréments de 7,0  $\pm$  0,1  $\mu\text{L}$ . Après chaque ajout, le volume de titrant ajouté ainsi que le pH stabilisé (dérive < 0,1 mV pendant 7s minimum) ont été mesurés. Les valeurs de pH mesurées ont été considérées comme étant directement représentatives de l'activité de l'ion hydrogène en solution. Trois répétitions du titrage ont été réalisées pour chaque échantillon.

Les données expérimentales ont été traitées selon la procédure décrite par Ritchie and Perdue (2003), dans laquelle les coefficients d'activité ( $\gamma_H$  et  $\gamma_{OH}$ ), les concentrations molaires en  $H^+$  et  $OH^-$ , et la force ionique sont itérativement calculés à chaque pH lors du titrage. Les données issues des titrages ont ensuite été représentées par la densité de charge ( $Q_{tot}$ , définie comme la charge organique totale en solution normalisée par la concentration en carbone organique dissous) en fonction du pH (cf. figure II-4), et modélisées à l'aide du modèle Henderson-Hasselbalch modifié. L'équation de Henderson-Hasselbalch modifiée décrit deux types de sites de coordination des protons (carboxyles et phénols), où  $Q_1$  et  $Q_2$  sont les concentrations respectives en groupes carboxyles et phénols (meq/gC),  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes moyennes de protonation, et  $n_1$  et  $n_2$  sont les paramètres décrivant la largeur des distributions des valeurs de  $\log K$  des sites carboxyles et phénols :

$$Q_{tot} = \left( \frac{Q_1}{1 + (K_1[H^+])^{1/n_1}} \right) + \left( \frac{Q_2}{1 + (K_2[H^+])^{1/n_2}} \right)$$

Les meilleures valeurs des paramètres d'ajustement ont été obtenues pour chaque échantillon par régression non-linéaire pour minimiser la somme pondérée des carrés des résidus, pour laquelle le facteur de pondération est la réciproque de la valeur expérimentale de  $Q_{tot}$ .

Les teneurs en groupes fonctionnels acides ont également été estimées directement à partir des données issues des titrages, en considérant que tous les groupes carboxyles (et aucun groupe phénol) sont titrés à pH 8, et que la moitié des groupes phénols est titrée entre pH 8 et pH 10 (Bowles et al., 1989). Les concentrations en groupes carboxyles et phénols ( $Q'_1$  et  $Q'_2$ ) ont ainsi été définies comme respectivement égales à la valeur de  $Q_{tot}$  à pH 8, et à deux fois l'augmentation de  $Q_{tot}$  entre pH 8 et pH 10.

## 2. Protocole expérimental des expériences de sorption

Des expériences de sorption des AFs sur la kaolinite, l'alumine et l'hématite ont été menées en réacteur fermé à pH acide à 298K, pour l'analyse des surnageants par ESI(-)-FTMS et l'étude du fractionnement des AFs lors de la sorption. Afin de déterminer les effets des propriétés de surface des minéraux et du pH sur le fractionnement, des expériences de sorption de l'acide fulvique PPH ont été menées à  $pH\ 3,8 \pm 0,1$  sur la kaolinite, l'alumine et l'hématite, et à  $pH\ 4,9 \pm 0,1$  sur l'alumine et sur la kaolinite. L'effet de la nature de l'acide fulvique a été étudié

en réalisant des expériences complémentaires de sorption (i) de PPH et PPFA sur l'alumine à pH  $4,9 \pm 0,1$  et (ii) de PPH et PPC sur la kaolinite à pH  $3,5 \pm 0,2$ .

Des suspensions de kaolinite, d'alumine et d'hématite ont été préparées dans des tubes individuels en PEHD avec des rapports solide/solution de  $15 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $25 \text{ g.L}^{-1}$  et  $3,75 \text{ g.L}^{-1}$ , respectivement. Ces valeurs de rapports solide/solution ont été choisies de telle sorte que les surfaces de kaolinite, d'alumine et d'hématite utilisées dans les expériences soient sensiblement identiques ( $170 \pm 20 \text{ m}^2.\text{L}^{-1}$ ). Les concentrations en acides fulviques ajoutées dans les tubes ont été ajustées de sorte que les valeurs des rapports AF/minéral ( $r$ ) de toutes les expériences soient relativement proches ( $r = 0,6 \pm 0,1 \text{ mgC.m}^{-2}$ ). Aucune tentative n'a été faite pour fixer la force ionique des solutions expérimentales initiales, des tests préalables ayant montré que la présence de sels de fond modifie considérablement le signal ESI-MS. Après agitation des tubes pendant 24 heures à 298K, les valeurs finales de pH des suspensions ont été mesurées. Les suspensions ont ensuite été centrifugées à 8000 rpm pendant 2,5 heures afin de séparer les colloïdes de la solution, et les surnageants ont été recueillis. Des aliquotes ont été isolées pour les mesures de carbone organique dissous (COD), et pour la détermination de la teneur en aluminium dissous par ICP-MS. Les solutions de surnageants restantes ont été ajustées à une même valeur de pH de  $3,5 \pm 0,1$  (en utilisant une solution de HCl 0,01 M) avant l'analyse ESI-MS. Cet ajustement du pH pour l'analyse permet une comparaison directe de l'ensemble des données obtenues pour les différentes expériences (le pH pouvant affecter fortement l'ionisation des composés lors de l'analyse ESI-MS). Une exception a toutefois été faite pour le surnageant de l'expérience de sorption PPH-kaolinite à pH 5,0, car les spectres ESI-MS obtenus pour l'aliquote de surnageant acidifiée se sont révélés être de mauvaise qualité. Cette solution a donc été analysée telle quelle. Il est à noter que les données ESI-MS obtenus à partir d'une analyse à un pH de 5,0 ne peuvent être directement comparées à celles obtenues par analyse à un pH de 3,5.

Des séries complémentaires d'expériences ont été réalisées dans le but de réaliser des mesures électrocinétiques et d'étudier la sorption macroscopique des AFs en fonction du pH. La même procédure que celle décrite ci-dessus a été suivie, à la différence près qu'une aliquote de l'échantillon a été prise avant centrifugation pour mesurer la mobilité électrophorétique (ME) des particules. Les isothermes de sorption et les valeurs de ME ont été déterminées pour les systèmes alumine-PPH ou PPFA et hématite-PPH dans la gamme de pH 3-7 ( $r = 1,1 - 1,4 \text{ mgC/m}^2$ ). Pour le système kaolinite-PPH ou PPC, les effets du pH et du rapport  $r$  sur le

pourcentage de sorption de l'AF et la ME des particules ont été étudiées ( $r = 4,8 - 5,9$  mgC/m<sup>2</sup>).

### **3. Instrumentation ESI-FTMS et analyse des données**

#### **3.1 Instrumentation et paramètres d'acquisition**

Un spectromètre de masse hybride Thermo Scientific LTQ Orbitrap couplé à une source ESI a été utilisé pour l'analyse en mode d'ionisation négatif des solutions natives d'AF et des surnageants. L'ionisation en mode négatif semble être la plus appropriée pour l'analyse des composés anioniques tels que les acides fulviques, qui sont déjà en partie pré-ionisés en solution. Les échantillons ont été infusés directement dans la source ESI à un potentiel 3,5 kV avec un débit de 10  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'azote est utilisé comme gaz vecteur. 100 acquisitions (2s par acquisition) ont été réalisées pour chaque analyse. La calibration a été réalisée par étalonnage externe en mode d'ionisation négatif sur la gamme 50-2000 m/z, pour une précision de masse supérieure à 3 ppm. Les paramètres instrumentaux (température et tension du capillaire, tension de cône) ont été optimisés individuellement pour une transmission optimale des ions de rapports m/z élevés. L'ajustement des paramètres instrumentaux n'a pas affecté les caractéristiques importantes des spectres, telles que l'état de charge ou la distribution des ions. Le capillaire de la source a finalement été maintenu à -50 V et 275 °C, et une tension de cône -240 V a été appliquée.

Tous les spectres ESI(-)-FTMS ont été enregistrés séparément sur les gammes de 120 à 400 m/z et de 400 à 798 m/z afin d'améliorer la précision de masse pour les ions de faibles rapports m/z ainsi que le rapport signal sur bruit (S/B) pour les ions de m/z élevés.

#### **3.2 Détermination des formules élémentaires**

Des formules élémentaires ont été attribuées aux pics détectés avec un rapport signal-sur-bruit (S/B) > 4 sur les spectres de masse en utilisant le logiciel Xcalibur. Toutes les formules possibles attribuables à une valeur impaire de m/z donnée ont été calculées en considérant des atomes de <sup>12</sup>C, <sup>1</sup>H et <sup>16</sup>O (avec des limites supérieures pour le nombre d'atomes respectivement égales à 200, 600 et 50), et en rejetant toutes les formules dont les masses théoriques différaient de plus de 3 ppm de la masse mesurée. Pour les valeurs paires de m/z (masses impaires), les pics correspondant aux espèces possédant un isotope <sup>13</sup>C ont été rejetés.

En raison de la faible teneur en azote des échantillons ( $< 0.1\%$  pour PPH et PPC, et  $2,34\%$  pour PPFA), il a été considéré que les espèces restantes contenaient au plus un atome de  $^{14}\text{N}$ , en plus des atomes de  $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  et  $^{16}\text{O}$ .

### 3.3 Diagrammes de Van Krevelen

Le diagramme de Van Krevelen (VK) représente le rapport H/C en fonction du rapport O/C d'une molécule, et constitue un outil efficace pour la représentation des données complexes issues de l'analyse des SHs par spectrométrie de masse haute résolution (Kim et al., 2003). Sur les diagrammes de VK présentés dans cette étude, les composés identifiés ont été classés en trois catégories sur la base de leur indice d'aromaticité (I.A.), tel que proposé par Koch et Dittmar (Koch and Dittmar, 2006). Nous ferons ainsi la distinction entre les composés ayant une structure aromatique polycyclique (PACs, ayant  $0,67 < \text{I.A.}$ ), une structure aromatique non condensée (NCAs, ayant  $0,5 < \text{I.A.} < 0,67$ ), ou un caractère aliphatique ( $\text{I.A.} < 0,5$ ).

### 3.4 Définition de I et interprétation

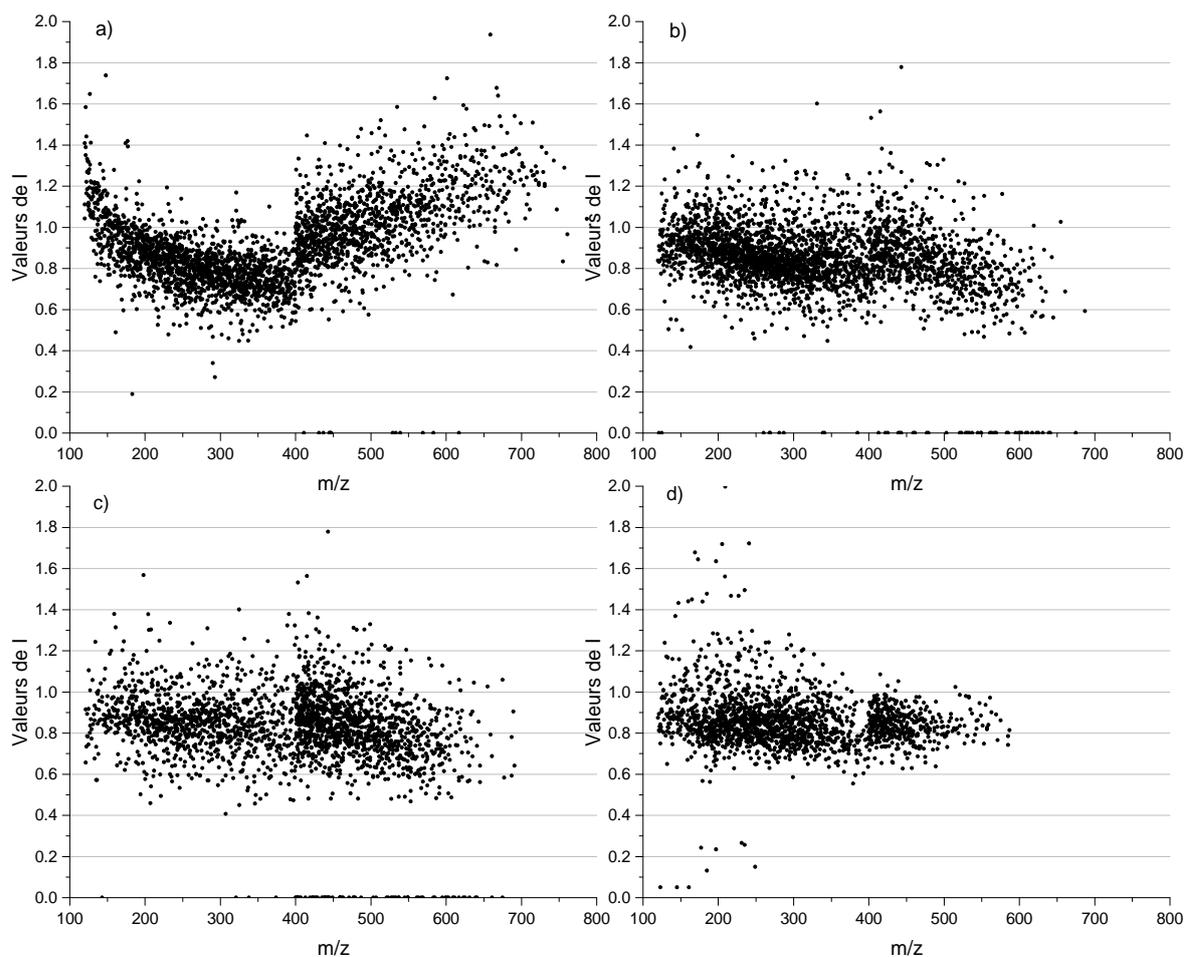
Afin d'étudier les mécanismes qui régissent le fractionnement de sorption des AFs, nous avons utilisé le paramètre I défini par Galindo et Del Nero (Galindo and Del Nero, 2014). La valeur de I pour un ion donné est définie comme le rapport entre l'intensité normalisée de l'ion dans le surnageant (après sorption) sur l'intensité normalisée de l'ion dans la solution initiale (avant sorption), la normalisation étant réalisée par rapport à la somme des intensités des ions (courant d'ion total, TIC) dans la solution considérée. Les tendances des valeurs de I pour les composés d'un AF fournissent des informations sur les tendances qui existent pour les ordres d'affinités relatives des composés pour une surface minérale : plus la valeur de I d'un ion est faible, plus son affinité relative (par rapport à celles des autres ions détectés) pour la surface du minéral est forte. Les ions avec  $I = 0$  sont totalement sorbés à la surface des minéraux, et les ions avec  $I \neq 0$  sont distribués entre la surface et la solution.

Il est bien connu que l'intensité d'un ion sur un spectre de masse dépend non seulement de sa concentration, mais aussi de son efficacité d'ionisation et de la matrice de l'échantillon, à savoir le nombre et la structure des autres ions présents dans l'échantillon. Une simple dilution de la solution initiale d'AF peut donc avoir un effet sur les intensités relatives des pics des ions dans la solution. Puisque la concentration globale en AF est plus faible dans les

surageants recueillis à la fin des expériences de sorption que dans les solutions natives (en raison de la sorption d'une partie de l'AF à la surface des minéraux), il est nécessaire de déterminer l'effet d'une telle diminution de la concentration sur les valeurs de I des ions des AFs, afin de le différencier de l'effet sur I du processus de fractionnement lui-même. Pour cela, nous avons comparé les spectres ESI-FTMS enregistrés pour des solutions initiales d'AFs, à ceux obtenus pour les solutions natives d'AFs diluées d'un facteur correspondant à la diminution globale du carbone organique dissous mesurée lors des expériences de sorption. Les valeurs de I qui résultent uniquement d'une dilution des échantillons ont ainsi pu être calculées pour les ions des AFs.

Les spectres ESI-FTMS enregistrés pour les solutions initiales de PPH (à pH 3,8 et à pH 4,9) et de PPC (à pH 3,4) ont été comparés à ceux obtenus pour ces mêmes solutions diluées par un facteur 2 (figures II-2a, II-2b et II-2c, respectivement). De la même façon, les spectres ESI-FTMS enregistrés pour la solution initiale de PPFA à pH 5,0, ont été comparés à ceux obtenus pour ces mêmes solutions diluées par un facteur 3 (figure II-2d).

Pour les trois échantillons d'AF, les ions ont globalement des valeurs de I égales à  $0,85 \pm 0,15$  uniquement en raison de l'effet de dilution (sauf pour PPH dans la gamme 400-798 m/z à pH 3,8 où les valeurs de I sont égales à  $1,05 \pm 0,15$ ). En prenant en compte ces résultats pour l'interprétation des valeurs de I des ions lors des expériences de sorption, il peut être considéré qu'une valeur de I inférieure à 0,7 (ou 0,9 pour PPH dans la gamme 400-798 m/z à pH 3,8) indique une bonne sorption d'un ion sur la surface minérale, tandis que les ions montrant des valeurs comprises entre 0,7 et 1 (ou 0,9 et 1,2 pour PPH dans la gamme 400-798 m/z à pH 3,8) sont peu ou pas sorbés, et les ions montrant des valeurs supérieures à 1 (ou 1,2) ne sont pas du tout sorbés lors de l'expérience.



**Figure II-2:** Valeurs de I obtenues pour les ions a) de PPH après dilution de la solution native par un facteur 2 à pH = 3,8, b) de PPH après dilution de la solution native par un facteur 2 à pH = 4,9, c) de PPC après dilution de la solution native par un facteur 2 à pH = 3,4 et d) de PPFA après dilution de la solution native par un facteur 3 à pH 5,0.

## II-3 Résultats

### 1. Caractérisation macroscopique des échantillons d'acides fulviques

#### 1.1 Composition élémentaire

Les compositions élémentaires de PPH, PPC et PPFA sont reportées dans le tableau II-1. Les analyses élémentaires des acides fulviques PPH et PPC ont été réalisées par le Service d'Analyse du CNRS (Villeurbanne), avec une précision de  $\pm 0,3\%$  sur les mesures. La composition élémentaire du PPFA a été déterminée par Huffman Laboratories, Wheat Ridge, CO, USA.

	C	H	O	N	S	P
Composition élémentaire de PPH en % (w/w)	60.0	3.9	35.6	<0.1	<0.2	<0.2
Composition élémentaire de PPC en % (w/w)	57.8	4.0	38.2	<0.1	<0.2	<0.2
Composition élémentaire du PPFA en % (w/w)	51.31	3.53	43.32	2.34	0.76	<0.01

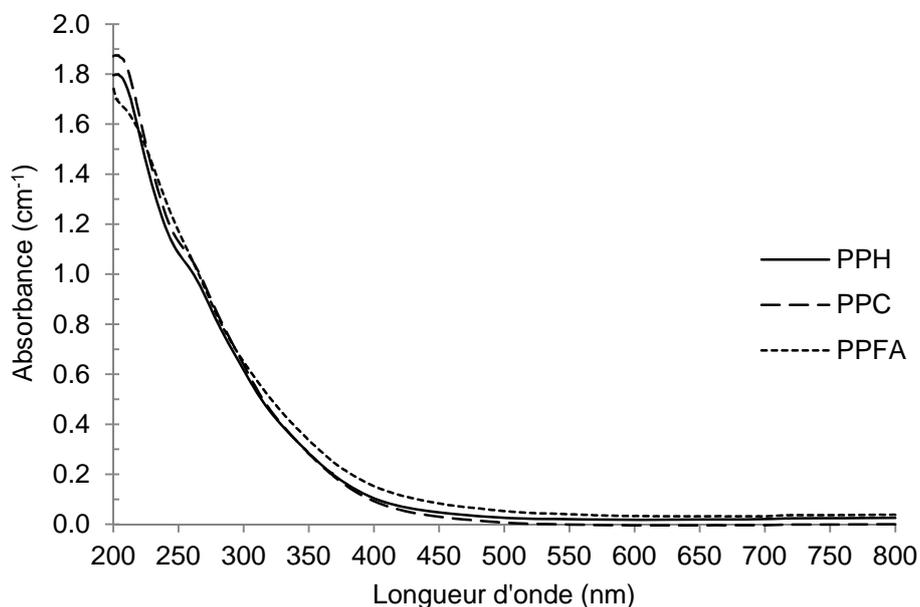
**Tableau II-1:** Compositions élémentaires des acides fulviques PPH, PPC et PPFA.

#### 1.2 Caractérisation par spectroscopie UV-vis

Les spectres d'absorbance UV-visible des solutions natives (100 mgC.L<sup>-1</sup>) d'acides fulviques PPH, PPC et PPFA à pH 3,5 sont rapportés en figure II-3. Les spectres sont monotones et décroissants lorsque la longueur d'onde augmente. Les fortes absorbances observées aux longueurs d'ondes inférieures à 400nm montrent l'existence de nombreuses structures aromatiques. Toutefois, en raison de la complexité des échantillons, aucun chromophore particulier ne peut être mis en évidence.

L'absorbance à 254nm étant représentative des chromophores aromatiques, de nombreuses études ont utilisé le rapport des absorbances à 254nm et à 204nm ( $A_{254/204}$ ) comme un indice fiable de l'aromaticité globale des échantillons de substances humiques (Her et al., 2004; Valencia et al., 2013; Al-Juboori et al., 2016). Les valeurs de  $A_{254/204}$  obtenues lors de l'analyse des solutions natives de PPH, PPC et PPFA sont respectivement égales à 0,58, 0,60

et 0,66. Ces résultats mettent en évidence une différence d'aromaticité globale dans les trois échantillons d'AF, l'aromaticité augmentant selon la séquence : PPH < PPC < PPFA.



**Figure II-3:** Spectres UV-vis de solutions natives d'acides fulviques PPH, PPC et PPFA à 100mgC.L<sup>-1</sup>.

### 1.3 Caractérisation par RMN <sup>1</sup>H

Les spectres RMN <sup>1</sup>H des acides fulviques PPH, PPC et PPFA sont reportés en Annexe III. La complexité des échantillons d'AFs se caractérise sur les spectres par des signaux très larges et mal résolus, notamment dans le cas du PPFA. Si la faible résolution des spectres rend difficile l'attribution des différents pics observés à des structures bien établies, les spectres fournissent tout de même des informations utiles sur les échantillons.

La région de 0 à 4,5 ppm se rapporte aux protons aliphatiques. Dans cette région, trois pics (clairement résolus sur les spectres de PPH et PPC) sont observés à environ 0,9 ppm, 1,3 ppm et 1,5 ppm, qui correspondent aux résonnances des protons des groupes -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>- et =CH-, respectivement. L'intensité de ces signaux suggère que les chaînes aliphatiques sont des éléments constitutifs importants des AFs. Les protons liés à des carbones aliphatiques en α de groupes carboxyle, carbonyle ou amide résonnent à des champs plus faibles, et produisent des signaux à environ 2 ppm. Les pics entre 2,2 et 2,8 ppm correspondent à des protons liés à des carbones benzyliques. Un large signal est également observé entre 3 et 4 ppm dans les trois échantillons, et reflète l'existence d'un large ensemble de structures aliphatiques

substituées par des atomes fortement électronégatifs tels que O ou N. Enfin, la région de 6 à 8,5 ppm se rapporte aux protons des structures aromatiques ou oléfiniques conjuguées. Là encore, la largeur du signal traduit le nombre important de structures aromatiques qui composent les AFs.

Le pourcentage d'aromaticité global des échantillons peut être estimé à partir des spectres RMN  $^1\text{H}$  tel que proposé par Hatcher et al. (1980), en calculant pour chaque échantillon le rapport suivant :

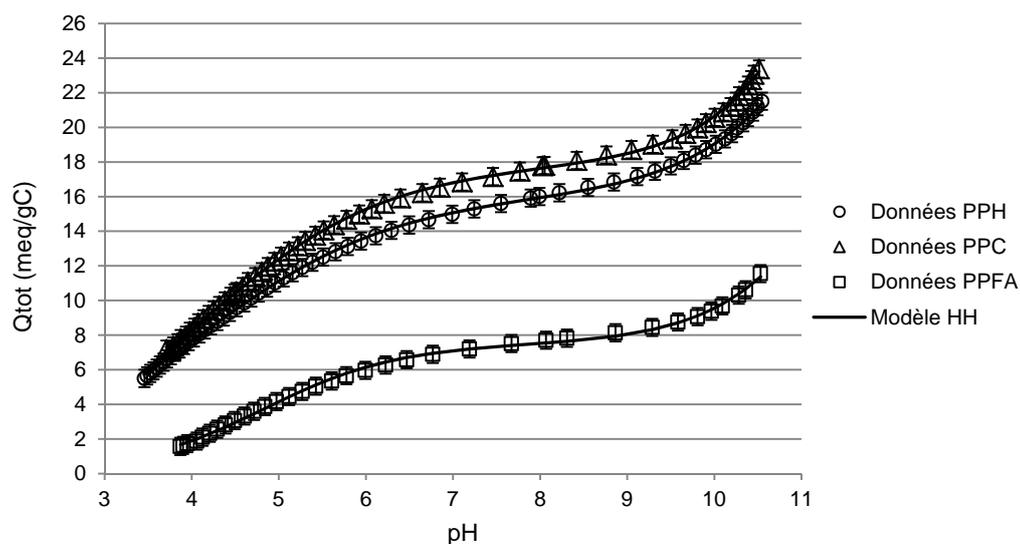
$$\% \text{ d'aromaticité} = \frac{A_{\text{aromatique}}}{A_{\text{aromatique}} + A_{\text{aliphatique}}}$$

Avec  $A_{\text{aromatique}}$  l'aire totale des pics de résonance aromatique (entre 6 et 8,5 ppm), et  $A_{\text{aliphatique}}$  l'aire totale des pics de résonance aliphatique (entre 0 et 4,5 ppm).

Les pourcentages d'aromaticité ainsi obtenus pour PPH, PPC et PPFA, et sont respectivement égaux à 15%, 17% et 21%. Ce résultat corrobore ceux obtenus par spectroscopie UV-vis, et suggère une augmentation de l'aromaticité globale des échantillons selon la séquence : PPH < PPC < PPFA.

#### 1.4 Détermination des teneurs en groupes fonctionnels acides

Les courbes de titrage des trois échantillons d'acides fulviques ainsi que les courbes de meilleur ajustement obtenues par le modèle de Henderson-Hasselblach sont reportées en figure II-4. Comme souligné par Ritchie et Perdue (2003), les courbes issues du modèle sont en bon accord avec les données expérimentales pour les trois échantillons d'AFs titrés. Il apparaît clairement sur la figure II-4 que les AFs PPH et PPC ont des densités de charges similaires et bien plus élevées que celle du PPFA sur l'ensemble de la gamme de pH. Ritchie et Perdue (2003) ont également observé d'importantes différences dans les densités de charges de différents AFs fournis par l'IHSS, qu'ils expliquent notamment par les origines différentes des échantillons, les AFs d'origines terrestres montrant des densités de charges plus importantes que les AFs d'origines aquatiques. La différence observée entre les densités de charges des échantillons de PPH et PPC d'une part, et de PPFA d'autre part pourrait ainsi refléter les origines différentes des échantillons, PPH et PPC provenant d'un sol développé sur grès et PPFA provenant d'une tourbe.



**Figure II-4:** Données issues des titrages et courbes modèles « de meilleur ajustement » pour les acides fulviques PPH, PPC et PPFA.

Les résultats des estimations basées sur les données des titrages et sur le modèle Henderson-Hasselbalch modifié sont reportés dans le tableau II-2. Les teneurs en groupes carboxyles des acides fulviques PPH et PPC sont similaires, et bien plus élevés que pour PPFA. De plus, les constantes de protonation des groupes carboxyles sont plus faibles pour PPH et PPC que pour PPFA, suggérant une plus forte acidité moyenne des groupes carboxyles pour PPH et PPC que pour PPFA. Les teneurs en groupes phénols et les constantes de protonation associées sont similaires pour les trois AFs. Les différences de teneurs en groupes carboxyles se reflètent directement sur les courbes de titrage des échantillons, ce qui montre bien que la majorité de l'acidité des échantillons est attribuable aux groupes carboxyles.

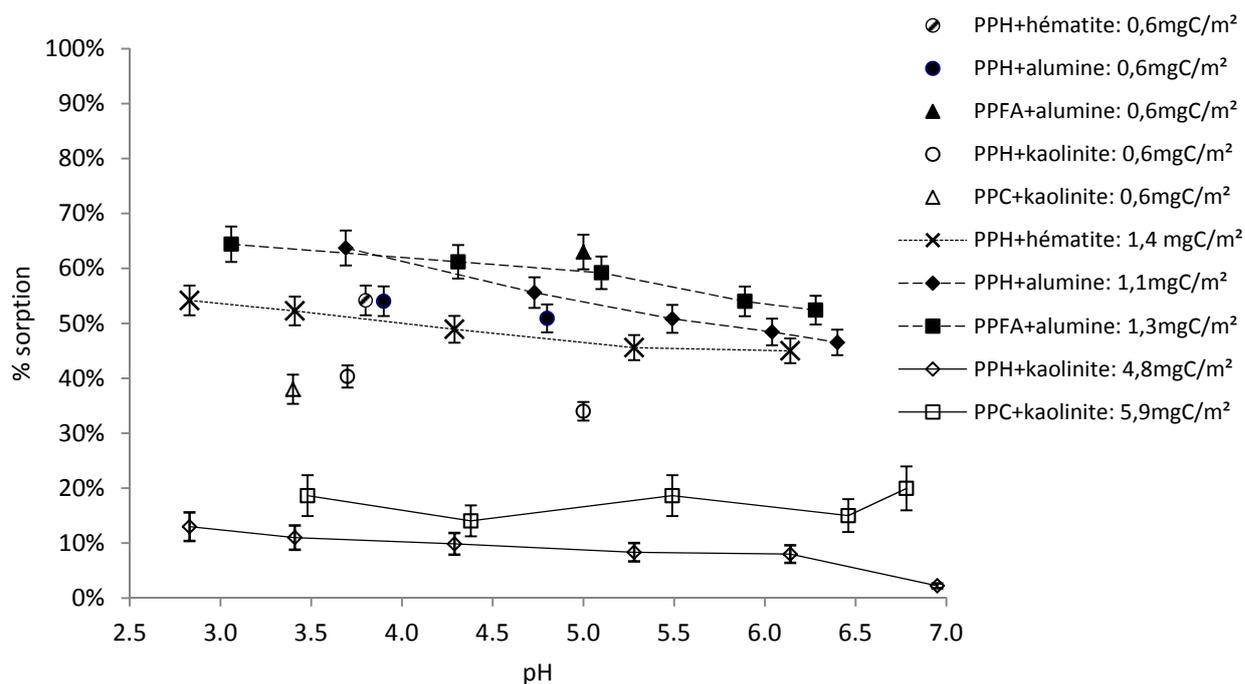
	Q' <sub>1</sub> (meq/gC)	Q' <sub>2</sub> (meq/gC)	Modèle (Henderson-Hasselbalch modifié)					
			Q <sub>1</sub> (meq/gC)	log K <sub>1</sub>	n <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub> (meq/gC)	log K <sub>2</sub>	n <sub>2</sub>
PPH	15.94 ± 0.05	6.0 ± 0.3	16.02	1.10	2.53	5.76	9.27	1.11
PPC	17.78 ± 0.05	3.4 ± 0.2	17.83	1.14	2.41	3.72	9.13	1.03
PPFA	7.70 ± 0.02	5.6 ± 0.3	7.30	1.78	1.77	6.04	8.97	1.87

**Tableau II-2:** Estimations des teneurs en groupes fonctionnels carboxyles et phénols des acides fulviques PPH, PPC et PPFA basées sur les données des titrages et sur le modèle Henderson-Hasselbalch modifié.

## 2. Description macroscopique des systèmes « acide fulvique-minéral-solution »

La figure II-5 représente le pourcentage de carbone organique des échantillons de PPH, PPC et PPFA sorbés sur l'alumine, l'hématite ou la kaolinite en fonction du pH, pour différents rapports AF/minéral ( $r$ ). Les résultats sont les suivants.

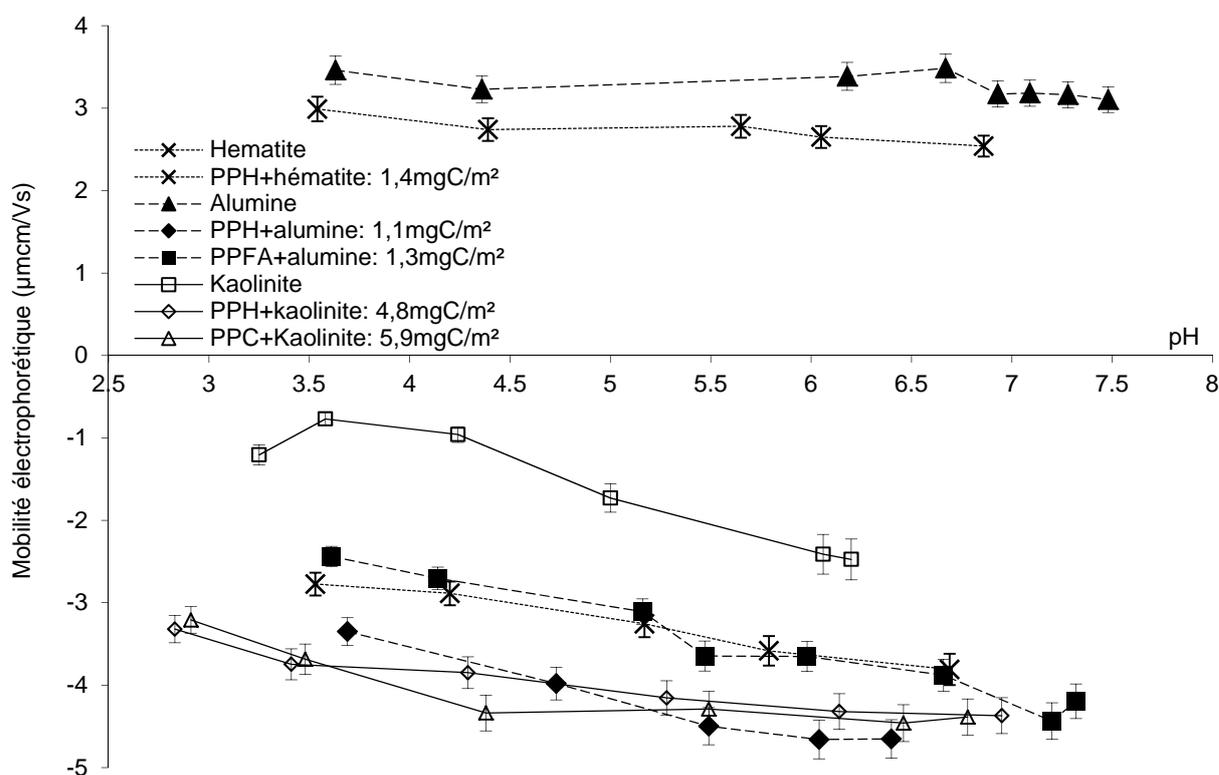
Les isothermes de sorption obtenues pour PPH et pour PPFA sur l'alumine et pour PPH sur l'hématite indiquent une légère dépendance au pH de la sorption, i.e. une légère diminution du pourcentage de sorption lorsque le pH augmente. Une telle évolution s'explique par la déprotonation des molécules des AFs ainsi que des sites aluminols / ferrinols à la surface des oxydes métalliques lorsque le pH augmente. Il a été largement rapporté que les groupes fonctionnels carboxyles des AFs ont des valeurs de pKa inférieures à 4 (e.g. Ritchie and Perdue, 2003), et les particules d'alumine et d'hématite utilisées ici possèdent des points isoélectriques (PIE) égaux à 9,6 et 9,8, respectivement (cf. section II-2-1-1). Une augmentation de la déprotonation avec le pH a donc pour effet de diminuer les interactions électrostatiques attractives entre les sites aluminols / ferrinols des surfaces minérales et les molécules des AFs, ce qui défavorise l'approche des molécules organiques vers les surfaces minérales. Ces caractéristiques pourraient avoir donné lieu aux légères diminutions des pourcentages macroscopiques de sorption observables sur la figure II-5 lorsque le pH augmente. Les résultats des mesures de ME réalisées pour les différents systèmes sont présentés sur la figure II-6. Les données révèlent une inversion du signe de la charge de surface des particules d'alumine en suspension en présence de PPH ou de PPFA, de même qu'une inversion du signe de la charge de surface de l'hématite en présence de PPH. Ce résultat montre que les interactions AF-alumine ou AF-hématite ne sont pas uniquement de nature électrostatique, mais impliquent la formation de complexes de sphère interne à la surface des oxydes métalliques. En effet, la sorption chimique est le seul processus de sorption capable d'induire une telle inversion du signe de la charge de surface des particules minérales (Fairhurst and Warwick, 1998).



**Figure II-5:** Pourcentage de sorption de PPH, PPC ou PPFA sur l'alumine, l'hématite ou la kaolinite en fonction du pH, pour différents rapports AF/minéral (r) dans les suspensions.

La figure II-5 montre que PPH a une affinité globalement plus faible pour la surface de la kaolinite que pour les surfaces de l'alumine et de l'hématite (cf. données à  $r = 0,6 \text{ mgC/m}^2$ ). Il apparaît également que les pourcentages de sorption de PPH et de PPC diminuent lorsque le rapport AF/kaolinite augmente (cf. données à  $r = 0,6$  et  $4,8 \text{ mgC/m}^2$  pour PPH, et à  $r = 0,6$  et  $5,9 \text{ mgC/m}^2$  pour PPC). Ce résultat indique que plusieurs types de sites à la surface du minéral sont impliqués dans la sorption des molécules de PPH et PPC, et/ou que plusieurs types de complexes de surface de constantes de formation très distinctes sont formés. La première hypothèse est cohérente avec les résultats de nombreuses études qui ont reporté l'existence de sites faibles (sites de faible affinité) sur les plans basaux des particules de kaolinite, et de sites forts (sites de forte affinité) sur les bords et/ou les défauts de la kaolinite (e.g. Sverjensky and Sahai, 1996). Les sites de forte affinité qui existent en quantités restreintes sur les particules de kaolinite peuvent être saturés dans nos expériences à rapports FA/minéral faibles. Les sites de forte affinité ont été décrits comme étant protonés à pH acide et neutre, tandis que la déprotonation à pH acide des sites aluminols basaux (Wieland and Stumm, 1992) est (en partie) responsable d'une charge de surface globalement négative de la kaolinite (e.g. données sur la figure II-6 en l'absence d'AF). Les mesures de ME reportées sur la figure II-6 montrent

que la sorption des molécules de PPH ou PPC confère une charge négative à la surface de la kaolinite, ce qui est compatible avec l'implication des sites de forte affinité lors de la sorption. En résumé, les propriétés de surface des minéraux ont un effet sur le comportement macroscopique de sorption des AFs à pH acide, ce qui souligne l'importance de comprendre davantage l'effet de ces propriétés de surface sur le fractionnement des AFs.



**Figure II-6:** Mobilité électrophorétique (ME) des particules d'alumine, d'hématite ou de kaolinite en fonction du pH final de suspensions minéral-solution, en l'absence d'AF ou à différents rapports AF/ minéral (r).

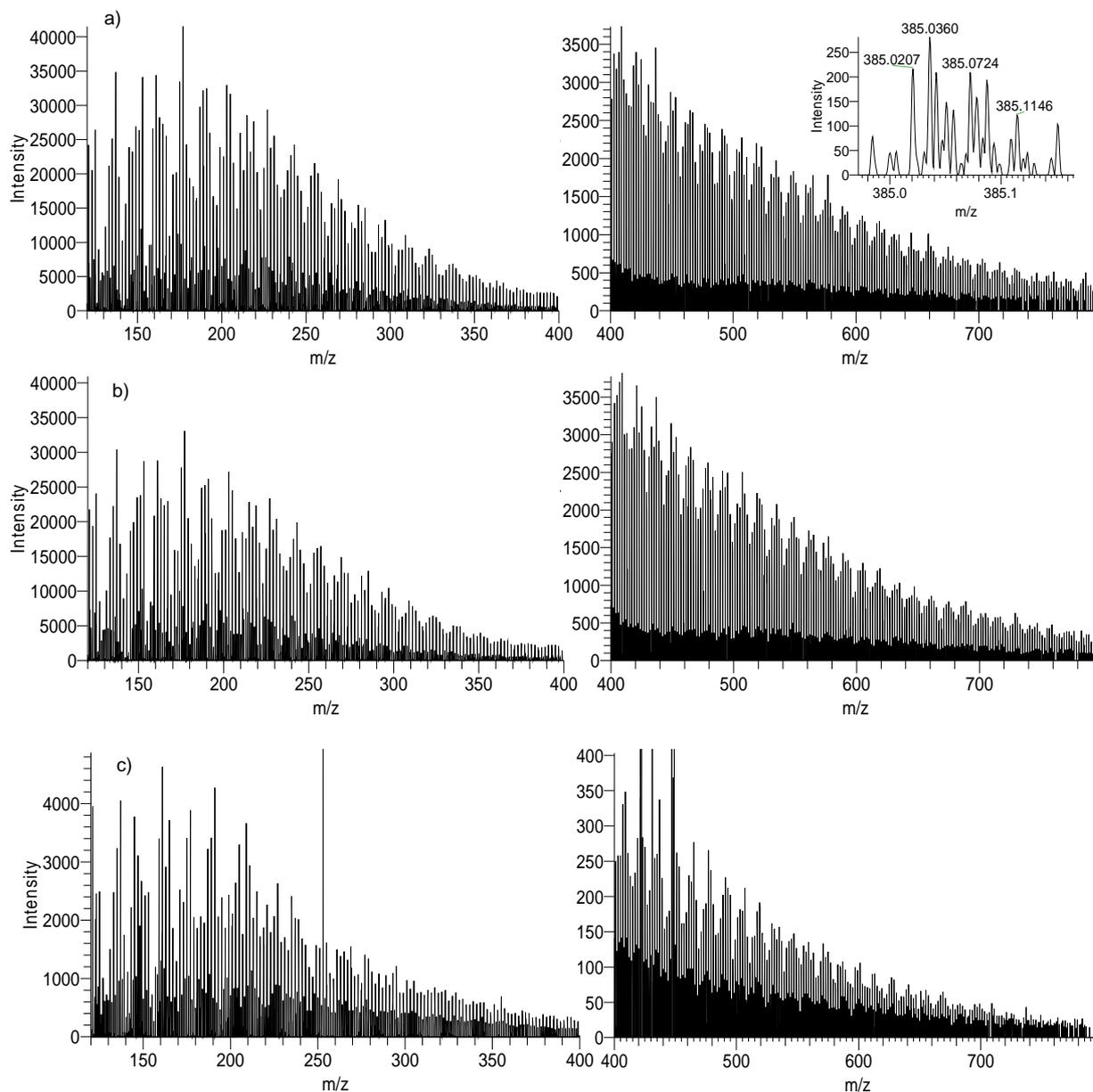
### 3. Caractérisation à l'échelle moléculaire des solutions natives d'acides fulviques

#### 3.1 Spectres ESI(-)-FTMS

Les spectres de masse enregistrés dans la gamme 120-2000 m/z pour les solutions natives de PPH, PPC et PPFA en utilisant le mode d'ionisation négatif, montrent des distributions de pics monomodales comprises entre 120 et 800 m/z (données non présentées). L'absence de pics à des valeurs de  $m/z > 800$  est globalement cohérente avec les spectres ESI-MS déjà publiés dans la littérature pour des acides fulviques, dont les composés ont des poids moléculaires ne

dépassant pas quelques kDa (Piccolo, 2001; Sutton and Sposito, 2005; Reemtsma, 2009). D'une manière générale, de nombreux auteurs ont souligné que leurs données de spectrométrie de masse soutiennent le modèle supramoléculaire de Piccolo (Piccolo, 2001) et Plancque et al. (Plancque et al., 2001), qui ont suggéré que les assemblages supramoléculaires des SHs sont dissociés lors de l'ionisation dans la sonde ESI, en particulier lorsque des tensions élevées sont appliquées aux optiques de transfert (Piccolo et al., 2010).

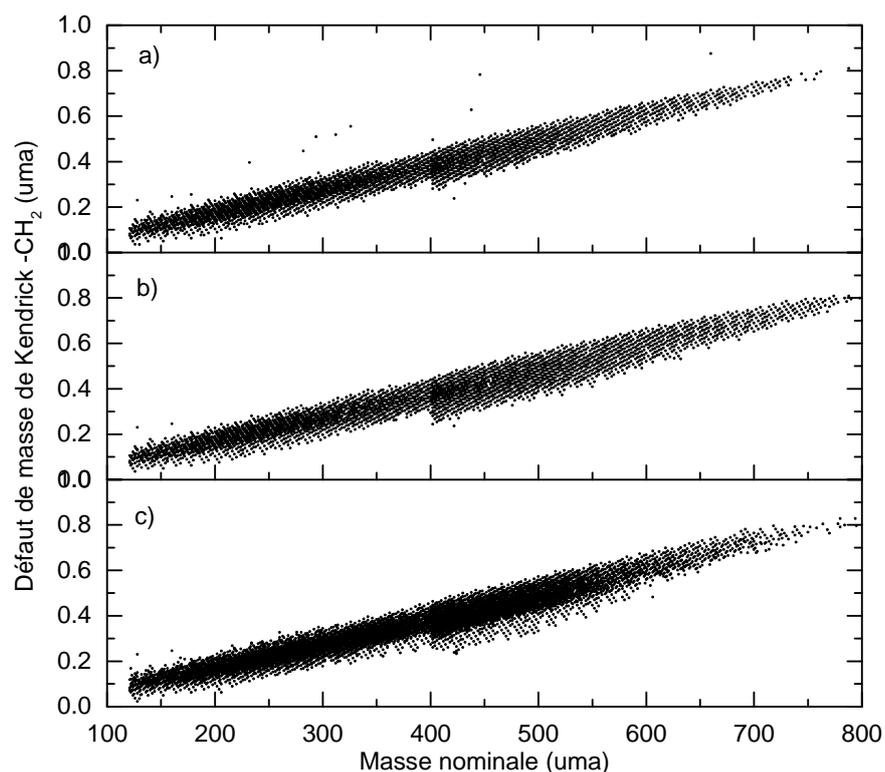
La figure II-7 montre les spectres ESI(-)-FTMS enregistrés pour les solutions natives de PPH, PPC et PPFA dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z. Les spectres montrent clairement que les AFs sont des mélanges très complexes de composés organiques, avec 8 à 14 pics résolus à chaque masse nominale (cf. insert en figure II-7b) grâce à la résolution élevée (100 000 à  $m/z = 400$ ) de l'analyseur Orbitrap. Environ 1725 et 1190 pics ont été détectés avec  $S/B > 4$  pour l'échantillon PPH dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z, respectivement. De même, respectivement 1697 et 1742 pics pour PPC, et 2960 et 1520 pics pour PPFA ont été détectés avec  $S/B > 4$  sur les gammes de m/z précitées. Les spectres montrent des pics de fortes intensités aux valeurs de m/z entières impaires, et des pics d'intensités plus faibles aux valeurs de m/z entières paires. Il a été rapporté dans la littérature que ces derniers pics correspondent soit à des isotopes  $^{13}\text{C}$  des ions de m/z impair, soit à des composés contenant un atome d'azote (Brown and Rice, 2000; Leenheer et al., 2001; Stenson et al., 2002; Kim et al., 2003). Aucun espacement égal à  $(1,0034/n) m/z$  (avec  $n \geq 2$ ) n'a été détecté entre les pics mono-isotopiques et les pics correspondant à leurs isotopes  $^{13}\text{C}$ , ce qui montre qu'aucune espèce multiplement chargée n'a été générée dans la sonde ESI lors de l'analyse des AFs.



**Figure II-7:** Spectres ESI(-)-FTMS dans les gammes 120-400 m/z et 400-798m/z des solutions natives de PPH (a), PPC (b) et PPFA (c).

Les spectres de masse de PPH, PPC et PPFA montrent une unité de répétition de 14,0156 uma due à l'existence de séries homologues de molécules qui ne diffèrent que par leur nombre de groupes  $-CH_2$  (Stenson et al., 2003; Reemtsma et al., 2008; Hertkorn et al., 2008), comme souvent rapporté pour les spectres de SHs analysées par spectrométrie de masse FT-ICR (Stenson et al., 2002; Stenson et al., 2003; Reemtsma et al., 2008; Hertkorn et al., 2008). Les séries homologues  $-CH_2$  identifiés par analyse du défaut de masse de Kendrick dans les trois échantillons d'AFs (cf. figure II-8) contiennent jusqu'à 14 molécules, ce qui montre que le groupe  $-CH_2$  est élément constitutif important des AFs tel que suggéré par les analyses RMN

$^1\text{H}$  des AFs (cf. partie II-1-1-3). De nombreuses séries homologues ont été identifiées, soulignant le grand nombre de structures de base différentes des AFs. Ce résultat a déjà été rapporté pour des échantillons de MON analysés par spectrométrie de masse FT-ICR, et il n'est pas surprenant étant donné le nombre de processus impliqués dans la formation de la MON et la complexité des échantillons associés (Kujawinski, Hatcher, et al., 2002).



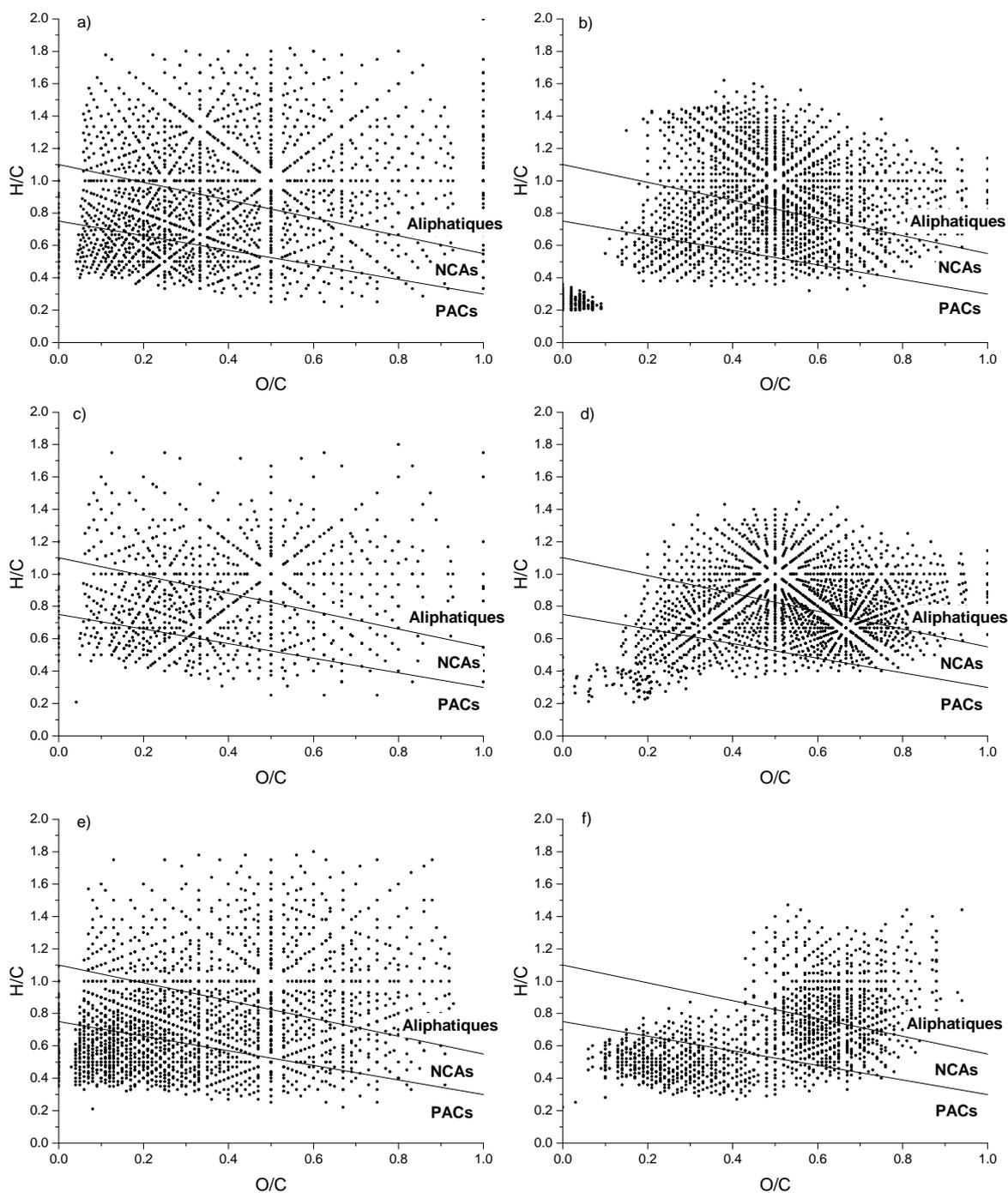
**Figure II-8:** Diagrammes de Kendrick des échantillons d'acides fulviques PPH (a), PPC (b) et PPFA (c).

### 3.2 Détermination des formules chimiques et nature des composés identifiés

Grâce à la haute résolution et la bonne précision de masse de l'analyseur Orbitrap, des formules chimiques ont été attribuées à 74% et 98% des composés de PPH, à 54% et 98% des composés de PPC, et à 72% et 94% des composés de PPFA détectés avec  $S/B > 4$  dans les gammes de masses 120-400 m/z et 400-798 m/z, respectivement.

Les figures II-9a et II-9b sont les diagrammes de VK montrant la composition chimique des composés identifiés à partir des spectres ESI(-)-MS de la solution native de PPH enregistrés dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z, respectivement. Les figures II-9c et II-9d se

réfèrent aux composés identifiés dans la solution native de PPC, et les figures II-9e et II-9f se réfèrent aux composés identifiés dans la solution native de PPFA.



**Figure II-9:** Diagrammes de VK représentant les formules élémentaires attribuées aux pics ESI(-)-FTMS dans les solutions natives de PPH (a,b), PPC (c,d) et PPFA (e,f) dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z, respectivement.

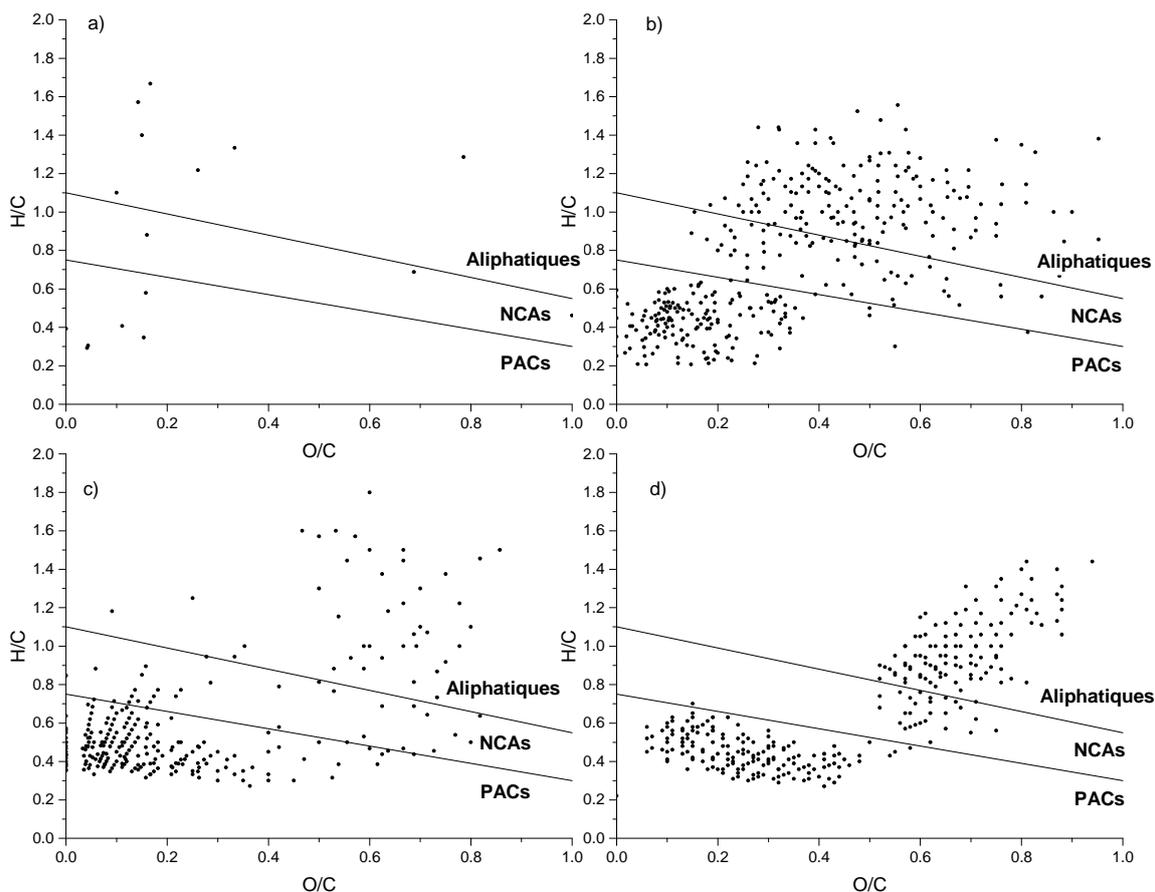
D'une manière générale, les composés identifiés dans la gamme 120-400 m/z (figures II-9a, II-9c et II-9e pour PPH, PPC et PPFA, respectivement) sont distribués sur une grande partie des diagrammes de VK et appartiennent à toutes les catégories de composés, à savoir les PACs, NCAs et aliphatiques, avec pour l'échantillon de PPFA une plus forte densité de points dans la partie inférieure gauche du diagramme (en particulier pour les PACs ayant  $O/C < 0,1$ ). De tels diagrammes de VK contrastent avec la plupart de ceux rapportés dans la littérature pour les SHs de sols (Rice and MacCarthy, 1991; D'Andrilli et al., 2015), qui représentent des composés répartis dans des zones plus restreintes de O/C.

En revanche, les molécules identifiées pour les trois AFs dans la gamme 400-798 m/z (figures II-9b, II-9d et II-9f pour PPH, PPC et PPFA, respectivement) sont distribuées dans des zones plus limitées des diagrammes de VK, qui excluent les rapports O/C les plus faibles pour chaque catégorie de composés. En particulier, les molécules identifiées pour PPFA sur cette gamme de masses appartiennent à deux ensembles de composés d'identités chimiques spécifiques. L'un des ensembles est constitué de composés fortement oxygénés ( $0,5 < O/C < 0,8$ ), qui sont principalement des NCAs ou des aliphatiques de H/C inférieur à 1,2. La majorité des molécules du PPFA avec  $m/z > 550$  appartient à cet ensemble de composés oxygénés. L'autre ensemble est constitué de PACs faiblement oxygénés avec  $0,1 < O/C < 0,35$  (et de quelques NCAs avec  $H/C \leq 0,8$ ).

Un résultat remarquable est l'existence de molécules spécifiques à l'échantillon PPC, i.e. de molécules dont les pics n'ont pas été détectés lors des analyses des solutions natives de PPH et PPFA, même pour  $S/B < 4$  (figures II-10a et II-10b). Environ 400 composés ont ainsi été identifiés spécifiquement dans PPC, dont la quasi-totalité à des  $m/z > 400$ . Ces composés appartiennent à deux groupes distincts correspondant aux PACs ayant des rapports  $H/C < 0,6$  et des rapports  $O/C < 0,3$ , et aux composés aliphatiques avec des rapports H/C et O/C intermédiaires ( $0,8 < H/C < 1,3$  et  $0,25 < O/C < 0,75$ ). De même, environ 600 molécules spécifiques à PPFA (i.e. des molécules non détectées dans PPH et PPC, même pour  $S/B < 4$ ) ont été détectées (figures II-10c et II-10d). Ces molécules spécifiques appartiennent aux deux ensembles de composés d'identités chimiques spécifiques dans lesquelles sont regroupés la plupart des composés identifiés à  $m/z > 400$  dans PPFA (figure II-9f). Moins de 20 composés ont été identifiés spécifiquement dans PPH, et ces composés sont répartis sur l'ensemble du diagramme de VK.

Les résultats de ces comparaisons soulignent les différences qui existent entre les compositions des trois échantillons d'AFs, et montrent en particulier la présence de nombreux

composés aliphatiques de rapports O/C moyens et de PACs dans l'échantillon PPC, et de nombreux composés aliphatiques et NCAs fortement oxygénés et de PACs dans PPFA. L'existence de nombreux composés polycycliques aromatiques spécifiques aux échantillons PPFA et PPC corrobore les résultats des analyses UV-vis et RMN  $^1\text{H}$  réalisées sur les solutions natives d'AFs, qui ont mis en évidence une augmentation de la proportion de composés aromatiques dans les échantillons selon la séquence : PPH < PPC < PPFA.

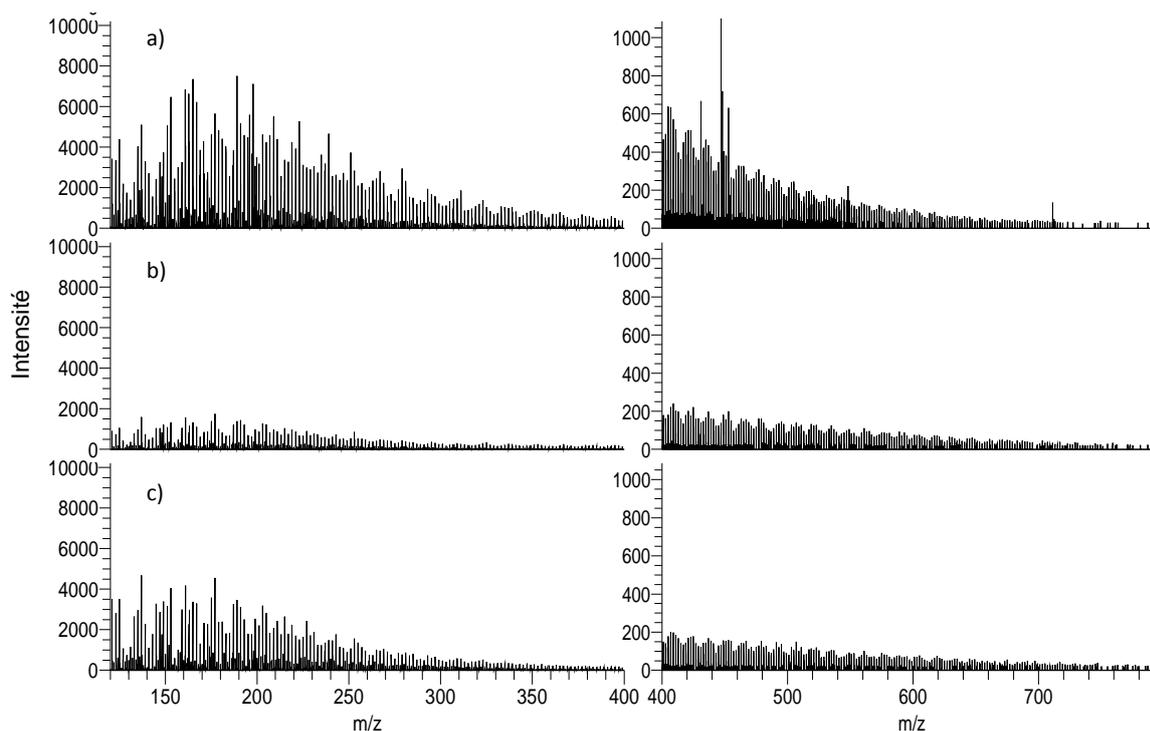


**Figure II-10:** Diagrammes de VK représentant les molécules de PPC non détectées dans PPH et PPFA (a,b), et les molécules de PPFA non détectées dans PPH et PPC (c,d) dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z, respectivement.

#### **4. Effet des propriétés des surfaces minérales et du pH sur le fractionnement de PPH**

##### **4.1 Spectres ESI(-)-FTMS des surnageants issus des expériences de sorption**

A première vue, les spectres ESI(-)-MS fournissent des preuves solides d'un fractionnement de PPH lors de la sorption. Les figures II-11a, II-11b et II-11c montrent les spectres des surnageants collectés lors des expériences de sorption de PPH qui ont été menées à un pH de  $3,8 \pm 0,1$  (et à un rapport PPH/minéral de  $0,6 \pm 0,1$  mgC/m<sup>2</sup>) et qui ont conduit à 63%, 52% et 40% de sorption du carbone organique sur l'alumine, l'hématite et la kaolinite, respectivement. En raison de la diminution de la teneur en carbone organique en solution après sorption, les courants d'ions totaux (TICs) mesurés pour les spectres de masse des surnageants sont inférieurs à ceux enregistrés pour les solutions initiales. De plus, les intensités maximales sont plus faibles pour les spectres de masse des surnageants que pour ceux de PPH. Environ 19%, 17% et 11% des composés détectés avec S/B > 4 sur les spectres de masse de PPH n'ont pas été détectés sur les spectres des surnageants, ce qui indique que ces composés ont été totalement sorbés sur les surfaces de l'alumine, de l'hématite et de la kaolinite, respectivement, au cours des expériences de sorption. Au contraire, certains ions ont été uniquement détectés sur les spectres de masse des surnageants. Ce phénomène a déjà été signalé par Reiller et al. (Reiller et al., 2006) et Galindo et Del Nero (Galindo and Del Nero, 2015) dans leurs études ESI-MS de la sorption d'AHs sur l'hématite et de SHs sur l'alumine, respectivement. En fait, l'intensité d'un ion sur un spectre de masse dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son efficacité d'ionisation et de la matrice, à savoir le nombre, la quantité et la structure des autres ions présents dans l'échantillon. Une explication possible pour la détection de certains ions uniquement sur les spectres des surnageants est que ces ions, non détectables dans les solutions natives de PPH en raison de la complexité de la matrice, sont ionisés de façon plus efficace dans les conditions des matrices des surnageants en raison des effets combinés de leur faible sorption sur les minéraux et d'une libération de la charge d'ionisation due à la sorption préférentielle de certains composés de PPH. En résumé, la diminution des intensités des pics entre les spectres de la solution initiale et des surnageants est très variable selon l'ion considéré –allant de la disparition du pic à une diminution supérieure à celle du TIC- et selon le type de minéral. Par conséquent, le degré de sorption d'un composé de PPH dépend à la fois du type de composé et des caractéristiques de surface du minéral.



**Figure II-11:** Spectres ESI(-)-FTMS dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z des surnageants issus des expériences de sorption ( $\text{pH} = 3,8 \pm 0,1$ ) de PPH sur l'alumine (a), l'hématite (b) et la kaolinite (c).

## 4.2 Diagrammes de Van Krevelen

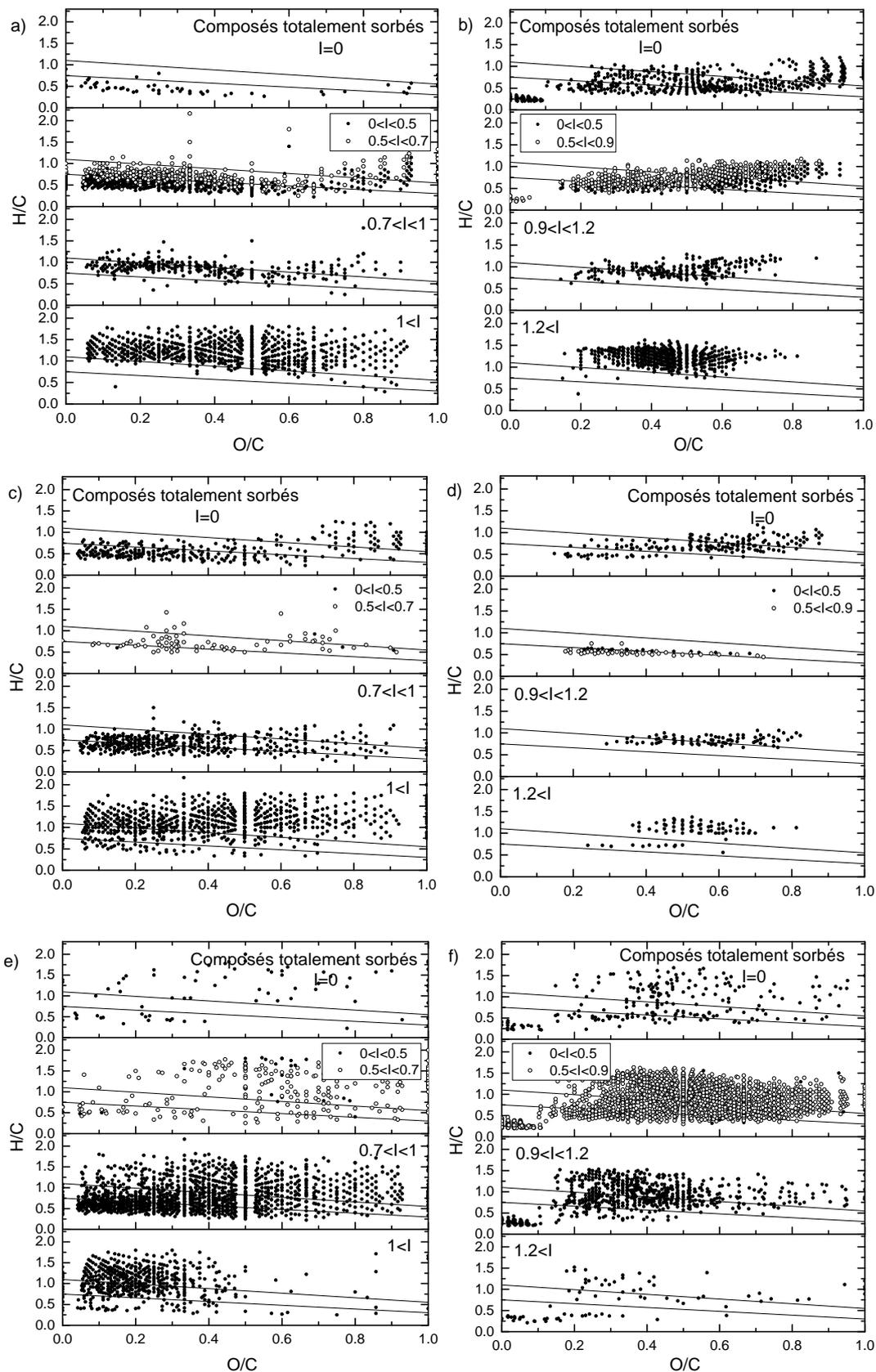
Les diagrammes de VK présentés en figure II-12 fournissent des informations sur l'ordre des affinités relatives des molécules de PPH (triées en fonction de leurs valeurs de I) pour les surfaces de l'alumine, de l'hématite et de la kaolinite, prises comme surfaces minérales modèles des oxydes métalliques et des argiles, respectivement.

Un résultat principal est que le PPH est fortement fractionné entre les surfaces minérales et la solution. Certains composés de faibles valeurs de I ( $0 < I < 0,7$  sur les figures II-12a, II-12c et II-12e, et  $0 < I < 0,9$  sur les figures II-12b, II-12d et II-12f) sont bien sorbés, tandis que ceux ayant des valeurs de I plus élevées ( $I > 1$  sur les figures II-12a, II-12c et II-12e et  $I > 1,2$  sur les figures II-12b, II-12d et II-12f) ne sont pas du tout sorbés. Les composés de valeurs de I intermédiaires ne sont que faiblement sorbés, ou pas du tout sorbés. Un autre résultat principal est que les schémas de sorption de PPH sur l'alumine et l'hématite sont similaires, et très différents de celui observé pour la kaolinite.

Des tendances générales claires et similaires sont observées pour l'alumine (figures II-12a et II-12b) et l'hématite (figures II-12c et II-12d). Premièrement, l'affinité des composés de PPH

pour la surface diminue lorsque le rapport H/C augmente. Deuxièmement, les PACs sont totalement sorbés ( $I = 0$ ) ou ont une forte affinité pour la surface ( $I < 0,5$ ), alors que les NCAs et les composés aliphatiques présentent une large gamme de valeurs de  $I$ . Pour les NCAs, le nuage de points est déplacé vers des valeurs plus faibles de O/C lorsque les valeurs de  $I$  augmentent, ce qui suggère qu'une augmentation de la quantité de fonctionnalités oxygénées pour ces molécules augmente leur affinité pour la surface. Pour les composés aliphatiques, le nuage de points est déplacé vers des valeurs de O/C plus faibles, et des valeurs de H/C plus élevées, ce qui suggère que la quantité de fonctions oxygénées et/ou la longueur (ou le nombre) des chaînes aliphatiques sont des paramètres influençant l'affinité de ces molécules pour la surface. Enfin, toutes les molécules fortement oxygénées ( $O/C > 0,6$ ) parmi les NCAs, et les molécules pauvres en hydrogène ( $H/C < 1,2$ ) parmi les aliphatiques, montrent une forte affinité pour la surface de l'alumine.

Les différences qui existent entre les tendances générales du fractionnement de PPH à la surface de l'alumine ou de l'hématite d'une part, et à la surface de la kaolinite (figures II-12e et II-12f) d'autre part, sont assez frappantes. Tout d'abord, moins de composés sont totalement sorbés ( $I = 0$ ) sur la kaolinite, et ces composés sont dispersés sur une large zone du diagramme de VK. De plus, aucun effet du rapport H/C sur la sorption n'est observé. A la différence des oxydes métalliques, les composés montrant une affinité pour la surface de la kaolinite s'étendent aux composés aliphatiques de O/C intermédiaires et de H/C élevés -et comprennent également les composés montrant une forte affinité pour l'alumine ou l'hématite, tels que les NCAs avec  $O/C > 0,4$  et les aliphatiques avec  $O/C > 0,6$  (avec quelques PACs de  $0,2 < O/C < 0,6$ )-. Il faut également noter que la plupart des composés sorbés sur la kaolinite montrent des valeurs de  $I$  comprises dans une gamme restreinte ( $0,5 < I < 0,9$ ). Toutes ces caractéristiques indiquent clairement que la surface de la kaolinite est moins sélective que les surfaces des oxydes métalliques. Enfin, une autre différence frappante est qu'une grande partie des PACs, y compris ceux ayant des rapports O/C faibles, n'est que légèrement sorbée ou pas du tout sorbée sur la kaolinite (figure II-12e,  $0,7 < I < 1$ ). Toutes les différences décrites ci-dessus suggèrent que différentes caractéristiques moléculaires et différents mécanismes de sorption influencent le fractionnement de sorption de PPH à la surface des argiles et à la surface des oxydes métalliques.



**Figure II-12:** Diagrammes de VK pour les composés de PPH triés en fonction de leur affinité relative pour les surfaces de l'alumine à pH 3,9 (a,b), de l'hématite à pH 3,8 (c,d) et de la kaolinite à pH 3,7 (e,f) dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z, respectivement.

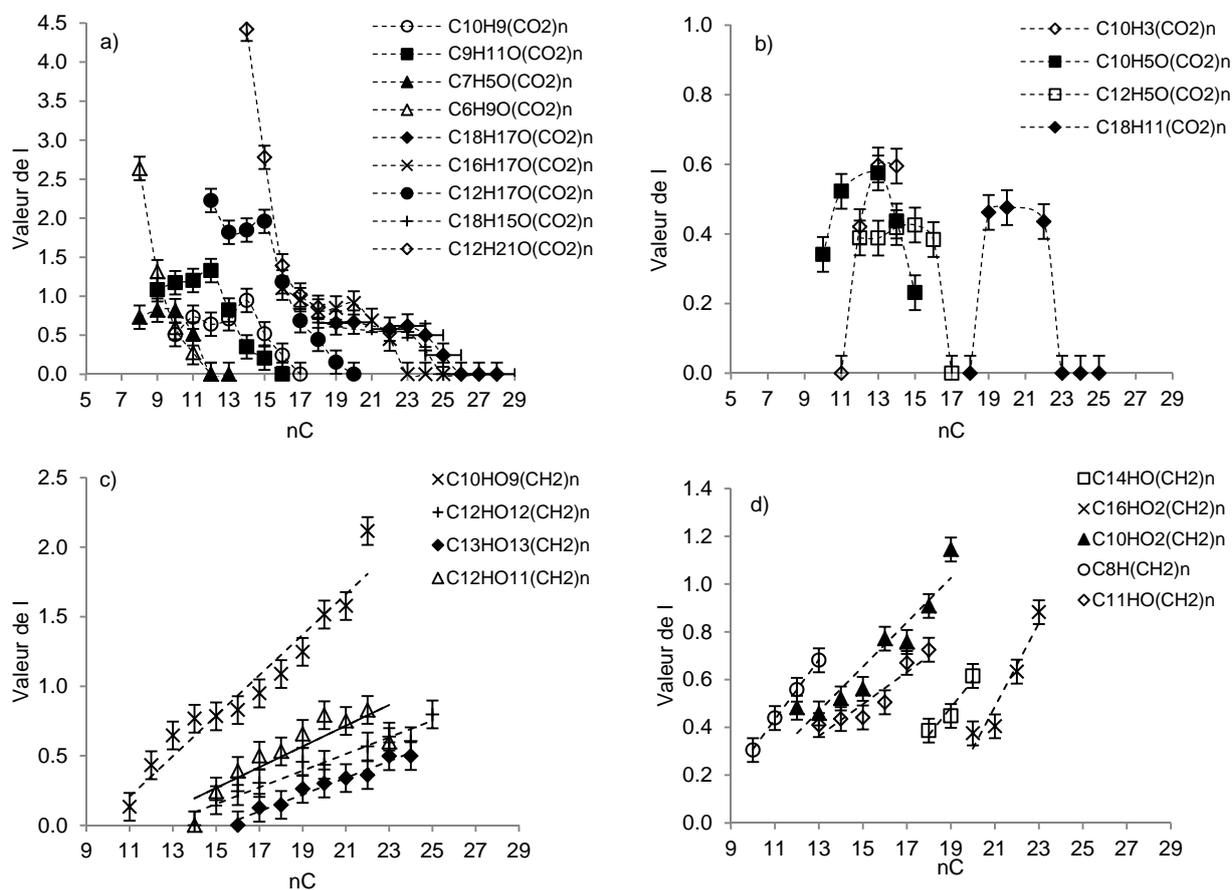
### 4.3 Affinités relatives des molécules pour les surfaces minérales dans des séries – CO<sub>2</sub> et –CH<sub>2</sub>

Les relations qui existent entre le degré de sorption d'une molécule dans une série -CO<sub>2</sub> et son nombre de groupes CO<sub>2</sub>, considéré comme représentatif du nombre de fonctions carboxyles, ou entre le degré de sorption d'une molécule dans une série -CH<sub>2</sub> et son nombre de groupes CH<sub>2</sub>, considéré comme représentatif de la longueur/du nombre de chaînes aliphatiques, ont été étudiées afin d'obtenir plus d'informations sur les mécanismes impliqués dans la sorption de PPH sur l'alumine, l'hématite et la kaolinite. Les séries -CO<sub>2</sub> ou -CH<sub>2</sub> sont constituées de composés dont les formules chimiques ne diffèrent que par leur nombre de CO<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>, respectivement.

Les figures II-13a et II-13b représentent, pour les systèmes alumine-solution à pH 3,9, l'évolution de I en fonction du nombre d'atomes de carbone (nC) de composés de PPH dans des séries -CO<sub>2</sub> de composés aliphatiques ou de composés NCAs oxygénés (O/C > 0,2), et dans des séries -CO<sub>2</sub> de PACs ou de NCAs faiblement oxygénés, respectivement. Les figures II-13c et II-13d se réfèrent aux résultats obtenus pour les séries -CH<sub>2</sub>.

Un résultat frappant est la différence dans les relations nC-I qui existent entre les deux ensembles de composés. Pour les composés aliphatiques ou NCAs avec O/C > 0,2 (figure II-13a), les séries -CO<sub>2</sub> montrent une corrélation inverse entre la valeur de I et le nombre d'atomes de carbone nC. Ceci indique que le degré de sorption d'une molécule de la série est directement lié à son nombre de groupes carboxyles. Pour les séries -CH<sub>2</sub>, une forte augmentation de I lorsque nC augmente est observée (figure II-13c), ce qui indique que l'affinité d'une molécule pour la surface dans une série diminue avec l'augmentation de la longueur/du nombre de ses chaînes aliphatiques. De telles relations nC-I monotones, qui ont été observées pour toutes les séries -CO<sub>2</sub>/-CH<sub>2</sub> étudiées, suggèrent qu'un unique mécanisme contrôle le degré de sorption sur l'alumine des composés aliphatiques et NCAs oxygénés. Pour les PACs et les NCAs peu oxygénés, des relations plus complexes ont été observées. Le degré de sorption d'une molécule dans une série -CH<sub>2</sub> n'est que faiblement corrélé avec le nombre de groupes CH<sub>2</sub> (seule une légère augmentation de I avec nC est visible sur la figure II-13d). En revanche, les séries -CO<sub>2</sub> montrent une évolution remarquable et non-monotone de I avec nC. En effet, des courbes en forme de cloche sont observées: les derniers membres des séries -CO<sub>2</sub> montrent une diminution de I lorsque nC augmente, tandis que les premiers membres des séries montrent l'évolution inverse (figure II-13b). Ainsi, les PACs et NCAs

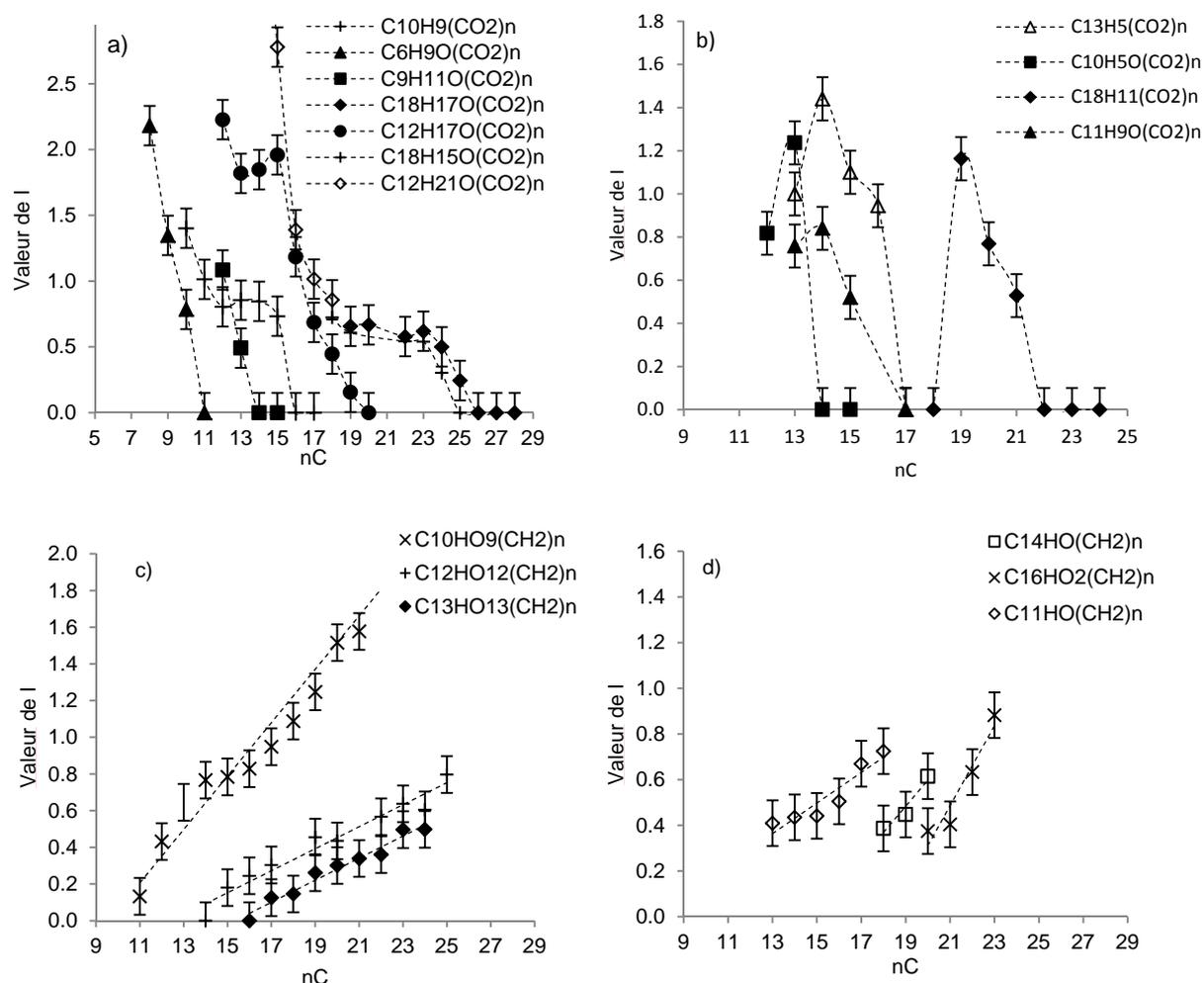
avec  $O/C < 0,2$  montrent différentes tendances de sorption en fonction de leur rapport  $O/C$  moléculaire, ce qui suggère que dans une série  $-CO_2$  de composés deux mécanismes de sorption différents (au moins) interviennent, l'un favorisant la sorption des molécules fortement oxygénées et l'autre favorisant la sorption des molécules faiblement oxygénées.



**Figure II-13:** Evolution de la valeur de  $I$  des composés de PPH en fonction du nombre d'atomes de carbones ( $nC$ ) pour les aliphatiques et NCAs avec  $O/C > 0,2$  dans des séries  $-CO_2$  (a) et  $-CH_2$  (c), et pour les NCAs pauvres en oxygènes et les PACs dans des séries  $-CO_2$  (b) et  $-CH_2$  (d), dans les systèmes alumine-solution à pH 3,9.

Les évolutions  $nC-I$  pour les composés de PPH dans des séries  $-CO_2$  et  $-CH_2$  lors de la sorption sur l'hématite à pH 3,8 sont reportées en figure II-14. Les mêmes séries ont été étudiées pour la sorption sur l'alumine et l'hématite. Il apparaît clairement que d'une manière générale, les relations  $nC-I$  pour la sorption de PPH sur l'hématite sont très similaires (voire identiques pour certaines séries) à celles observées pour l'alumine, pour les deux ensembles de composés (composés aliphatiques ou NCAs oxygénés, et PACs ou NCAs faiblement oxygénés, respectivement) dans l'ensemble des séries considérées. Ce résultat suggère

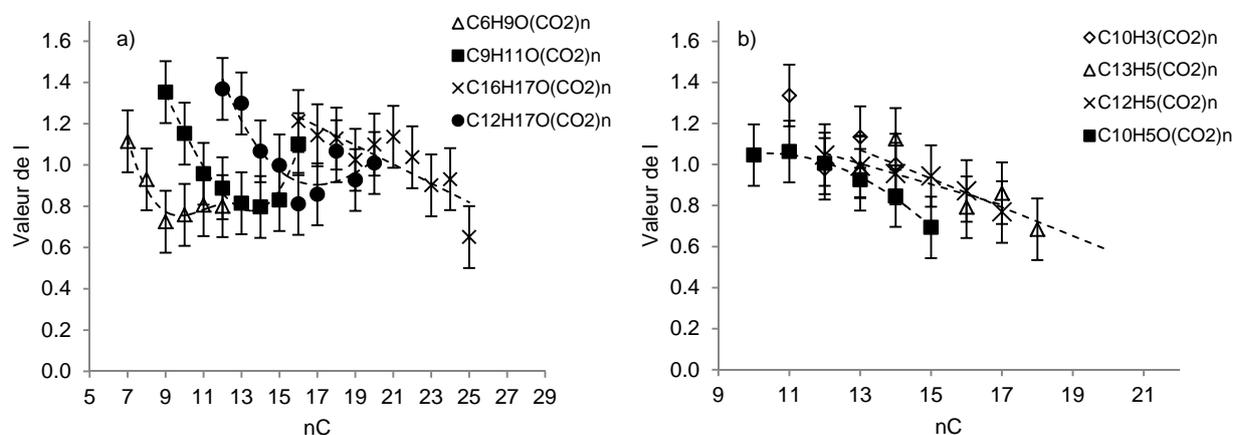
fortement que les mêmes mécanismes gouvernent la sorption de PPH sur l'alumine et sur l'hématite.



**Figure II-14:** Evolution de la valeur de I des composés de PPH en fonction du nombre d'atomes de carbones (nC) pour les aliphatiques et NCAs avec  $O/C > 0,2$  dans des séries  $-CO_2$  (a) et  $-CH_2$  (c), et pour les NCAs pauvres en oxygènes et les PACs dans des séries  $-CO_2$  (b) et  $-CH_2$  (d), dans les systèmes hématite-solution à pH 3,8.

Les figures II-15a et II-15b montrent, pour les systèmes kaolinite-solution à pH 3,7, l'évolution de I avec nC dans des séries  $-CO_2$  de composés aliphatiques ou NCAs oxygénés ( $O/C > 0,2$ ) et dans des séries  $-CO_2$  de PACs ou de NCAs peu oxygénés, respectivement. Les mêmes séries que celles décrites précédemment pour l'alumine et l'hématite ont été étudiées pour la kaolinite. Le résultat le plus frappant est que les valeurs de I pour les séries  $-CO_2$  de composés aliphatiques ou NCAs fortement oxygénés (figures II-15a) sont comprises dans une gamme très restreinte, ce qui montre que tous les composés des séries ont une affinité relative

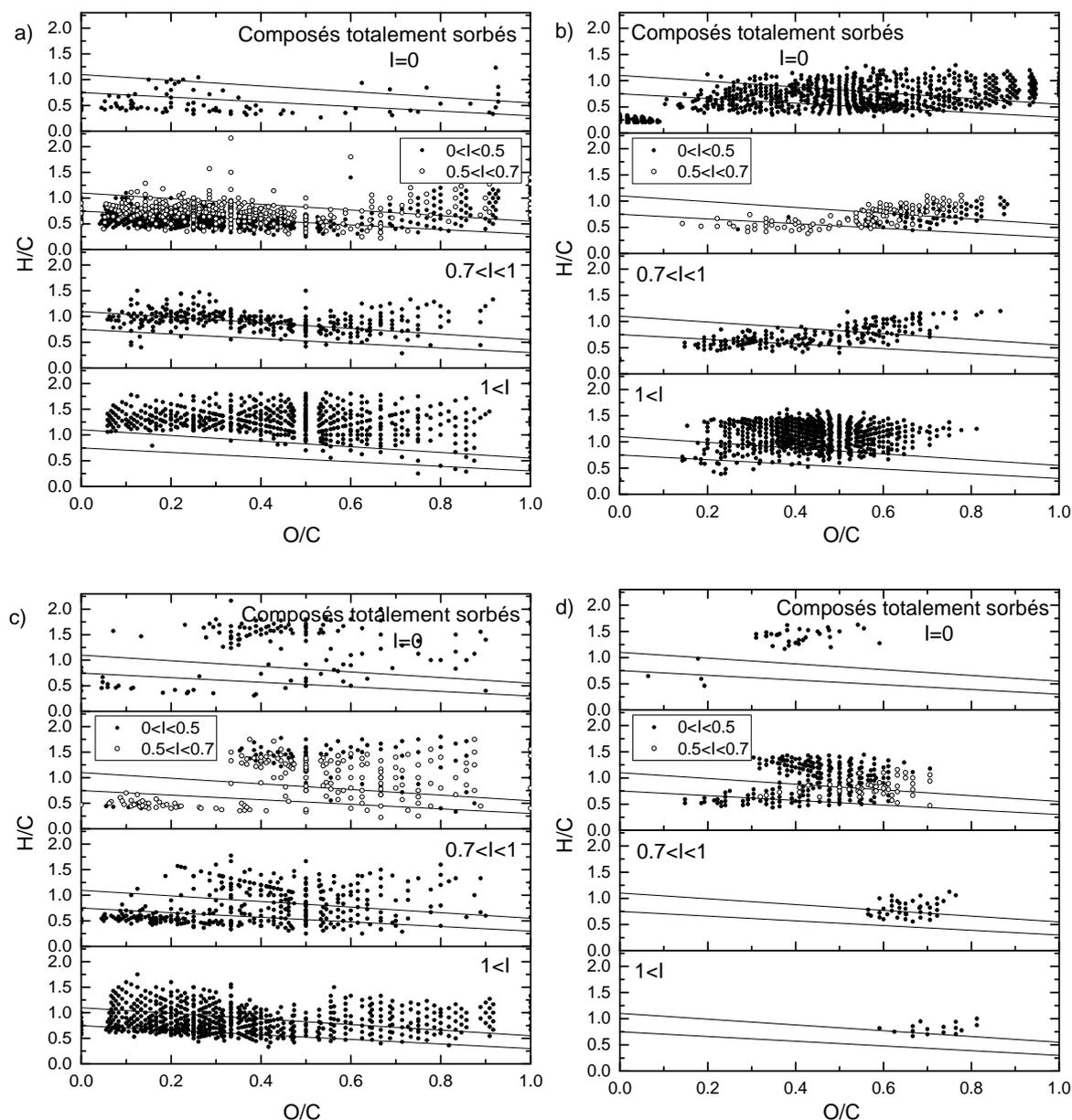
similaire pour la surface de la kaolinite. Une telle tendance dans les systèmes kaolinite-solution est également visible pour les séries  $-\text{CO}_2$  des PACs et NCAs peu oxygénés (figures II-15b). Ces résultats contrastent nettement avec ceux rapportés ci-dessus pour les surfaces des oxydes métalliques, pour lesquelles les valeurs de  $I$  varient fortement parmi les composés d'une série  $-\text{CO}_2$  (e.g. figures II-13a et II-13b). Il est également à noter que, dans le système PPH-kaolinite, aucune des séries  $-\text{CO}_2$  étudiées n'a montré des molécules fortement sorbées avec des valeurs de  $I$  inférieures à 0,5. Tous ces résultats confirment que la surface de l'argile est moins sélective que la surface des oxydes d'Al et de Fe, et que les caractéristiques moléculaires tels que le nombre de groupes  $-\text{CO}_2$  et/ou le nombre/la longueur des chaînes aliphatiques ne sont pas des paramètres déterminants dans la sorption de PPH sur la kaolinite.



**Figure II-15:** Evolution de la valeur de  $I$  dans des séries  $-\text{CO}_2$  de composés aliphatiques ou NCAs avec  $O/C > 0,2$  (a), et dans des séries  $-\text{CO}_2$  de NCAs pauvres en oxygène et de PACs (b), après sorption de PPH sur la kaolinite à pH 3,7.

#### 4.4 Effet du pH sur le fractionnement de PPH

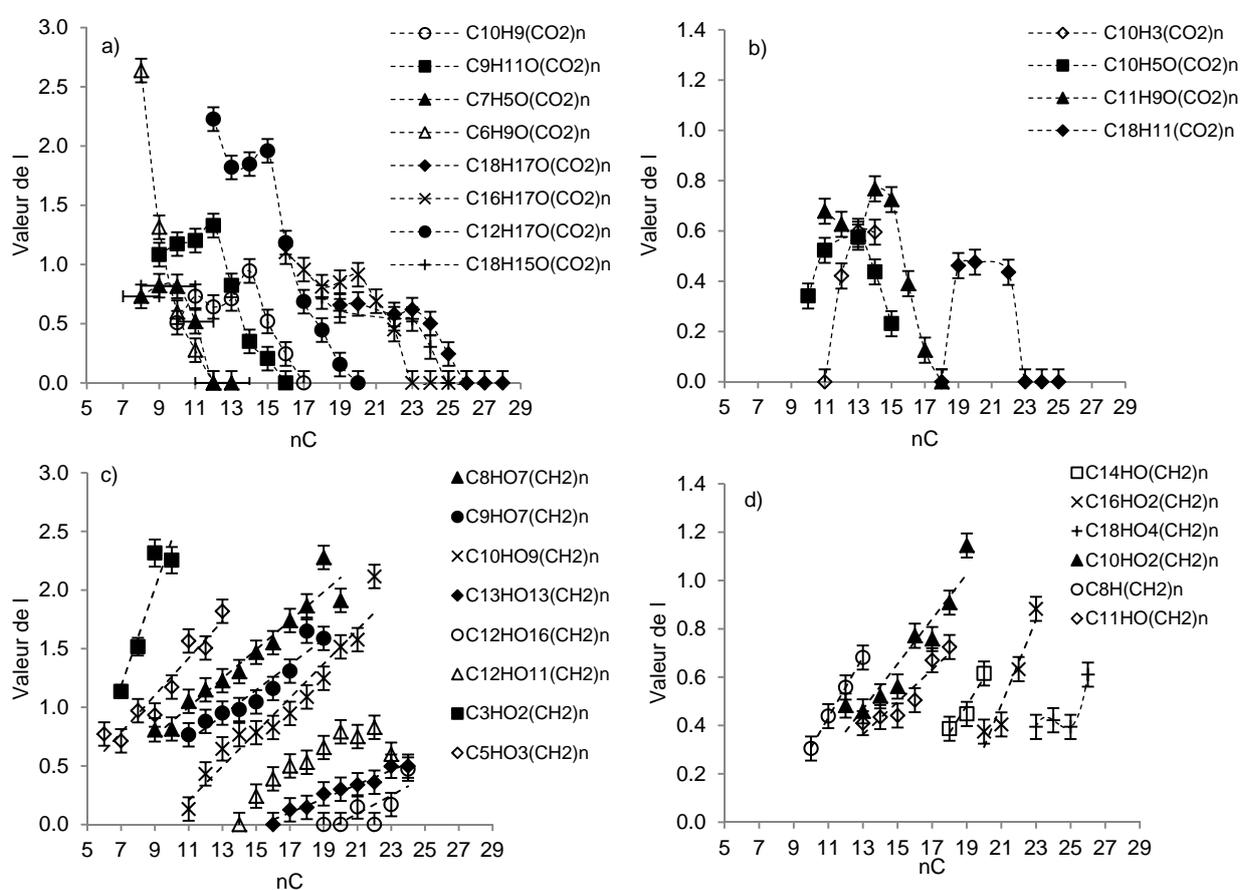
Concernant la sorption sur l'alumine, il apparaît que les affinités relatives des molécules de PPH pour la surface ne changent pas de manière significative pour des valeurs de pH comprises entre 3,5 et 5,0, comme le montre la comparaison des diagrammes de VK obtenus pour le système à pH 4,8 (figures II-16a et II-16b) et à pH = 3,9 (figures II-12a et II-12b). Les corrélations observées à pH 4,8 entre le degré de sorption des molécules et les paramètres moléculaires au sein des séries  $-\text{CO}_2$  ou  $-\text{CH}_2$  (figure II-17) sont également similaires à ceux décrits à pH 3,9 (cf. figure II-13).



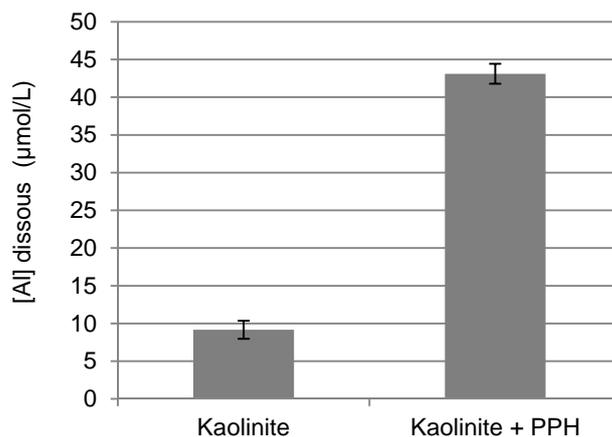
**Figure II-16:** Diagrammes de VK pour les composés de PPH triés en fonction de leur affinité relative pour la surface de l'alumine à pH 4,8 (a,b) et pour la surface de la kaolinite à pH 5,0 (c,d) dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z, respectivement.

Concernant la sorption sur la kaolinite, il faut d'abord noter que moins de composés sont représentés sur les diagrammes de VK rapportant les affinités relatives des molécules de PPH pour la surface à pH 5,0 (figures II-16c et II-16d) qu'à pH 3,7 (figures II-12e et II-12f). Cela provient du fait que les surnageants pour les systèmes kaolinite-PPH-solution ont dû être analysés à un pH de 5,0, ce qui provoque une altération du signal. En dépit du fait que moins de composés sont détectés pour la solution native de PPH à pH 5,0 qu'à pH 3,8, certaines tendances clés dans la dépendance au pH de la sorption de PPH sur la kaolinite peuvent tout

de même être déterminées. Certains composés fortement oxygénés parmi les aliphatiques et les NCAs sont peu ou pas sorbés à pH 5,0, alors qu'ils présentent une bonne affinité pour la surface à un pH de 3,7. Cela suggère l'existence à pH 5,0 d'un processus qui est en concurrence avec la sorption à la surface, et qui tend à maintenir ces molécules fortement oxygénées en solution. En outre, la concentration finale en aluminium dissous mesurée dans les suspensions kaolinite-PPH à pH 5,0 (figure II-18) est environ quatre fois plus élevée que dans les suspensions de kaolinite sans PPH. Ce résultat suggère la formation dans les systèmes kaolinite-PPH de complexes en solution impliquant les composés aliphatiques et NCAs les plus oxygénés et l'aluminium dissous provenant de la dissolution de la kaolinite.



**Figure II-17:** Evolution de la valeur de I des composés de PPH en fonction du nombre d'atomes de carbones (nC) pour les aliphatiques et NCAs avec  $O/C > 0,2$  dans des séries  $-CO_2$  (a) et  $-CH_2$  (c), et pour les NCAs pauvres en oxygènes et les PACs dans des séries  $-CO_2$  (b) et  $-CH_2$  (d), dans les systèmes alumine-solution à pH 4,8.



**Figure II-18:** Concentration en aluminium dissous dans les surnageants de suspensions aqueuses de kaolinite à pH 5.0 en l'absence et en présence de PPH.

## 5. Effet de la composition des acides fulviques sur le fractionnement

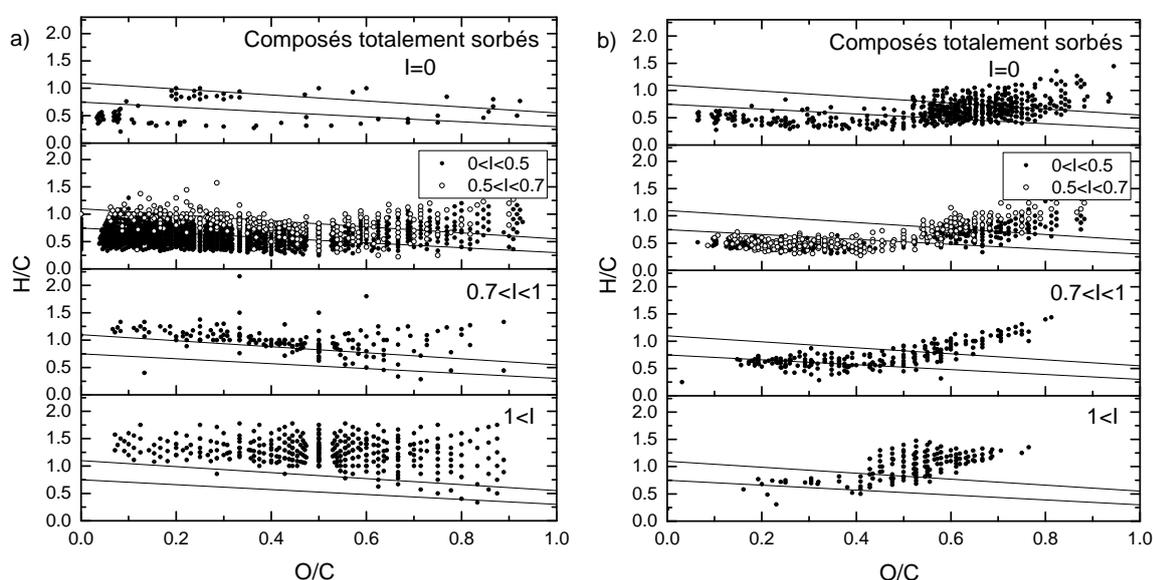
Afin de déterminer l'influence de l'origine et de la composition des AFs sur leurs tendances de fractionnement lors de la sorption sur l'alumine et sur la kaolinite, les sorptions de (i) PPH et de PPFA sur l'alumine à pH  $4,9 \pm 0,1$  et (ii) PPH et PPC sur la kaolinite à pH  $3,5 \pm 0,2$  sont comparées.

### 5.1 Sorption de PPH et PPFA sur l'alumine à pH 4,9

Les figures II-19a et II-19b montrent les diagrammes de VK pour les composés de PPFA triés en fonction de leur affinité relative pour la surface de l'alumine à pH 5,0 dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z, respectivement. Les affinités relatives des composés du PPH pour la surface de l'alumine sont reportées sur les diagrammes de VK en figures II-16a et II-16b pour les gammes précitées, respectivement.

Un résultat notable est que PPFA présente des tendances de fractionnement similaires à celles observées pour PPH lors de la sorption sur l'alumine. Comme pour PPH, l'affinité des composés de PPFA pour la surface diminue lorsque le rapport H/C augmente. Il apparaît que les composés du PPFA totalement sorbés sur l'alumine appartiennent principalement aux deux ensembles de composés d'identités chimiques spécifiques dans lesquelles sont regroupés la plupart des composés identifiés à  $m/z > 400$  dans PPFA (figure II-9f). Les PACs sont totalement sorbés ( $I = 0$ ) ou ont une forte affinité pour la surface ( $I < 0,7$ ). Pour les NCAs, seuls ceux qui ont un rapport O/C élevé ( $0,5 < O/C < 0,8$ ) sont totalement sorbés, et ceux avec

$O/C < 0,55$  montrent des affinités décroissantes pour la surface lorsque le rapport  $O/C$  diminue. Cette forte influence du rapport moléculaire  $O/C$  sur le degré de sorption des NCAs suggère qu'une augmentation de la quantité de fonctionnalités oxygénées pour ces molécules augmente leur affinité pour la surface. Comme pour PPH, une même tendance générale est observée pour les composés aliphatiques dans les deux gammes de  $m/z$  étudiées : le nuage de points est déplacé vers des valeurs de  $O/C$  plus faibles et des valeurs de  $H/C$  plus élevées, suggérant une influence de la quantité de fonctions oxygénées et/ou de la longueur (ou le nombre) des chaînes aliphatiques de ces molécules sur leur affinité pour la surface. La majeure partie des composés aliphatiques fortement hydrogénés ( $H/C > 1$ ) montre une affinité très faible pour la surface de l'alumine.



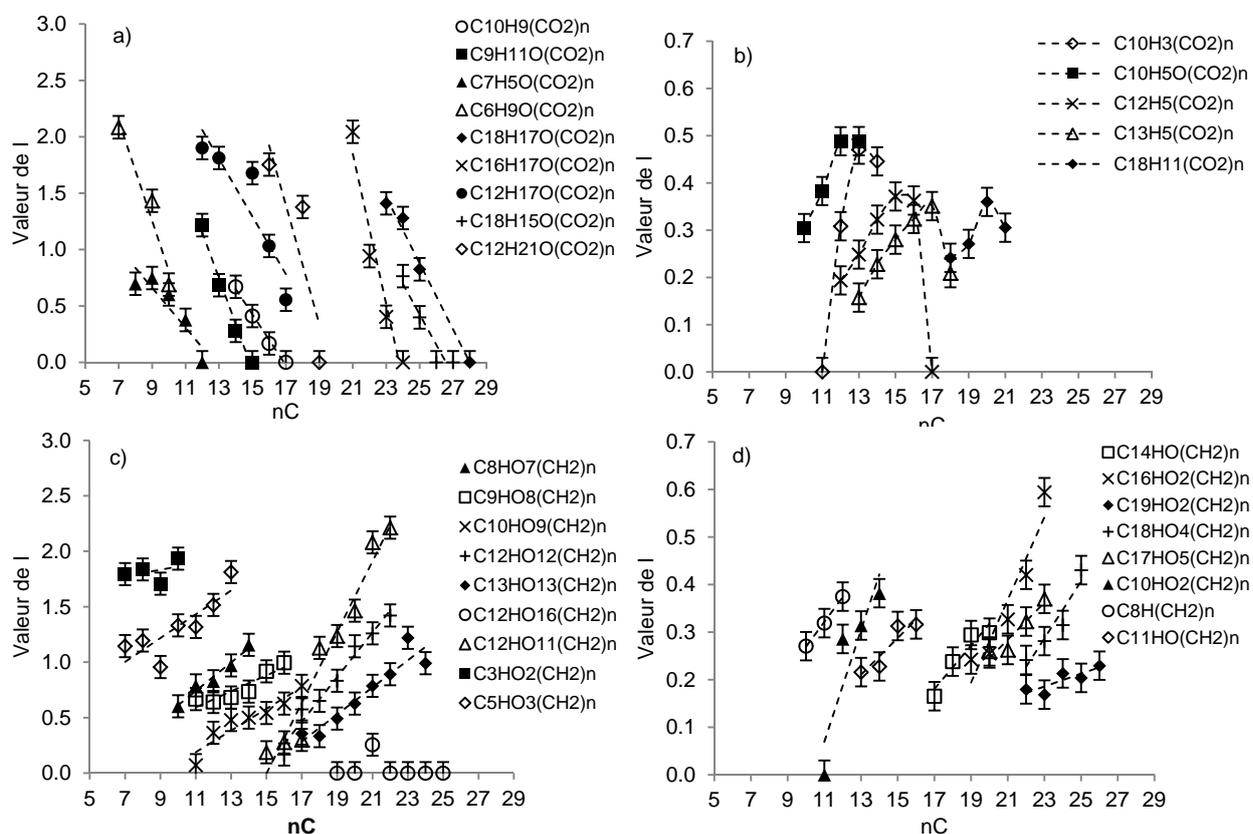
**Figure II-19:** Diagrammes de VK pour les composés de PPFA triés en fonction de leur affinité relative pour la surface de l'alumine à pH 5,0 dans les gammes 120-400  $m/z$  (a) et 400-798  $m/z$  (b).

Pour comparer les mécanismes impliqués dans la sorption des composés de PPH et de PPFA à la surface de l'alumine à  $pH 4,9 \pm 0,1$ , les valeurs de  $I$  des molécules dans les séries  $-CO_2$  et  $-CH_2$  ont été reportées en fonction du nombre d'atomes de carbone des molécules ( $nC$ ), pour les différentes séries  $-CO_2$  ou  $-CH_2$  identifiées dans les échantillons PPH (figure II-17) et PPFA (figure II-20). Les mêmes séries de composés ont été comparées pour les deux AFs.

Il apparaît clairement que les relations  $nC-I$  observées pour les deux ensembles de composés (composés aliphatiques ou NCAs oxygénés ( $O/C > 0,2$ ), et PACs ou NCAs faiblement oxygénés) de PPFA lors de la sorption sur l'alumine à pH 5,0 (figure II-20) sont fortement

similaires à celles observées pour la sorption de PPH sur l'alumine à pH 4,8 (cf. figure II-13), pour l'ensemble des séries  $-\text{CO}_2$  ou  $-\text{CH}_2$  étudiées. Ce résultat montre que les mêmes mécanismes gouvernent les sorptions de PPH et de PPFA à surface de l'alumine à pH  $4,9 \pm 0,1$ .

Les caractérisations des AFs par UV-vis (partie II-3-1-2) et par RMN  $^1\text{H}$  (partie II-3-1-3) ont permis de mettre en évidence une plus forte proportion de composés aromatiques dans l'échantillon PPFA que dans l'échantillon PPH. Les résultats obtenus ici montrent donc que ni l'origine des AFs (sol développé sur grès versus tourbe), ni leur teneur en composés aromatiques, n'influencent de manière significative les tendances de fractionnement et les mécanismes de sorption des AFs terrestres sur l'alumine.

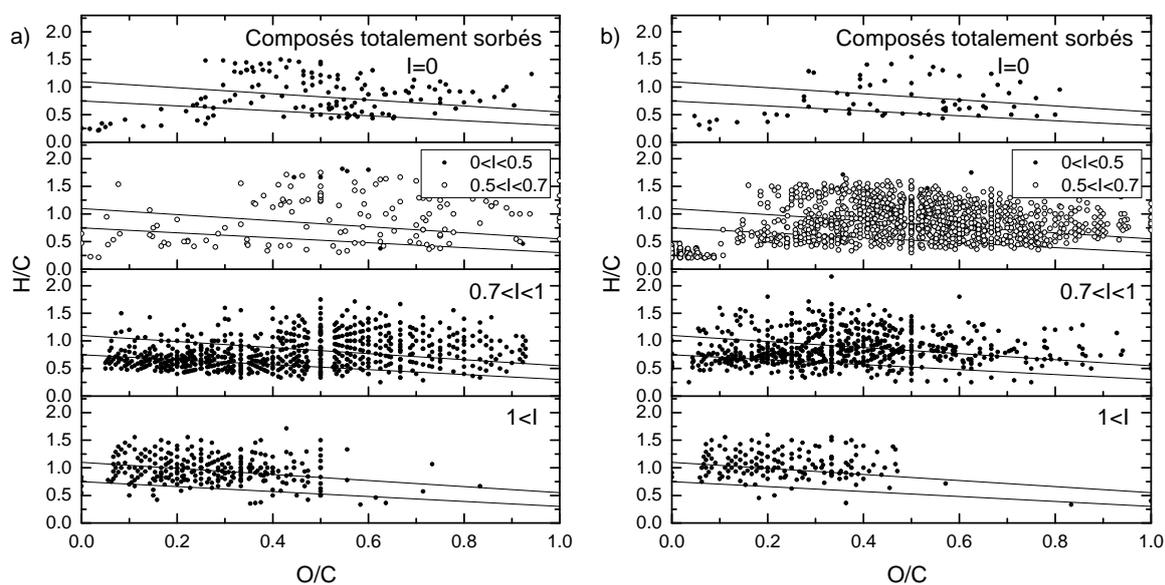


**Figure II-20:** Evolution de la valeur de I des composés de PPFA en fonction du nombre d'atomes de carbones (nC) pour les aliphatiques et NCAs avec  $\text{O}/\text{C} > 0,2$  dans des séries  $-\text{CO}_2$  (a) et  $-\text{CH}_2$  (c), et pour les NCAs pauvres en oxygènes et les PACs dans des séries  $-\text{CO}_2$  (b) et  $-\text{CH}_2$  (d), dans les systèmes alumine-solution à pH 5,0.

## 5.2 Sorption de PPH et PPC sur la kaolinite à pH 3,5

Les figures II-21a et II-21b montrent les diagrammes de VK pour les composés de PPC triés en fonction de leur affinité relative pour la surface de la kaolinite à pH 3,4 dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z, respectivement. Les affinités relatives des composés du PPH pour la surface de la kaolinite à pH 3,7 sont reportées sur les diagrammes de VK en figures II-12e et II-12f pour les gammes précitées, respectivement.

Là encore, les deux AFs (PPH et PPC) montrent des tendances de fractionnement très similaires lors de leur sorption sur la kaolinite à  $\text{pH } 3,5 \pm 0,2$ . Comme pour PPH, peu de composés de PPC sont totalement sorbés ( $I = 0$ ) sur la kaolinite, et ces composés sont dispersés sur une large zone du diagramme de VK. Aucun effet du rapport H/C sur la sorption n'est observé, et les composés montrant une affinité pour la surface de la kaolinite s'étendent aux composés aliphatiques de O/C intermédiaires et de H/C élevés, à la différence de ce qui est observé pour les oxydes métalliques. La plupart des composés de PPC sorbés sur la kaolinite montrent également des valeurs de  $I$  comprises dans une gamme restreinte ( $0,5 < I < 0,7$ ) et la majeure partie des PACs n'est que légèrement sorbée ou pas du tout sorbée sur la kaolinite.

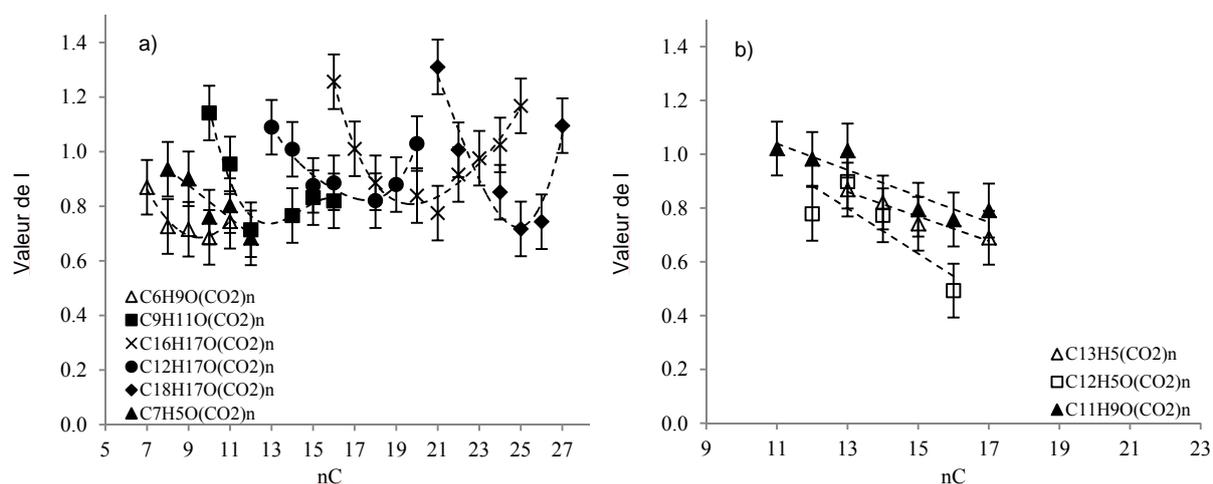


**Figure II-21:** Diagrammes de VK pour les composés de PPC triés en fonction de leur affinité relative pour la surface de la kaolinite à pH 3,4 dans les gammes 120-400 m/z (a) et 400-798 m/z (b).

Pour comparer les mécanismes impliqués dans la sorption des composés de PPH et de PPC à la surface de la kaolinite à pH  $3,5 \pm 0,2$ , les valeurs de I des molécules dans les séries  $-\text{CO}_2$  ont été reportées en fonction du nombre d'atomes de carbone des molécules (nC), pour les différentes séries identifiées dans les échantillons PPH (figure II-15) et PPC (figure II-22). Les mêmes séries de composés ont été comparées pour les deux AFs.

Les évolutions I-nC observées pour la sorption de PPC sur la kaolinite à pH 3,4 sont fortement similaires à celles observées pour la sorption de PPH sur la kaolinite à pH 3,7, pour l'ensemble des séries étudiées. De même que pour PPH, les valeurs de I des composés de PPC dans les séries  $-\text{CO}_2$  sont comprises une gamme très restreinte, montrant que tous les composés des séries ont une affinité relative similaire pour la surface de la kaolinite. Ces résultats indiquent clairement que les sorptions de PPC et de PPH sur la kaolinite sont gouvernées par un même mécanisme peu sélectif.

Les caractérisations des AFs par UV-vis (partie II-3-1-2) et par RMN  $^1\text{H}$  (partie II-3-1-3) ont permis de mettre en évidence une plus forte proportion de composés aromatiques dans l'échantillon PPC que dans l'échantillon PPH. Au vu de ces différences, les résultats obtenus ici montrent que, comme pour l'alumine, ni l'origine des AFs (sol sous hêtraie versus sol sous conifères), ni leur teneur en composés aromatiques, n'influencent de manière significative les tendances de fractionnement et les mécanismes de sorption des AFs sur la kaolinite.



**Figure II-22:** Evolution de la valeur de I dans des séries  $-\text{CO}_2$  de composés aliphatiques ou NCAs avec  $\text{O}/\text{C} > 0,2$  (a), et dans des séries  $-\text{CO}_2$  de NCAs pauvres en oxygène et de PACs (b), après sorption de PPC sur la kaolinite à pH 3,4.

## II-4 Discussion

Un résultat important de cette étude est que les différents AFs étudiés montrent des tendances similaires dans le fractionnement de sorption sur une même surface minérale (PPH et PPFA sur l'alumine, et PPH et PPC sur la kaolinite, respectivement). Les descriptions à l'échelle moléculaire présentées ici établissent ainsi l'existence d'un schéma de fractionnement et de mécanismes de sorption communs pour la sorption d'AFs sur un oxyde métallique ou sur une argile, en dépit des différences dans la composition (proportions variables de composés aromatiques) et dans l'origine (tourbe, forêt de hêtre ou forêt de conifères) des AFs. En revanche, les tendances dans le fractionnement de PPH sur la kaolinite sont très différentes de celles observées pour l'alumine et l'hématite, dans cette étude ou dans celles déjà publiées et portant sur l'étude des interactions SHs-oxyde métallique à l'échelle moléculaire (Galindo and Del Nero, 2014; Galindo and Del Nero, 2015). Les résultats obtenus fournissent ainsi des preuves solides que les propriétés de surface des minéraux sont un paramètre clé régissant le fractionnement de sorption des SHs.

Toutes les données obtenues à l'échelle moléculaire pour le système PPH-kaolinite-solution suggèrent que la sorption de PPH sur la kaolinite résulte principalement d'un mécanisme faiblement sélectif. Par exemple, la dispersion des composés totalement sorbés de PPH sur une large région du diagramme de VK, ainsi que la faible dispersion des valeurs de I des molécules dans les séries  $-CO_2$ , illustrent bien que le nombre de groupes  $CO_2$  d'une molécule et, plus généralement, son acidité moléculaire, n'ont qu'une faible influence sur le degré de sorption des NCAs et des aliphatiques sur la kaolinite. Ces résultats excluent la possibilité d'une contribution importante d'un mécanisme d'échange de ligands à la surface entre les groupes hydroxyles existant sur la surface de la kaolinite et les groupes carboxyles de PPH. Cependant, il a été largement rapporté que les sites aluminols de forte affinité (dont les atomes d'oxygène sont simplement coordonnés) situés sur les bords et les défauts de surface de la kaolinite ont des propriétés chimiques proches des sites de surface de l'alumine (e.g. Kummert and Stumm, 1980). Ces sites ont probablement une forte affinité pour les composés fortement oxygénés de PPH, mais ne sont pas assez nombreux pour avoir un effet mesurable sur le schéma de fractionnement global de PPH.

En tenant compte de la structure des molécules qui composent les acides fulviques, qui ont de nombreux groupes fonctionnels avec des atomes d'hydrogène liés à des hétéroatomes (O, N), la formation de liaisons hydrogène semble être une bonne candidate, un tel mécanisme n'étant

pas aussi sélectif que l'échange de ligands à la surface. De plus, la liaison hydrogène rend bien compte du faible fractionnement observé parmi tous les composés aliphatiques et les NCA de  $O/C > 0,2$ . La sorption de la plupart des composés de PPH, y compris les composés hydrogénés, peut ainsi impliquer les groupes aluminols ou silanols existants sur les oxygènes doublement coordonnés au niveau des plans basaux de la kaolinite, qui sont des sites peu sélectifs et qui peuvent être impliqués dans des mécanismes faibles de sorption tels que la formation de liaisons hydrogènes. L'implication de ces sites de faible affinité induit non seulement un fractionnement faible parmi les membres de séries  $-CO_2$  de composés aliphatiques ou NCAs lors de leur sorption sur kaolinite, mais aussi un faible degré de sorption des PACs. Aucune corrélation nc-I positive n'a été observée dans les systèmes kaolinite-solution pour les séries  $-CO_2$  de PACs ayant des rapports O/C faibles, ce qui suggère une faible contribution des interactions hydrophobes entre les PACs et la surface de la kaolinite. Il est possible que le degré de sorption assez limité des PACs ayant des fonctions oxygénées sur la kaolinite (en raison du faible nombre de sites aluminols de forte affinité sur la surface) ait limité la quantité de domaines hydrophobes, dans la première couche de molécules de PPH sorbées à la surface de l'argile, disponibles pour interagir avec les domaines hydrophobes des NCAs et des PACs de faibles O/C présents en solution. En outre, la première couche de composés sorbée est faiblement liée sur les plans basaux des particules de kaolinite, ce qui empêche une forte liaison des PACs peu oxygénés à la surface.

L'implication des sites de faible affinité sur les plans basaux de la kaolinite explique également la dépendance au pH de la sorption des composés aliphatiques fortement oxygénés et des NCAs de PPH. La diminution du degré de sorption de ces molécules à pH 5,0 résulte de leur complexation avec l'aluminium en solution, en compétition contre leur sorption à la surface du minéral. En effet, une augmentation de la valeur du pH provoque la déprotonation des groupes aluminols/silanols sur les plans basaux de la kaolinite, ainsi que des groupes carboxyles des molécules de PPH. Une telle déprotonation a pour effet d'empêcher la formation de liaisons hydrogène entre les molécules de PPH et les sites de surface de la kaolinite, et donc de diminuer le degré de sorption des composés aliphatiques et NCAs fortement oxygénés. La déprotonation des groupes carboxyles de ces molécules favorise également la formation de complexes AF-aluminium en solution. La dépendance au pH de la sorption des composés aliphatiques et NCAs fortement oxygénés de PPH est donc le résultat de ces deux processus.

Les résultats obtenus à l'échelle moléculaire sur les tendances de fractionnement de PPH lors de sa sorption à la surface de l'argile contrastent avec ceux obtenus pour les systèmes PPH-alumine-solution et PPH-hématite-solution, pour lesquels les molécules montrant la plus forte affinité pour les surfaces minérales sont les PACs et les composés fortement oxygénés parmi les aliphatiques ou les NCAs. Pour ces derniers composés, il apparaît clairement qu'un seul mécanisme contrôle leur sorption à la surface de l'alumine ou de l'hématite, comme le montrent par exemple les corrélations positives qui existent pour les composés de PPH dans les séries  $-CO_2$  entre le degré de sorption d'une molécule et son rapport moléculaire O/C. Les composés aliphatiques et NCAs fortement oxygénés comportent plusieurs groupes carboxyles et phénols, qui sont connus pour être impliqués dans des réactions d'échange de ligands (adsorption spécifique) avec les groupes aluminols des surfaces minérales (e.g. Schlautman and Morgan, 1994). Les corrélations positives observées entre l'affinité pour les surfaces de l'alumine et de l'hématite et le nombre de groupes carboxyles d'un composé de PPH dans une série  $-CO_2$  se vérifient pour des molécules contenant jusqu'à 5 groupes ou plus (e.g. figure II-13). Comme indiqué par Galindo et Del Nero (Galindo and Del Nero, 2014), il est peu probable que plus de trois groupes carboxyles d'une molécule soient impliqués simultanément dans des liaisons multiples avec des groupes aluminols/ferrinols à la surface des oxydes métalliques. L'augmentation simultanée de l'affinité pour ces surfaces et du nombre de groupes  $CO_2$  de composés dans des séries  $-CO_2$  de types aliphatiques ou NCAs fortement oxygénés est donc probablement dû à un changement dans l'acidité des molécules. Une telle interprétation a d'abord été proposée pour des acides organiques simples par Evanko et Dzombak (Evanko and Dzombak, 1998), qui ont suggéré qu'une augmentation de la sorption d'acides organiques simples lorsque leur nombre de groupes carboxyles augmente est due à des changements dans l'acidité des composés plutôt qu'à la formation de liaisons multiples. Cette interprétation est également soutenue par nos résultats montrant qu'un allongement des chaînes aliphatiques d'une molécule dans une série  $-CH_2$ , qui diminue l'acidité de la molécule en raison d'effets inductifs donneurs, fait décroître l'affinité pour les surfaces de l'alumine et de l'hématite. En ce qui concerne les NCAs avec  $O/C < 0,2$  et les PACs, la forme en cloche des courbes rapportant l'affinité des molécules pour les surfaces de l'alumine ou de l'hématite dans des séries  $-CO_2$  en fonction du nombre de groupes carboxyles indique que différents mécanismes sont responsables de la sorption des molécules de rapports O/C faibles et des molécules de rapports O/C élevés. Pour ces dernières, l'acidité est le paramètre principal contrôlant le degré de sorption (même type de corrélations nC-I inverses que celles observées pour les composés aliphatiques), et l'échange de ligands à la surface est le principal

mécanisme de sorption. Pour les premières molécules, les corrélations positives nC-I observées éliminent l'acidité comme paramètre principal gouvernant la sorption. L'existence de telles corrélations pour de nombreuses molécules ayant des composantes hydrophobes (par exemple des structures aromatiques) et peu de groupes fonctionnels oxygénés suggère fortement que le degré d'hydrophobicité des molécules détermine leur affinité pour les surfaces des oxydes. Ainsi, la sorption des PACs ou des NCAs peu oxygénés de PPH est probablement due à des interactions entre les composantes hydrophobes des PACs en solution et les parties hydrophobes des composés formant une première couche de molécules sorbées à la surface (possiblement des composés acides qui ont une forte affinité pour la surface, par exemple des NCAs de rapports O/C élevés). Des preuves à l'échelle moléculaire que le degré d'hydrophobicité régit le degré de sorption des PACs et des NCAs peu oxygénés sur un oxyde métallique ont été publiées récemment pour un acide humique provenant d'une tourbe (Galindo and Del Nero, 2015), mais cela n'a jusqu'à présent jamais été démontré pour des acides fulviques.

Les résultats à l'échelle moléculaire présentés ici pour la sorption de PPH sont utiles pour rationaliser les résultats contrastés des études spectroscopiques publiées sur la sorption des AFs à la surface d'(hydr)oxydes métalliques et d'argiles, respectivement. Ghosh et al. (2009) ont étudié par des techniques spectroscopiques le fractionnement de SHs sur des minéraux ayant des propriétés de surface différentes. Ils ont rapporté que les fractions aliphatiques des SHs sont plus promptes à la sorption à la surface des minéraux argileux que les fractions très aromatiques, tandis que les groupes fonctionnels carboxyles jouent un rôle important dans la sorption des AHs sur la goethite. De nombreuses études spectroscopiques ont également reporté une sorption préférentielle des structures aromatiques des SHs comportant des fonctionnalités oxygénées à la surface d'(hydr)oxydes métalliques (Meier et al., 1999; Zhou et al., 2001; Kaiser, 2003; Claret et al., 2008). Par exemple, Kaiser (2003) a montré pour les systèmes SH-goethite-solution la sorption préférentielle des structures carbonées de types aromatique et carboxyle, tandis que les structures de type alkyle restent en solution. Claret et al. (2008) font état d'une sorption préférentielle à la surface de l'alumine des fractions hydrophobes des AFs et/ou des composés des AFs comportant de nombreuses structures aromatiques et des groupes fonctionnels oxygénés, par rapport aux fractions aliphatiques. Dans l'étude présentée ici, d'une part, nous fournissons des preuves à l'échelle moléculaire que la plupart des composés aliphatiques acides d'un AF ont une plus grande affinité pour la surface de la kaolinite que les PACs, dû au fait que le mécanisme de sorption le plus efficace

des molécules à la surface de l'argile est la formation de liaisons hydrogène avec les sites silanols/aluminols sur les oxygènes doublement coordonnés situés sur les plans basaux de l'argile. D'autre part, les données obtenues confirment de manière non-équivoque l'existence de relations claires entre les paramètres moléculaires (tels que l'acidité ou l'hydrophobicité) d'une molécule et son degré de sorption sur un oxyde métallique. Le fractionnement de sorption d'un AF sur un oxyde métallique, contrairement aux argiles, est dû à une compétition entre les protons et les centres métalliques à la surface du minéral pour la coordination des molécules de l'AF, et à la sorption de PACs peu oxygénés par des interactions hydrophobes avec les molécules qui constituent la première couche sorbée sur la surface de l'oxyde.

## II-5 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre sur le fractionnement d'acides fulviques de sols sur des oxydes métalliques et sur une argile fournissent de précieuses indications à l'échelle moléculaire sur les relations qui existent entre les caractéristiques chimiques des molécules et leur répartition entre les phases aqueuse et minérale, ainsi que sur les différents mécanismes impliqués dans le fractionnement d'un AF lors de sa sorption sur des minéraux ayant des propriétés de surface différentes. La principale conclusion de cette étude est qu'il existe un schéma de fractionnement commun pour des AFs d'origines et de compositions différentes à la surface d'un même minéral, tandis que les paramètres clés régissant les tendances de fractionnement des AFs sont la nature (oxyde métallique ou argile) et les propriétés de surface des minéraux.

Les données présentées ici confirment les résultats de précédentes études (Galindo et Del Nero, 2014) indiquant que l'acidité des molécules des AFs est un paramètre principal qui détermine leur degré de sorption sur les oxydes d'Al ou Fe, les molécules fortement acides qui possèdent des fonctionnalités oxygénées étant sorbées préférentiellement par échange de ligand avec les sites aluminols de forte affinité à la surface du minéral. Les données révèlent également que le degré d'hydrophobicité des PACs et des NCAs de faibles rapports O/C est un autre paramètre moléculaire clé influençant le degré de sorption de ces composés, qui peuvent interagir avec les domaines hydrophobes des molécules organiques fortement retenues à la surface des oxydes métalliques et formant une première couche de molécules sorbées spécifiquement. Cette étude établit que, quelle que soit la composition de l'AF et dans une gamme de pH acide, l'échange de ligands à la surface et les interactions hydrophobes sont les principaux mécanismes (coopératifs) menant à la rétention préférentielle sur les oxydes métalliques de la plupart des PACs, des NCAs de rapports O/C élevés ( $O/C > 0,5$ ) et des aliphatiques fortement oxygénés ( $O/C > 0,7$ ), tandis que les composés hydrogénés et peu oxygénés parmi les aliphatiques et les NCAs restent préférentiellement en solution.

La première description à l'échelle moléculaire du fractionnement d'un AF dans un système argile-solution présentée ici révèle que, contrairement aux oxydes métalliques, l'acidité moléculaire n'a pas d'effet mesurable sur le degré de sorption des molécules des AFs sur une argile, et que l'échange de ligands n'est pas le mécanisme principal de sorption des AFs sur de telles surfaces minérales. En fait, le principal mécanisme de sorption est la formation de

liaisons hydrogène entre les molécules des AFs et les sites de faible affinité (aluminols ou silanols) présents sur les plans basaux des particules d'argile, comme en témoigne le faible fractionnement observé entre les membres de séries homologues  $-CO_2$  de composés aliphatiques ou NCAs lors de leur sorption sur la kaolinite à pH 3,7. En revanche, à un pH moins acide (pH 5,0), un fractionnement a lieu entre des molécules appartenant à une même classe de composés (pour les aliphatiques et les NCAs), dû à la diminution du degré de sorption des molécules très acides comportant des fonctions oxygénées lorsque le pH augmente. Un tel fractionnement est expliqué par le fait que l'Al dissous (issu de la dissolution de la kaolinite) rivalise avec succès pour la coordination de ces molécules organiques réactives, contre un processus de sorption faible tel que la formation de liaisons hydrogène. Enfin, la prédominance d'un mécanisme de sorption faible et peu sélectif tel que la formation de liaisons hydrogène explique indirectement le faible degré de sorption des PACs ou des NCAs de faibles rapports O/C sur la kaolinite. L'absence de sorption préférentielle et spécifique à la surface de la kaolinite de structures aromatiques activées par des fonctions oxygénées empêche la formation d'une première couche de molécules fortement sorbées et présentant des domaines hydrophobes permettant la sorption des composés les plus hydrophobes des AFs.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont de nombreuses implications sur notre connaissance du cycle des substances humiques dans les sols, ainsi que sur celui des métaux. Il est à prévoir que les sols argileux piègent des quantités moindres de composés aromatiques condensés que les sols riches en oxydes métalliques, et retiennent de façon non sélective la plupart des composés aliphatiques ou aromatiques non condensés de rapports O/C intermédiaires à pH acide par l'intermédiaire de mécanismes de sorption faibles. En revanche, les solutions légèrement acides percolant dans les sols argileux contiendraient un grand nombre d'acides organiques portant de multiples fonctionnalités oxygénées, en raison de la forte capacité de ces molécules à complexer les métaux dissous et de leur faible sorption sur les surfaces des argiles. Une telle dynamique favoriserait le transport des polluants métalliques avec les solutions des sols. Ainsi, il est attendu que la capacité de rétention vis-à-vis des métaux (sur le long terme) des sols contenant des argiles de type kaolinite soit relativement faible comparée à celle des sols riches en oxydes métalliques. Il paraît important de réaliser davantage d'études expérimentales visant à caractériser à l'échelle moléculaire le fractionnement de sorption d'AFs sur différentes surfaces minérales d'intérêt pour les sols, en particulier pour des argiles plus complexes telles que les argiles TOT (e.g. illite, smectites...).

## Chapitre III – Effet du fractionnement des acides fulviques sur la sorption des ETMs sur des surfaces minérales



### III-1 Introduction

La connaissance du comportement de rétention/migration des métaux traces (ETMs) tels que Cu, Zn, Cd, Pb et les lanthanides (Ln) dans les systèmes eaux-sols est d'un intérêt majeur dans de nombreuses thématiques environnementales. Des études de terrain (Lee et al., 1998; Land et al., 1999; Adriano, 2001; Covelo et al., 2004; Tipping et al., 2006; Vega et al., 2006; Bryan et al., 2012) ont mis en évidence que les substances humiques (SHs) exercent un contrôle important sur le comportement de migration/rétention des ETMs dans les sols, en raison de la capacité des SHs à former des complexes métallo-organiques en solution et au niveau des surfaces de minéraux tels que les argiles et les (oxy)hydroxydes de fer. De nombreuses études expérimentales ont rapporté que la distribution d'un ETM entre solution et surface minérale dans un système ternaire métal-SH-minéral (Davis and Leckie, 1978; Dalang et al., 1984; Davis, 1984; Ledin et al., 1994; Zachara et al., 1994; Düker et al., 1995; Fairhurst et al., 1995; Samadfam et al., 1998; Christl and Kretzschmar, 2001; Janot et al., 2013) est fortement dépendante de paramètres clés tels que le pH, les propriétés de la surface minérale ou son recouvrement par les SHs et par le métal. Il a également été démontré que la sorption d'un ETM (Cu, Zn, Co, Ln...) au niveau des surfaces des (oxy)hydroxydes de Fe ou d'Al et des argiles est favorisée par la présence de SHs à pH faible dû à la formation de complexes ternaires métal-SH-surface, et est inhibée à pH plus élevé en raison de la complexation du métal par la fraction dissoute des SHs (Davis, 1984; Christl and Kretzschmar, 2001; Janot et al., 2013).

En revanche, peu d'études ont été consacrées jusqu'à maintenant à la sorption compétitive des ETMs dans les systèmes ternaires métal-SH-minéraux. Elliott et al. (1986) ont montré que la présence de SHs est susceptible de changer l'ordre d'affinité des métaux divalents pour les surfaces des sols. Les auteurs ont constaté que l'ordre d'affinité de Cu, Pb, Cd et Zn pour des sols acides correspond à l'ordre des pKs pour les premiers produits d'hydrolyse des métaux (i.e.  $Pb > Cu > Zn > Cd$ ) en l'absence de SHs, alors que la sorption de Cd est favorisée par rapport à celle de Zn en présence de SHs. Ceci est en accord avec des études expérimentales montrant que les constantes de stabilité des complexes métal-SH dissous augmentent dans l'ordre  $Pb > Cu > Cd > Zn$  (Pandey et al., 2000; Yang and van den Berg, 2009; Kostic et al., 2011), cet ordre d'affinité pour les molécules des SHs s'expliquant par des différences dans les tailles et les configurations électroniques des cations métalliques. Davranche et al. (2004) ont étudié la sorption des 14 lanthanides d'origine naturelle sur un oxyhydroxyde de fer en

présence d'AH Aldrich. En l'absence d'AH, les auteurs ont observé un fractionnement des Ln lors de leur sorption à la surface de l'oxyde, avec le développement d'un effet tetrad conformément aux résultats de Bau (1999) et Ohta and Kawabe (2001). En revanche, le fractionnement est inhibé en présence d'AH ce que les auteurs ont expliqué par la formation de complexes Ln-AH qui se sorbent sur la surface minérale du côté de la molécule organique, menant ainsi à une distribution des Ln gouvernée par le comportement des molécules de l'AH. Des travaux supplémentaires sont toutefois nécessaires afin d'appréhender les mécanismes et l'identité des espèces métallo-organiques qui déterminent, en présence de SHs, l'ordre d'affinité des métaux pour les minéraux pertinents pour les sols et ayant des caractéristiques de surface distinctes.

Par ailleurs, dans toutes les études expérimentales mentionnées ci-dessus, les SHs ont été considérées comme des matériaux « bulks » plutôt que comme des mélanges hétérogènes de plusieurs milliers de composés ayant des compositions, structures et réactivités des groupes fonctionnels très variées. Il est connu depuis longtemps que la sorption d'une SH sur la surface d'un (oxy)hydroxyde métallique ou d'une argile peut provoquer un fractionnement chimique de la SH entre la solution et la surface minérale (Meier et al., 1999; Zhou et al., 2001; Reiller et al., 2006), i.e. certains des composés de la SH sont préférentiellement sorbés sur la surface. Récemment, des descriptions détaillées des mécanismes et des paramètres moléculaires qui gouvernent le fractionnement de sorption des SHs ont été fournies en utilisant la spectrométrie de masse haute résolution à ionisation électrospray (ESI-FTMS) dans des études à l'échelle moléculaire de l'identité des composés des SHs préférentiellement sorbés (ou non sorbés) à la surface d'oxydes métalliques et d'argiles (Galindo and Del Nero, 2014b; Galindo and Del Nero, 2015). En particulier, nous avons vu dans le chapitre II que la nature (oxyde métallique versus argile) et les propriétés de surface du minéral sont parmi les principaux paramètres déterminant le schéma de fractionnement d'un acide fulvique lors du processus de sorption. Nos données ESI-MS ont révélé la rétention préférentielle sur les oxydes métalliques (alumine et hématite) des composés aliphatiques et aromatiques non-condensés (NCAs) fortement oxygénés, et des composés aromatiques polycycliques (PACs), qui ont été sorbés par échange de ligand à la surface (ou via des forces hydrophobes pour les PACs de faibles rapports élémentaires O/C) et dont le degré de sorption dépendait de l'acidité moléculaire (ou de l'hydrophobicité pour les PACs de faibles O/C). Des résultats différents ont été obtenus pour la sorption d'AFs dans les systèmes kaolinite-solution, avec une rétention faible et non-sélective de la plupart des aliphatiques et des NCAs via la formation de liaisons H à la surface de l'argile. Même s'il est à prévoir que le fractionnement de sorption

des AFs influence fortement les caractéristiques de surface (charge de surface, capacité de sorption) des minéraux ainsi que la capacité de la fraction dissoute des AFs à coordonner les métaux (Ochs et al., 1994; Schlautman and Morgan, 1994; Yang et al., 2013), jusqu'à présent aucune étude n'a porté sur l'effet du fractionnement d'un AF sur le comportement de sorption compétitive des ETMs.

A la lumière de cette brève revue, il est clair que la construction d'une description complète de l'effet d'un AF sur la sorption compétitive de métaux sur une surface minérale nécessite d'étudier les relations qui existent entre la sorption macroscopique des métaux et le fractionnement de sorption de l'AF dans un système minéral-solution donné. Les effets du pH, de la nature du minéral et du recouvrement de la surface par l'AF sont d'un intérêt particulier, étant donné que ces paramètres sont susceptibles de déterminer l'identité et la réactivité envers les métaux des molécules de l'AF qui existent en solution et à l'interface solide-solution. Dans cette étude, nous avons étudié les effets du fractionnement de sorption d'un AF de sol (PPH) sur la rétention compétitive de Cu, Zn, Cd et Pb d'une part, et des Ln d'autre part, à la surface d'un oxyde métallique (hématite) et d'une argile (kaolinite), en combinant des données macroscopiques sur la sorption des métaux avec des descriptions à l'échelle moléculaire du fractionnement de l'AF à différents rapports AF/minéraux initiaux. Tout d'abord, des isothermes de sorption des métaux sur l'hématite et la kaolinite ont été obtenues à partir d'expériences de sorption compétitive des métaux (l'un des systèmes comprenant Cu, Zn, Cd et Pb, et l'autre système comprenant les Ln) effectuées en l'absence et en présence d'AF, et en fonction du pH. Des mesures de mobilité électrophorétique ont également été réalisées dans des suspensions minérales contenant PPH et/ou des métaux pour obtenir des informations sur les charges de surface des particules en présence de l'AF et/ou de métaux. L'utilisation d'un spectromètre de masse hybride LTQ Orbitrap XL a permis de déterminer la composition élémentaire exacte des molécules de PPH dissoutes avant et après contact avec l'oxyde métallique ou l'argile, pour des expériences de sorption en réacteur fermé réalisées à pH acide et à différents rapports AF/minéral initiaux. La combinaison des résultats macroscopiques sur la sorption des métaux et les données à l'échelle moléculaire sur le fractionnement de sorption de PPH a permis d'obtenir des informations précieuses sur les mécanismes et sur l'identité des molécules de l'AF qui interviennent dans la sorption des métaux sur des surfaces minérales de natures différentes (oxydes métalliques et argiles). Cela représente une contribution majeure à la compréhension globale de l'effet des substances humiques sur le comportement des métaux dans les systèmes eaux-sols.

## III-2 Matériel et méthodes

### 1. Matériel

L'acide fulvique "PPH" (extrait d'un échantillon de sol développé sur grès et sous couvert de hêtraie), a été utilisé dans cette étude.

Les nanoparticules d'hématite ont été fournies par US Research Nanomaterials, avec une pureté chimique  $> 99,5\%$ , une taille de particule de 30 nm et une surface spécifique de  $40 \pm 20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . La kaolinite KGA-1b a été obtenue après de The Clay Minerals Society. Cet échantillon a été caractérisé par Pruett et Webb (Pruett and Webb, 1993), qui ont rapporté une surface spécifique de  $11,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  ainsi que la distribution de particules suivante :  $57,8\% < 2 \mu\text{m}$  et  $32,0\% < 0,5 \mu\text{m}$ . Toutes les solutions ont été préparées en utilisant des produits chimiques de qualité « réactif » et de l'eau ultra-pure (pureté  $> 18 \text{ M}\Omega.\text{cm}$ ).

### 2. Protocoles des expériences de sorption

#### 2.1 Sorption de PPH sur l'hématite et la kaolinite

Des expériences de sorption en réacteur fermé de PPH sur l'hématite et la kaolinite ont été effectuées en suivant le mode opératoire décrit dans le chapitre précédent, à un pH de  $3,9 \pm 0,2$  et à différents rapports AF/minéral ( $r$  égal à  $0,1 \text{ mgC}/\text{m}^2$  et  $1,4 \text{ mgC}/\text{m}^2$  pour l'hématite, et  $4,8 \text{ mgC}/\text{m}^2$  pour kaolinite) conduisant à des recouvrements faibles ou forts des surfaces minérales par l'AF. Les résultats des expériences de sorption réalisées à  $r = 0,6 \text{ mgC}/\text{m}^2$  sur l'hématite et la kaolinite sont décrits en détail dans le chapitre II. A la fin des expériences de sorption, des aliquotes ont été prélevées pour mesurer le carbone organique dissous (COD) et tous les surnageants restants ont été ajustés (en utilisant une solution de HCl  $0,01 \text{ M}$ ) à une valeur de pH de 3,5 avant analyse par ESI(-)-MS.

L'instrumentation ESI-FTMS, les paramètres d'analyse et les méthodes de traitement des données obtenues (attribution des formules brutes, indice d'aromaticité, diagrammes de Van Krevelen (VK), définition et interprétation du paramètre I) sont détaillés dans le chapitre II.

## 2.2 Sorption compétitive des métaux sur l'hématite et la kaolinite et effet des acides fulviques

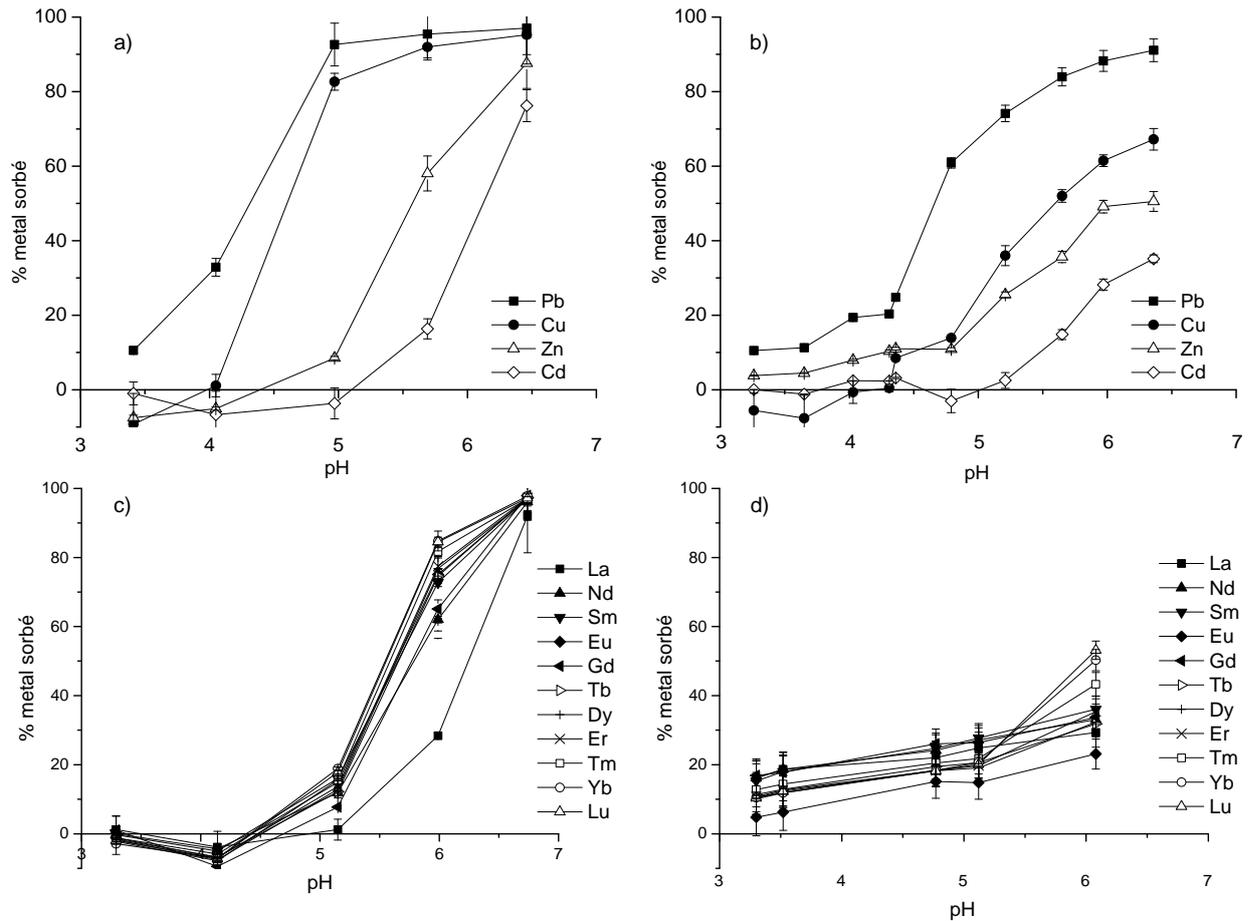
Des isothermes de sorption compétitive de Cu, Zn, Cd et Pb d'une part, et des Ln d'autre part, sur l'hématite et la kaolinite ont été obtenues à partir de séries d'expériences de sorption multi-élémentaires en réacteur fermé effectuées en fonction du pH ( $3 < \text{pH} < 7$ ) dans les systèmes métaux-minéraux, en l'absence et en présence d'acide fulvique PPH. Des suspensions d'hématite et de kaolinite ont été préparées dans des tubes individuels en PEHD avec un rapport solide/solution de  $0.375 \text{g.L}^{-1}$ . Des aliquotes de solutions mères multi-élémentaires (l'une contenant Cu, Zn, Cd et Pb, et l'autre contenant La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb et Lu) préparées à partir d'échantillons standards ont ensuite été introduits pour obtenir les concentrations initiales en métaux désirées. Une série d'expériences a été menée à des concentrations initiales de  $0,8 \pm 0,2 \mu\text{M}$  pour chacun de Cu, Zn, Cd et Pb, et une autre série d'expériences a été menée avec des concentrations initiales de  $4 \mu\text{M}$  pour chaque Ln léger (La, Nd, Sm) et  $0.1 \mu\text{M}$  pour chaque Ln lourd (Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu) afin de mimer les concentrations mesurées classiquement dans les sols. Les valeurs de pH des solutions ont été ajustées à l'aide de solutions  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NaOH}$  à  $0,1 \text{M}$ . Après agitation des tubes pendant 24 heures à  $298 \text{K}$ , les valeurs de pH des suspensions finales ont été mesurées. Les suspensions ont ensuite été centrifugées à  $8000 \text{rpm}$  pendant 2,5 heures afin de séparer les particules de la solution, et les surnageants ont été recueillis. Des aliquotes ont été prises pour les mesures de COD et les surnageants restants ont été analysés par spectrométrie de masse à plasma couplé par induction (ICP-MS). D'autres séries d'expériences ont été réalisées en présence de PPH, en suivant la même procédure que celle décrite ci-dessus. Pour ces expériences, les rapports AF/minéral utilisés étaient de  $0,1$  et  $1,4 \text{mgC/m}^2$  pour l'hématite, et  $0,6$  et  $4,8 \text{mgC/m}^2$  pour la kaolinite.

Des mesures de la mobilité électrophorétique (ME) des particules d'hématite et de kaolinite dans les suspensions ont également été effectuées sur des aliquotes prélevées avant centrifugation par diffusion dynamique de la lumière avec un instrument Malvern Zetasizer Nano ZS. Les valeurs indiquées pour les mesures de ME correspondent à des valeurs moyennes calculées à partir de trois répétitions d'une même mesure.

### III-3 Résultats et discussion

#### 1. Sorption macroscopique des métaux sur l'hématite et la kaolinite

Les figures III-1a et III-1b montrent les données relatives à la dépendance au pH de la sorption compétitive de Pb, Cu, Zn et Cd dans les systèmes kaolinite-/hématite-solution (à des rapports solide/solution de  $0.375\text{g.L}^{-1}$ ) en l'absence d'AF. Les résultats principaux sont les suivants. Pour tous les métaux, la sorption augmente avec le pH (courbes en S) et le front de sorption apparaît à pH plus faible sur l'hématite que sur la kaolinite. Pour les deux minéraux, les valeurs de  $\text{PH}_{50}$  (i.e. la valeur de pH à laquelle 50% du métal est sorbé) suivent l'ordre des premières constantes d'hydrolyse des métaux, à savoir  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ . Cette séquence a déjà été rapportée pour la sorption des métaux sur un oxyhydroxyde de fer amorphe (Benjamin and Leckie, 1981) et sur la kaolinite (Srivastava et al., 2005). En outre, plusieurs études ont mis en évidence une corrélation positive entre la tendance des métaux à s'hydrolyser et leur tendance à interagir avec les surfaces hydroxylées (Harter, 1983; Elliott et al., 1986; Srivastava et al., 2005). Les différences observées dans les capacités de sorption des deux minéraux vis-à-vis des métaux est probablement due à une différence dans la concentration totale de sites de surface dans les expériences, la concentration des groupes hydroxyles de surface étant estimée à  $70\ \mu\text{mol sites.L}^{-1}$  pour la kaolinite et  $190\ \mu\text{mol sites.L}^{-1}$  pour l'hématite (sur la base de densités de sites de surface de 10 et  $7,5\ \text{sites.nm}^{-2}$  recommandées par Sverjensky and Sahai (1996) et Peacock and Sherman (2004) pour la kaolinite et l'hématite, respectivement). Par ailleurs, il est bien connu que la kaolinite présente une quantité limitée de sites réactifs de surface tels que Al-OH et Si-OH sur les bords et les défauts des particules, tandis que les sites de surface peu réactifs tels que Al-OH-Al existent en grande quantité sur les plans basaux (Bhattacharyya and Gupta, 2008).

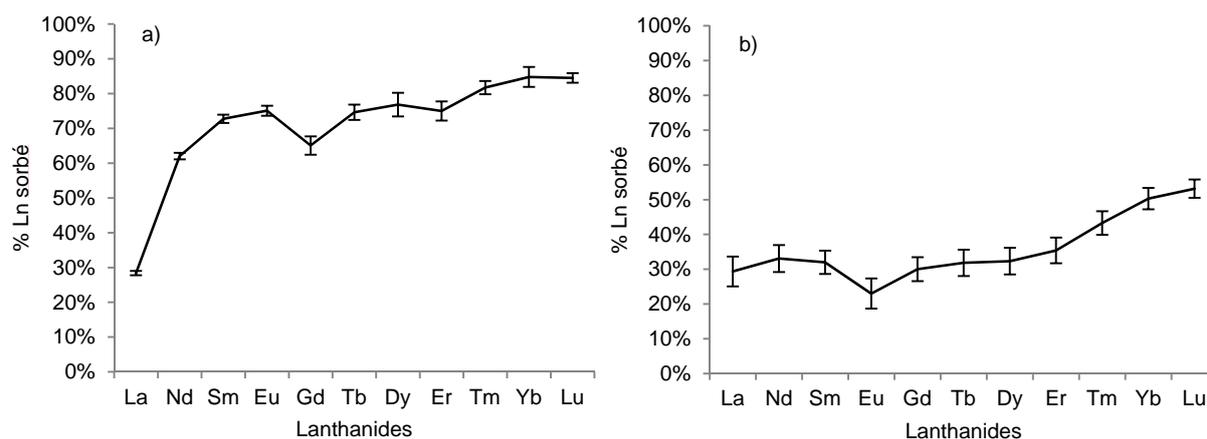


**Figure III-1 :** Résultats d'expériences de sorption compétitive de Pb, Cu, Zn et Cd (a,b) sur l'hématite et la kaolinite, respectivement, et des lanthanides (c,d) sur l'hématite et la kaolinite, respectivement.

Les données relatives à la dépendance au pH de la sorption compétitive des Ln dans les systèmes hématite-solution en l'absence d'AF sont reportées sur la figure III-1c. Pour l'ensemble des Ln, un front de sorption est observé à  $\text{pH} \approx 5,5$ , la sorption des métaux étant quasi-nulle à  $\text{pH} < 4,5$  et quasi-totale à  $\text{pH} > 6,5$ . Le fait que la valeur de  $\text{pH}_{50}$  (i.e. la valeur de pH à laquelle 50% du métal est sorbé) soit inférieure au point de charge nulle de l'hématite ( $\text{PCN} = 9,8$ , cf. chapitre II) montre clairement la formation de complexes métalliques de sphère interne à la surface de l'hématite, ce qui est cohérent avec les résultats d'étude spectroscopiques de la sorption de lanthanides à la surface d'oxydes métalliques (Rabung et al., 2000; Tan et al., 2008). La distribution des Ln lors de la sorption à  $\text{pH} > 5,5$  sur la surface de l'hématite montre le développement d'un effet tétrad (figure III-2a), tel que reporté par Bau (1999), Ohta and Kawabe (2001) et Davranche et al. (2004) pour la sorption des Ln à la surface d'oxyhydroxydes de Fe. Les auteurs ont expliqué le développement de cet effet tétrad par un changement dans la coordination des Ln sorbés. Ils ont proposé que les Ln sorbés sont

coordinés avec des ions hydroxyles, des molécules d'eau et des centres métalliques de la surface de l'oxyde. Cette coordination expliquerait le développement d'un effet tetrad lorsque le pH augmente, par l'augmentation de la proportion d'ions hydroxyles liés aux Ln sorbés.

La figure III-1d montre les données relatives à la dépendance au pH de la sorption compétitive des Ln dans les systèmes kaolinite-solution en l'absence d'AF. Ces données révèlent une faible sorption des Ln sur la surface de la kaolinite, probablement en raison de la faible concentration totale de sites de surface dans ces expériences ( $70 \mu\text{mol sites.L}^{-1}$  contre  $190 \mu\text{mol sites.L}^{-1}$  dans le cas de l'hématite) et de la prédominance sur la surface de la kaolinite de sites basaux peu réactifs par rapport aux sites de forte affinité situés sur les bords et les défauts des particules (Bhattacharyya and Gupta, 2008). La faible dépendance au pH de la sorption des Ln sur la kaolinite est probablement due au fait que nos données ont été acquises jusqu'à un pH de 6, ce qui est inférieur au front de sorption situé à pH 6-7 d'après Coppin et al. (2002). La distribution des Ln lors de la sorption à  $\text{pH} > 5,5$  sur la surface de l'hématite (figure III-2b) montre la sorption préférentielle des Ln lourds par rapport aux Ln légers. Coppin et al. (2002) ont reporté une distribution similaire des Ln lors de la sorption sur la surface d'une kaolinite, qu'ils ont expliquée par la formation de complexes de sphère interne avec les sites de charge variable de la kaolinite, le fractionnement entre Ln légers et lourds reflétant l'augmentation de l'énergie de désolvatation des Ln lorsque le numéro atomique augmente.



**Figure III-2 :** Distribution des lanthanides lors de la sorption à  $\text{pH} \approx 6$  sur les surfaces de l'hématite (a) et de la kaolinite (b) en l'absence d'acide fulvique.

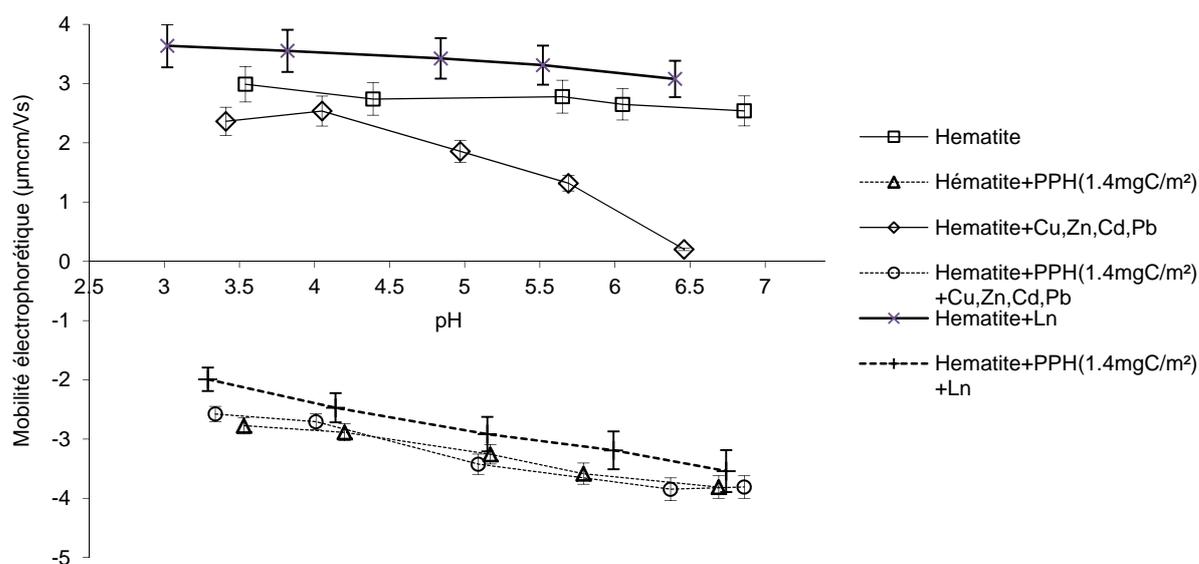
Les figures III-3 et III-4 représentent les données sur la mobilité électrophorétique (qui reflète la charge de surface développée à l'interface minéral-solution) des particules en suspension dans les systèmes hématite-solution et kaolinite-solution, respectivement. L'hématite montre une charge de surface positive dans une large gamme de pH en raison de la protonation de ses sites ferrinols (point isoélectrique PIE = 9,8, cf. Chapitre II), alors que la kaolinite montre une surface chargée négativement dû à la déprotonation précoce des sites aluminols basaux (les sites aluminols de bords sont principalement protonés à pH acide).

La sorption de Cu, Zn, Cd et Pb a des effets différents sur les charges de surface des deux minéraux. Elle induit un décalage du PIE de l'hématite (jusqu'à environ 6,5) attestant la sorption chimique et la formation de complexes métalliques de sphère interne qui diminuent la charge de surface de l'hématite, tandis que la sorption des métaux induit une (légère) augmentation de la charge de surface de la kaolinite. Différentes structures de complexes métalliques de surface - identifiés par des techniques spectroscopiques ou par la modélisation de la complexation de surface - ont été proposées dans la littérature. L'effet de la sorption de Cu, Zn, Cd et Pb sur la charge de surface de l'hématite observé ici est cohérent avec la formation d'espèces non chargées ou chargées négativement, telles que les complexes monodentates mononucléaires SO-MOH (S désignant un centre métallique à la surface) rapportés pour Cu (Rodda et al., 1996; Robertson and Leckie, 1998), Pb (Christl and Kretzschmar, 1999) et Cd (Dzombak and Morel, 1986) à faible recouvrement de surface, ou les complexes mononucléaires bidentates  $(\text{SOH})_2\text{M}(\text{OH})_2^0$  et binucléaires tridentates  $(\text{S}_3\text{O}(\text{OH})_2)_2\text{M}_2(\text{OH})_3^0$  rapportés pour Cu à recouvrement modéré/élevé (Peacock and Sherman, 2004). Deux types de réactions sont reportées dans la littérature pour la sorption de Cu, Pb, Zn et Cd sur la kaolinite (Angove et al., 1997; Ikhsan et al., 1999; Srivastava et al., 2005; Gu and Evans, 2008) : l'échange d'ions non spécifique  $(\text{S}_2)^{2-} \text{--} \text{M}^{2+}$  au niveau des sites de charge négative permanente, et la formation de complexes de surface de sphère interne  $(\text{SO})_2\text{M}^0$  et/ou  $\text{SOM}^+$  sur les sites de charge variable. Ces deux types de réactions peuvent expliquer la légère augmentation de la charge de surface de la kaolinite observable dans la figure III-4 après la sorption de Cu, Zn, Cd et Pb.

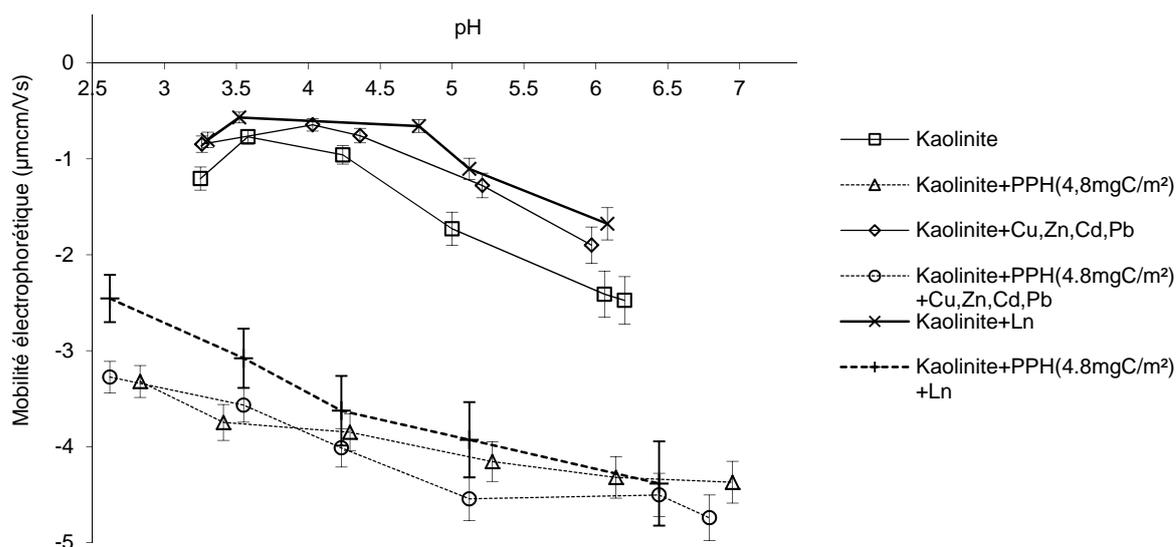
En revanche, la sorption des lanthanides induit une augmentation des charges de surface des deux minéraux. L'augmentation de la charge de surface de l'hématite lors de la sorption des Ln (figure III-3) est cohérente avec la formation de complexes métalliques de sphère interne chargés positivement tels que les complexes monodentates mononucléaires SO-M<sup>2+</sup> proposés par Rabung et al. (2000) sur la base d'analyses XAS, ou les complexes bidentates

mononucléaires  $(SO)_2M^+$  proposés par Estes et al. (2013) sur la base d'analyses EXAFS. De la même manière que pour Cu, Zn, Cd et Pb, la légère augmentation de la charge de surface de la kaolinite observable dans la figure III-4 après la sorption des Ln peut s'expliquer par la formation de complexes de surface de sphère interne  $(SO)_2M^+$  et/ou  $SOM^{2+}$  sur les sites de charge variable de la kaolinite, ou par des réactions d'échange d'ions non spécifique  $(S_3)^{3-} \leftrightarrow M^{3+}$  au niveau des sites de charge négative permanente (Olin et al., 2007).

Bien que plus de travail soit nécessaire pour identifier la structure des espèces métalliques formées aux interfaces minéral-solution, nos données sont en accord avec les études rapportant l'existence de complexes de surface de sphère interne de Cu, Zn, Cd, Pb et des Ln sur les oxydes de fer (Bochatay et al., 1997; Rabung et al., 1998) et sur la kaolinite (Ikhsan et al., 1999; Olin et al., 2007), et suggèrent que différents types d'espèces métalliques sont formées au niveau des surfaces de l'hématite et de la kaolinite.



**Figure III-3 :** Charge de surface de l'hématite telle qu'indiquée par des mesures de mobilité électrophorétiques réalisées pour des systèmes minéral-solution à différentes valeurs de pH, lors d'expériences de sorption de PPH et/ou de sorption compétitive des métaux (Cu, Zn, Cd, Pb ou Ln).



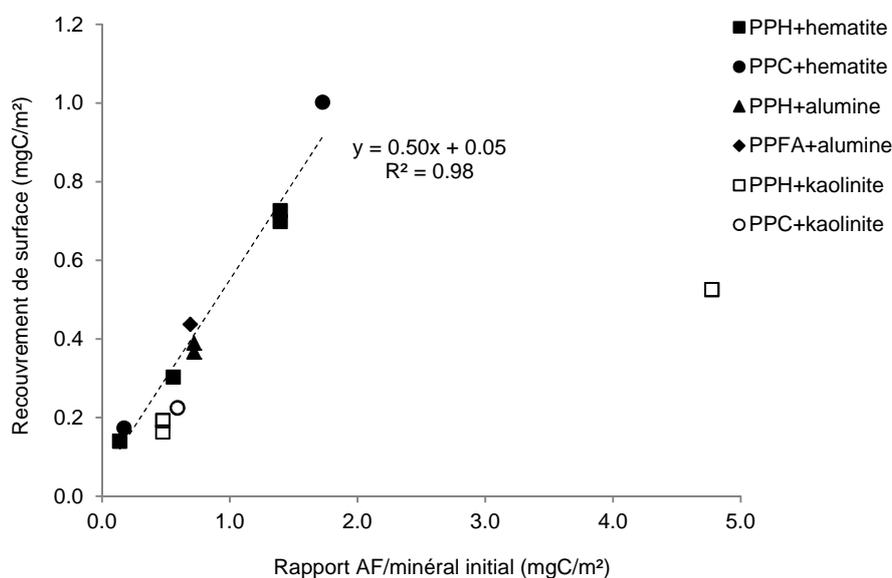
**Figure III-4 :** Charge de surface de la kaolinite telle qu'indiquée par des mesures de mobilité électrophorétiques réalisées pour des systèmes minéral-solution à différentes valeurs de pH, lors d'expériences de sorption de PPH et/ou de sorption compétitive des métaux (Cu, Zn, Cd, Pb ou Ln).

## 2. Sorption macroscopique de l'acide fulvique et effet sur le comportement des métaux

### 2.1 Sorption macroscopique de PPH sur l'hématite et la kaolinite

La figure III-5 montre les données sur la quantité de PPH sorbée (i.e. sur le recouvrement de la surface par PPH,  $s$ , en  $\text{mgC}/\text{m}^2$  de solide) à la surface de l'hématite en fonction du rapport AF/minéral initial de l'expérience ( $r$ , en  $\text{mgC}/\text{m}^2$  de solide) à pH 3,9, comparées aux données acquises pour d'autres systèmes AF-minéral-solution d'intérêt (cf. chapitre II, avec comme minéraux: kaolinite KG1b et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , et comme AFs: PPFA, fourni par l'International Humic Substances Society, et PPC, extrait d'un sol sur grès et sous couvert de conifères). La sorption de PPH sur l'hématite est totale à faible rapport AF/minéral ( $r \leq 2 \text{ mgC}/\text{m}^2$ ). Un résultat principal est la forte relation linéaire qui existe entre  $r$  et la quantité d'AF sorbée à pH 3,9 sur les surfaces des oxydes métalliques (correspondant à  $\approx 50\%$  de sorption des AFs), pour les valeurs de  $r$  dans la gamme 0,3-1,7  $\text{mgC}/\text{m}^2$ . Cela suggère que dans ces conditions, la rétention des différents AFs sur les oxydes d'Al/Fe est contrôlée par des mécanismes de sorption similaires. La sorption de PPH confère des charges négatives à la surface de l'hématite, et induit une inversion du signe de la charge de surface à  $r$  élevé (cf. figure III-3).

Une telle inversion constitue une preuve claire de la formation de complexes de surface de sphère interne impliquant les sites ferrinols et les groupes fonctionnels des AFs (probablement les groupes COOH à pH acide), comme suggéré par des études spectroscopiques ou de modélisation antérieures (Christl and Kretzschmar, 2001; Fu et al., 2005; Ghosh et al., 2009).



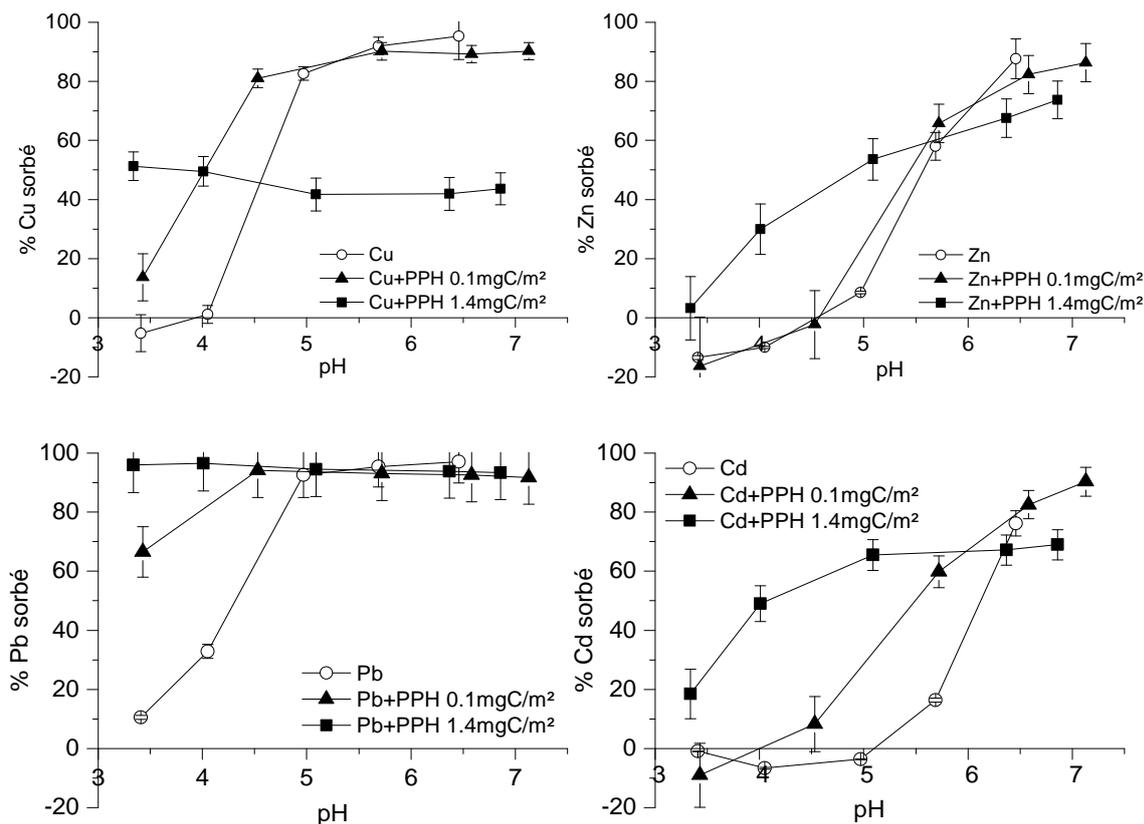
**Figure III-5 :** Données sur la quantité de PPH sorbée à pH 3,9 à la surface de l'hématite en fonction du rapport AF/minéral initial de l'expérience, comparées aux données acquises pour d'autres systèmes AF-minéral-solution d'intérêt.

## 2.2 Effet sur la sorption compétitive de Cu, Zn, Cd et Pb

### 2.2.1 Systèmes métaux-acide fulvique-hématite-solution

Les principaux résultats issus de l'étude de la sorption compétitive de Cu, Zn, Cd et Pb dans les systèmes métaux-acide fulvique-hématite-solution sont les suivants (figure III-6). Premièrement, à un pH acide, PPH favorise la sorption des métaux sur la surface de l'hématite dans l'ordre: Pb > Cu > Cd > Zn. Dans des conditions de r faible ( $r = 0,1 \text{ mgC/m}^2$ ), la sorption de l'AF provoque une augmentation du pourcentage de sorption de Pb et de Cu à pH < 5 et, dans une moindre mesure, de Cd, alors que la sorption de Zn est faiblement impactée. Cet ordre de promotion de la sorption des métaux est directement lié à l'ordre des constantes de stabilité reportées pour les complexes métal-SHs en solution (Logan et al., 1997; Pandey et al., 2000; Kostic et al., 2011). Il existe donc une similitude dans l'ordre d'affinité des métaux

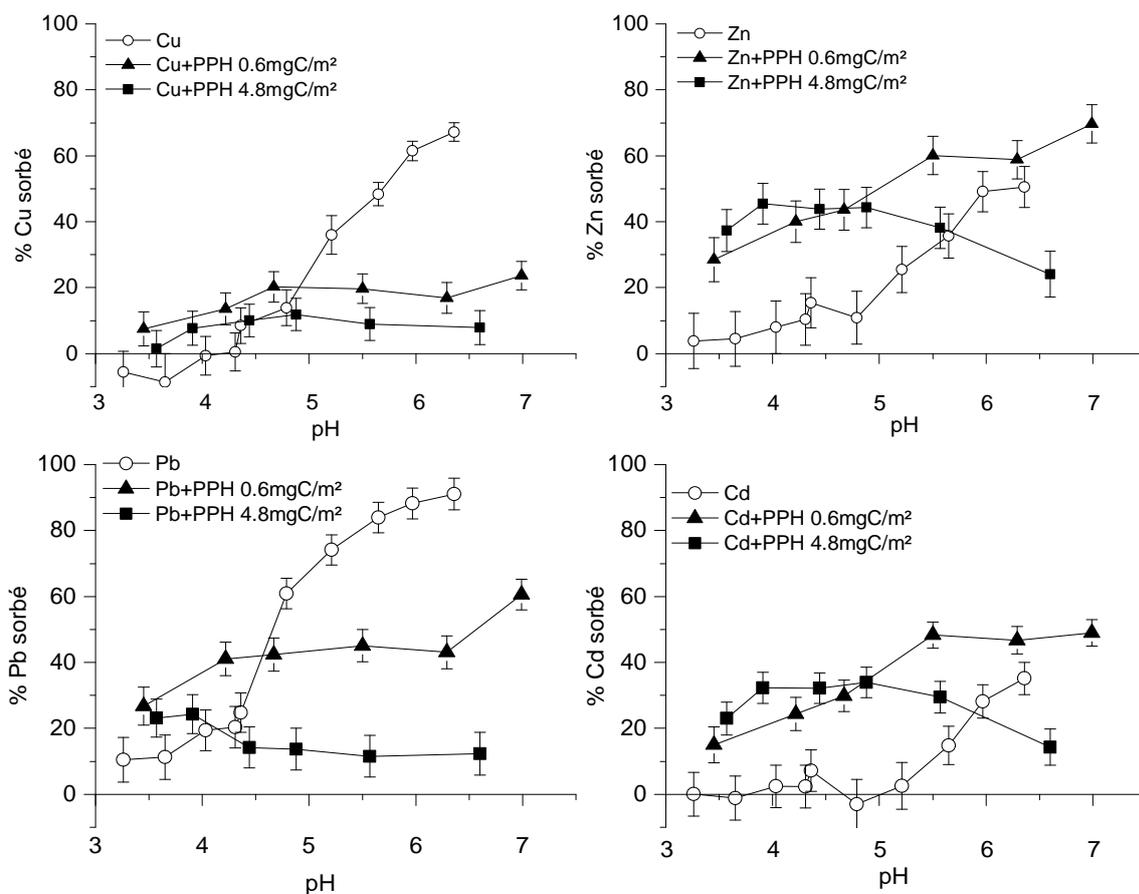
pour la surface de l'hématite recouverte d'AF et pour les AFs dissous. Deuxièmement, la formation de complexes Cu-fulvate dissous rivalise efficacement avec la sorption de Cu à la surface, dans des conditions de  $r$  ( $1,4 \text{ mgC/m}^2$ ) où l'AF est distribué entre hématite et solution (50% d'AF sorbé). La comparaison des données obtenues à  $r$  faible et à  $r$  élevé, dans des conditions où le recouvrement de la surface par l'AF est élevé ( $s = 0,7 \text{ mgC/m}^2$ ) et où la solution d'équilibre contient de l'AF dissous, révèle une augmentation avec  $r$  de la sorption de Pb à  $\text{pH} < 5$  et une diminution notable avec  $r$  de la sorption de Cu à un  $\text{pH}$  de 4-7 (tandis que peu d'augmentation de la sorption est visible à  $\text{pH}$  plus faible). Cela indique que Pb a une affinité importante pour les quelques sites forts des molécules sorbées de l'AF, tandis que le comportement de Cu résulte d'une compétition entre les molécules de l'AF dissoutes et sorbées pour la coordination de Cu. Les sites ferrinols de surface de forte affinité peuvent également contribuer à la sorption de Pb à  $\text{pH} \geq 5$ , et concurrencer la formation de complexes Pb-fulvate en solution. Cette hypothèse est également valable pour Cd et Zn, qui montrent à  $\text{pH} \geq 5,5$  pas ou peu de changement du pourcentage de sorption avec  $r$ , en accord avec les études publiées signalant un faible effet des substances humiques sur la sorption de ces métaux à la surface des oxydes métalliques (Davis, 1984; Düker et al., 1995) en raison de leur plus grande affinité pour les sites hydroxyles de surface que pour les molécules des SHs. Un résultat frappant observable sur la figure III-6 est qu'une augmentation de  $r$  favorise la sorption de Cd et de Zn à  $\text{pH} \leq 5$ , à la différence de Cu (ce qui est en contradiction avec l'ordre d'affinité  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$  observé à  $r$  faible sur l'hématite). Des études récentes ont mis en évidence qu'un échantillon d'AF subit un fractionnement chimique lors de sa sorption à la surface d'un oxyde d'Al (Meier et al., 1999; Reiller et al., 2006; Claret et al., 2008; Ghosh et al., 2009; Galindo and Del Nero, 2014b; Galindo and Del Nero, 2015) dans des conditions conduisant à 50% de sorption. Il est donc nécessaire d'explorer le fractionnement de PPH au cours de sa sorption sur l'hématite, puisqu'il est susceptible de déterminer la capacité des molécules sorbées et/ou dissoutes de l'AF à coordonner les métaux dans les systèmes ternaires métaux-acide fulvique-hématite-solution à différents rapports AF/minéral.



**Figure III-6 :** Résultats d'expériences de sorption compétitive de Pb, Cu, Zn, et Cd sur l'hématite, pour des rapports initiaux AF/minéral de 0,1 mgC/m<sup>2</sup> ou 1,4 mgC/m<sup>2</sup>.

### 2.2.2 Systèmes métaux-acide fulvique-kaolinite-solution

Les points correspondant à la sorption des AFs sur la kaolinite tombent en dessous de la droite de corrélation obtenue pour les oxydes métalliques (figure III-5) et ne montrent qu'une légère augmentation du recouvrement de surface avec le rapport AF/minéral de l'expérience (par exemple, une valeur de  $s$  de 0,5 mgC/m<sup>2</sup> est atteinte à  $r = 4,8$  mgC/m<sup>2</sup> pour la kaolinite et à  $r = 1$  mgC/m<sup>2</sup> pour l'hématite). Ceci est en accord avec des études rapportant une affinité globale plus faible des AFs pour la kaolinite que pour l'hématite (Meier et al., 1999). Il est probable que l'affinité relativement faible des AFs pour la kaolinite soit due à l'implication dans la sorption à la fois des sites de surface forts existant en quantités limitées, et des sites basaux faibles dont la contribution augmente avec  $r$ . La figure III-4 montre que la sorption de PPH confère des charges négatives à la surface de la kaolinite, ce qui est cohérent avec l'implication dans la sorption de l'AF des sites de bords aluminols protonés et/ou avec la sorption des molécules de l'AF possédant plusieurs groupes carboxyles au niveau des sites basaux (dont le degré de déprotonation augmente avec le pH).



**Figure III-7 :** Résultats d'expériences de sorption compétitive de Pb, Cu, Zn, et Cd sur la kaolinite, pour des rapports initiaux AF/minéral de 0,6 mgC/m<sup>2</sup> ou 4,8 mgC/m<sup>2</sup>.

La figure III-7 montre les résultats obtenus pour la sorption compétitive de Cu, Zn, Cd et Pb sur la kaolinite en présence de PPH. Les données sur la sorption des métaux obtenues dans des conditions de r (0,6 mgC/m<sup>2</sup>) où l'AF est distribué entre la surface de la kaolinite et la solution (40% d'AF sorbé) montrent que PPH favorise légèrement la sorption de Pb et Cu à pH < 4,5 et la défavorise fortement à pH > 5. Cela indique la formation de complexes de surface Cu/Pb-AF à pH faible, et une forte compétition entre la formation d'espèces métalliques sorbées (avec ou sans molécules organiques) et la formation de complexes métal-AF en solution à pH légèrement acide/neutre (Davis, 1984; Christl and Kretzschmar, 2001). Une augmentation de r (i.e. une augmentation potentielle de la formation de complexes métallo-organiques en solution) a un effet conséquent sur Pb et Cu dans toute la gamme de pH étudiée, tandis que la sorption de Zn et de Cd est affectée à pH > 5 uniquement (cf. données à r et s égaux à 4,8 et 0,5 mgC/m<sup>2</sup>, respectivement). Toutes les données sur la sorption des métaux dans les systèmes AF-kaolinite suggèrent fortement que Zn et Cd sont

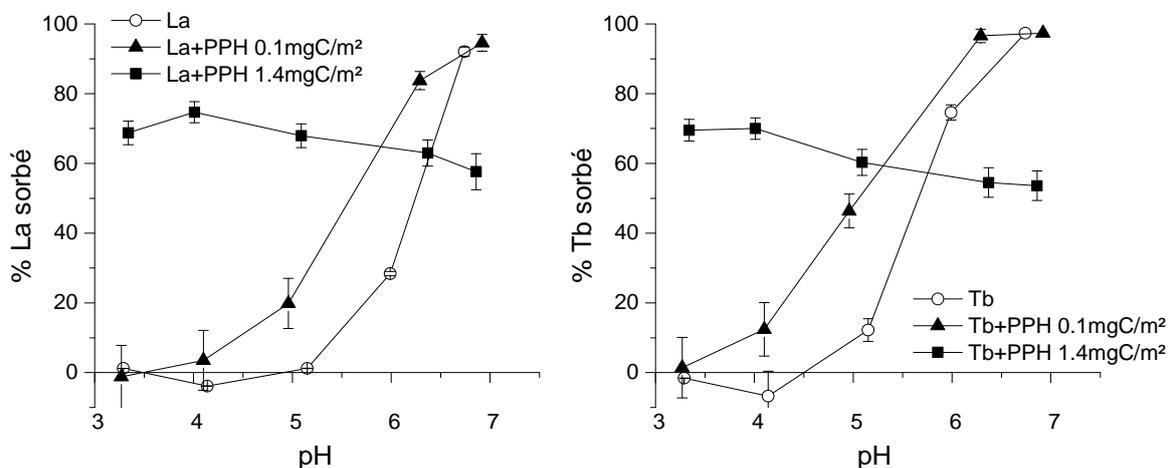
associés à des molécules de l'AF différentes de celles impliquées dans la formation de complexes Pb-/Cu-FA (comme suggéré par les expériences sur l'hématite à  $r$  élevé). Les conditions de recouvrement de surface par l'AF et de concentration en AF dissous à l'équilibre étant différentes pour la kaolinite et pour l'hématite, la comparaison directe entre les données obtenues pour la sorption des métaux sur les deux minéraux n'est pas simple. Toutefois, il existe une différence frappante entre les deux systèmes. Le fait que la sorption de PPH sur la kaolinite à faible recouvrement de surface augmente à pH acide la sorption de Zn et Cd ( $r = 0,6 \text{ mgC/m}^2$ ;  $s = 0,2 \text{ mgC/m}^2$ ) n'est pas observé pour l'hématite. Cela indique que ces métaux présentent une plus grande affinité pour la surface recouverte d'AF dans les systèmes de kaolinite que dans les systèmes d'hématite. Inversement, Cu et Pb semblent afficher une plus faible affinité pour la surface recouverte d'AF et d'une plus grande affinité pour les molécules dissoutes de l'AF dans les systèmes de kaolinite que dans les systèmes d'hématite. Il est probable que les différences qui existent entre les systèmes de kaolinite et d'hématite en ce qui concerne la capacité de sorption de PPH et le comportement de sorption des métaux soit dû à des différences dans l'identité et dans les propriétés de coordination des métaux des molécules de l'AF qui sont préférentiellement sorbées sur les surfaces de la kaolinite et de l'hématite.

## **2.3 Effet sur la sorption compétitive des lanthanides**

### **2.3.1 Systèmes Ln-acide fulvique-hématite-solution**

La figure III-8 montre les résultats pour La (en tant que représentant des Ln légers) et pour Tb (en tant que représentant des Ln lourds) issus de l'étude de la sorption compétitive des lanthanides dans les systèmes Ln-acide fulvique-hématite-solution. Dans des conditions de  $r$  faible ( $r = 0,1 \text{ mgC/m}^2$ ), la sorption de PPH favorise légèrement la sorption des Ln à pH 4-6,5, la valeur de  $pH_{50}$  étant décalée vers les pH faibles de 0,5 unité pH. Toutefois, dans ces conditions ( $r$  faible, menant à 100% de sorption de l'AF) la concentration en PPH reste trop faible pour voir un effet conséquent sur la sorption des Ln à la surface de l'hématite. En revanche, dans des conditions de  $r$  élevé ( $1,4 \text{ mgC/m}^2$ ) la sorption des Ln est fortement favorisée à pH 3-6 tandis que la formation de complexes Ln-fulvate dissous rivalise efficacement avec la sorption des Ln à la surface à pH plus élevé. Ce résultat suggère la formation de complexes de surface métallo-organiques avec certaines molécules sorbées de PPH à  $pH < 6$ , tandis qu'à pH plus élevé la formation de complexes Ln-fulvate dissous

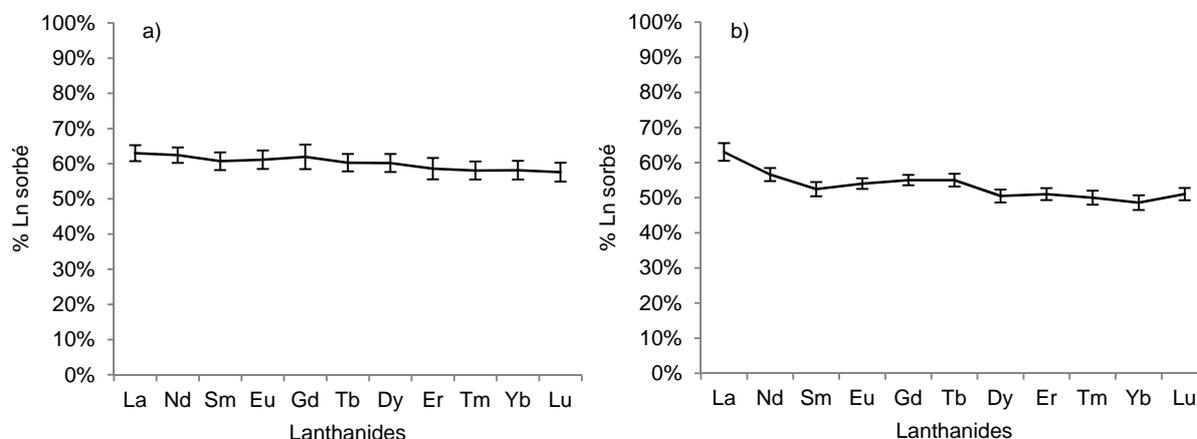
rivalise efficacement avec la sorption des Ln à la surface. Le comportement des Ln résulte ainsi d'une compétition entre les molécules de l'AF dissoutes et sorbées pour la coordination des Ln.



**Figure III-8 :** Résultats pour La et Tb issus d'expériences de sorption compétitive des Ln sur l'hématite, pour des rapports initiaux AF/minéral de 0,1 mgC/m<sup>2</sup> ou 1,4 mgC/m<sup>2</sup>.

La distribution des Ln lors de la sorption à pH 6 sur la surface de l'hématite en présence de PPH à r élevé (figure III-9a) contraste nettement avec celle observée en l'absence d'AF (cf. figure III-2a). L'effet tetrad observé lors de la sorption des Ln sur l'hématite en l'absence de PPH est totalement inhibé en présence d'AF à rapport AF/minéral élevé. Cette inhibition de l'effet tetrad, déjà reportée par Davranche et al. (2004) pour la sorption des Ln sur un oxyhydroxyde de Fe, peut s'expliquer par une forte compétition pour la coordination des Ln des molécules de l'AF dissoutes par rapport aux molécules sorbées. Une étude récente (Sonke and Salters, 2006) portant sur la complexation des lanthanides par des SHs en solution a reporté une augmentation régulière et progressive de la valeur des constantes de complexation Ln-SHs de La à Lu, en raison de l'effet de contraction des lanthanides. Par conséquent, dans des conditions de r où l'AF est distribué entre hématite et solution (50% d'AF sorbé) le fractionnement des Ln apparaît comme le résultat d'une compétition entre la formation de complexes Ln-AF en solution et à la surface des minéraux des sols. La complexation en solution est plus efficace en compétition contre la complexation de surface pour les Ln lourds que pour les Ln légers, ce qui inhibe le fractionnement provoqué par la complexation de surface. La distribution des Ln à la surface est ainsi en grande partie régie par leurs affinités respectives pour la fraction dissoute de PPH, dans ces conditions de r élevé où

s'exerce une forte compétition entre complexation par les molécules dissoutes et complexation par les molécules sorbées de l'AF.



**Figure III-9 :** Distribution des lanthanides lors de la sorption à  $\text{pH} \approx 6$  sur les surfaces de l'hématite en présence de PPH à  $r = 1,4 \text{ mgC/m}^2$  (a) et de la kaolinite en présence de PPH à  $r = 4,8 \text{ mgC/m}^2$  (b).

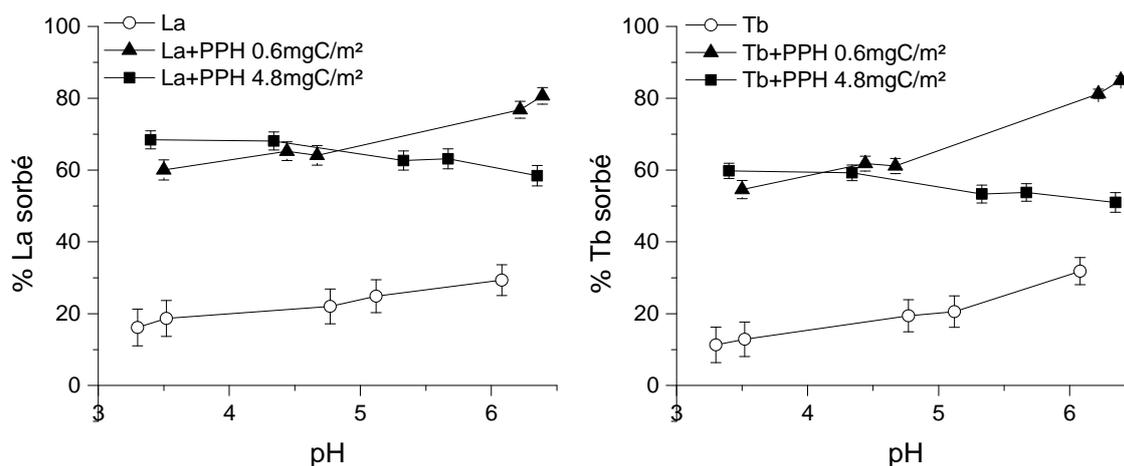
### 2.3.2 Systèmes Ln-acide fulvique-kaolinite-solution

La figure III-10 montre les résultats pour La et Tb issus de l'étude de la sorption compétitive des lanthanides dans les systèmes Ln-acide fulvique-kaolinite-solution. Dans des conditions de  $r$  ( $r = 0,6 \text{ mgC/m}^2$ ) où l'AF est distribué entre la surface de la kaolinite et la solution (40% d'AF sorbé), la sorption de PPH favorise la rétention des Ln à la surface de la kaolinite sur toute la gamme de pH étudiée (pH 3-6,5) montrant clairement la formation de complexes metallo-organiques sur la surface minérale. Une légère augmentation de la sorption avec le pH est observée, reflétant la déprotonation progressive lorsque le pH augmente des sites de surface de la kaolinite ainsi que des groupes fonctionnels des molécules de PPH. L'augmentation du rapport AF/minéral (cf. données à  $r = 4,8 \text{ mgC/m}^2$  sur la figure III-10) induit une forte diminution de la sorption des Ln sur la kaolinite à  $\text{pH} > 4,5$ . Ce résultat suggère que la surface minérale est saturée dans ces conditions de  $r$  élevé, provoquant une augmentation conséquente de la formation de complexes métallo-organiques en solution. Dans ces expériences de sorption compétitive des Ln sur la kaolinite, la concentration totale en lanthanides est égale à  $12,8 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ , et la concentration en sites de surface de forte affinité est estimée à  $12 \text{ } \mu\text{mol sites.L}^{-1}$  -sur la base d'une densité de sites égale à 4 sites aluminols et 4 sites silanols par  $\text{nm}^2$  de minéral (Sposito, 1984), et d'une surface des bords

représentant ca. 25% de la surface totale des particules-. Les concentrations en groupes carboxyles des molécules de PPH sont estimées à  $30 \mu\text{mol.L}^{-1}$  et  $300 \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans les expériences à  $r = 0,6\text{mgC/m}^2$  et  $4,8 \text{ mgC/m}^2$ , respectivement, sur la base des teneurs en groupes fonctionnels de PPH déterminées dans le chapitre II. Les résultats obtenus pour la sorption compétitive des lanthanides dans les systèmes Ln-acide fulvique-kaolinite-solution peuvent donc s'expliquer par la formation de complexes Ln-AF au niveau des sites de surface de forte affinité situés sur les bords (et les défauts) de la kaolinite, ces sites étant quasi-saturés dans des conditions de  $r$  faible. L'augmentation du rapport AF/minéral mène à la saturation de ces sites de bords, provoquant une augmentation de la complexation des Ln par les molécules dissoutes de l'AF (i.e. à la diminution de la quantité de Ln sorbée sur la surface de la kaolinite).

De même que pour les systèmes hématite-solution, le fractionnement des Ln observé lors de la sorption à pH 6 sur la surface de la kaolinite en l'absence d'AF (cf. figure III-2b) n'est plus observé en présence de PPH à  $r$  élevé (figure III-9b). Dans ces conditions, la sorption des Ln légers sur la kaolinite est favorisée par rapport à celle des Ln lourds ce qui reflète un fractionnement induit par la complexation des Ln par la fraction dissoute de l'AF. Cette complexation en solution entrant plus efficacement en compétition contre la complexation de surface pour les Ln lourds que pour les Ln légers, la sorption des Ln légers est favorisée à la surface de la kaolinite.

Ces résultats constituent autant de preuves supplémentaires que le comportement de rétention des métaux à la surface des minéraux en présence d'AFs est gouverné par la distribution des molécules des AFs entre la surface minérale et la solution -elle-même fortement dépendante du rapport AF/minéral-, et par les propriétés de coordination des métaux de ces molécules. Il est donc nécessaire d'obtenir davantage d'informations sur la distribution moléculaire de PPH entre la solution et la surface de l'hématite / de la kaolinite, puisqu'elle est susceptible de déterminer la capacité des molécules sorbées et/ou dissoutes de l'AF à coordonner les métaux dans les systèmes ternaires métaux-acide fulvique-minéral-solution à différents rapports AF/minéral.



**Figure III-10 :** Résultats pour La et Tb issus d'expériences de sorption compétitive des Ln sur la kaolinite, pour des rapports initiaux AF/minéral de 0,6 mgC/m<sup>2</sup> ou 4,8 mgC/m<sup>2</sup>.

### 3. Fractionnement moléculaire de l'acide fulvique et effet sur le comportement des métaux

#### 3.1 Spectres de masse

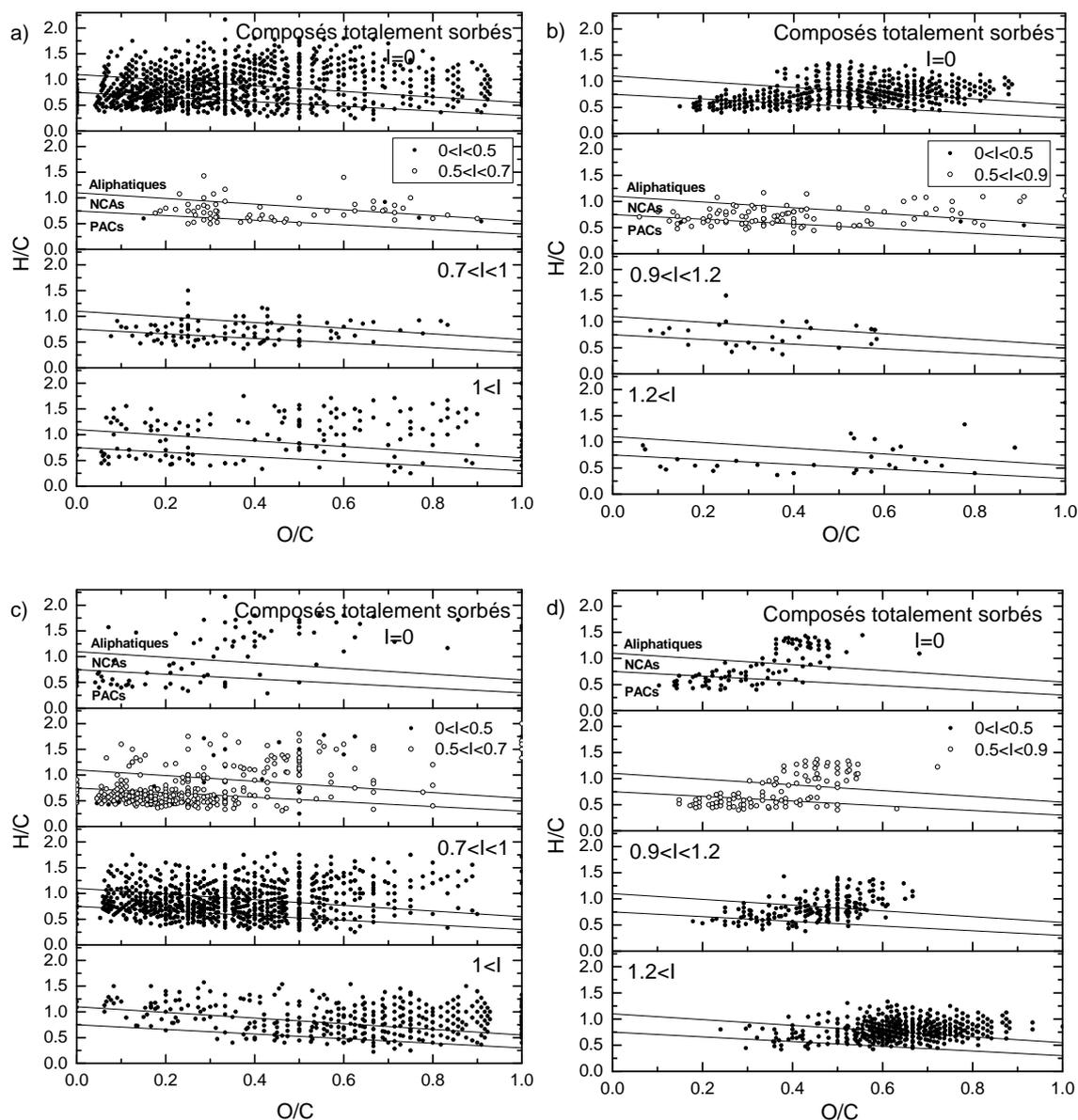
Les spectres de masse ESI(-)-FTMS ont été enregistrés dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z en utilisant le mode d'ionisation négatif pour les surnageants recueillis à la fin des expériences de sorption de PPH sur l'hématite et la kaolinite à pH 3,9. L'effet du rapport AF/minéral a été étudié (cf. figure III-5) et les surnageants analysés ont été collectés à partir d'expériences menées à des valeurs de  $r$  (en mgC/m<sup>2</sup>) conduisant soit à un taux de recouvrement de surface élevé ( $s \approx 0,7$  mgC/m<sup>2</sup> à  $r = 1,4$  mgC/m<sup>2</sup> pour l'hématite, et  $s \approx 0,5$  mgC/m<sup>2</sup> à  $r = 4,8$  mgC/m<sup>2</sup> pour la kaolinite) ou à un taux de recouvrement de surface faible ( $s \approx 0,15$  mgC/m<sup>2</sup> à  $r = 0,1$  mgC/m<sup>2</sup> pour l'hématite). Les résultats des expériences de sorption réalisées à rapport AF/minéral intermédiaire ( $r = 0,6$  mgC/m<sup>2</sup>) sur l'hématite et la kaolinite sont décrits en détail dans le chapitre II. L'annexe IV reporte, à titre d'exemple, les spectres ESI(-)-FTMS enregistrés pour la solution native de PPH et pour les surnageants des expériences à  $r$  élevé. Les courants d'ions totaux (TICs) enregistrés pour ces derniers sont largement inférieurs à ceux obtenus pour la solution native de PPH, en raison de la sorption d'une partie de l'AF au niveau des surfaces minérales. Une caractéristique notable est que de nombreux composés détectés sur les spectres de la solution native ne sont plus détectés sur les spectres des surnageants, ou affichent une intensité de pic plus faible dans les surnageants que dans la solution native. De plus, l'ampleur de la diminution de l'intensité du pic varie

largement d'un composé à l'autre. Ces caractéristiques fournissent des preuves solides d'un important processus de fractionnement de PPH lors de la sorption, c'est-à-dire que certains composés ont été préférentiellement sorbés sur les surfaces minérales. Le terme "composés" correspond ici aux sous-unités de l'AF dont la cohésion est assurée par des forces faibles qui sont perturbées lors des interactions fortes entre l'AF et les surfaces minérales, conformément à la notion d'assemblage supramoléculaire proposée par Piccolo et al. (Piccolo, 2001).

### **3.2 Fractionnement de PPH et effet sur le comportement de Cu, Zn, Cd et Pb**

#### **3.2.1 Systèmes (métaux-)acide fulvique-hématite-solution**

Les formules chimiques attribuées aux composés détectés sur les spectres ESI(-)-FTMS de la solution native de PPH avec un rapport signal/bruit  $> 4$  sont représentées sur des diagrammes de Van Krevelen (VK) en figure II-9. Les composés sont distribués sur une grande partie des diagrammes et appartiennent à trois catégories de molécules définies par leur indice d'aromaticité (IA), à savoir, les composés aromatiques polycycliques (PACs), les composés aromatiques non-condensés (NCAs), et les composés à caractère aliphatique. Une conclusion principale de la présente étude est que le schéma de fractionnement de PPH lors de la sorption à la surface de l'hématite dépend fortement du rapport PPH/hématite. La figure III-11 présente les diagrammes de VK dans lequel les composés de PPH sont triés en fonction de leur degré de sorption relatif sur l'hématite. À faible recouvrement de surface (figures III-11a et III-11b), presque tous les composés sont totalement sorbés, conformément aux résultats macroscopiques montrant 100% de sorption pour l'échantillon d'AF. Les résultats obtenus à recouvrement de surface plus élevé ( $r = 0,6 \text{ mgC/m}^2$ ) sont détaillés dans le chapitre II. A titre de rappel, les tendances générales du fractionnement de sorption sont les suivantes. Premièrement, les composés totalement sorbés ( $I=0$ ) appartiennent à deux groupes de molécules d'identités chimiques spécifiques, réunissant les PACs et les aliphatiques et NCAs fortement oxygénés ( $0,5 < O/C < 0,8$ ) de rapports élémentaires  $H/C < 1,1$ , respectivement. Les aliphatiques et NCAs montrent une diminution du degré de sorption avec la diminution du rapport  $O/C$  et avec l'augmentation du rapport  $H/C$ , et la plupart des composés aliphatiques fortement hydrogénés ( $H/C > 1$ ) sont laissés en solution. Deuxièmement, l'ordre d'affinité de la plupart des composés oxygénés de PPH pour la surface de l'hématite suit l'ordre d'acidité moléculaire, l'échange de ligands à la surface étant le principal mécanisme de sorption.



**Figure III-11** : Diagrammes de Van Krevelen pour les composés de PPH triés en fonction de leur affinité relative pour la surface de l'hématite à pH 3,9 et à  $r = 0,1 \text{ mgC/m}^2$  (a,b) et à  $r = 1,4 \text{ mgC/m}^2$  (c,d), dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z, respectivement.

Un résultat frappant de cette étude est que des tendances très différentes sont observées dans des conditions de  $r$  élevé conduisant à  $s$  élevé et à une forte concentration d'AF en solution (figures III-11c et III-11d). Les composés fortement oxygénés parmi les aliphatiques et les aromatiques non-condensés affichent les degrés de sorption les plus faibles (tandis que les PACs montrent toujours des degrés de sorption élevés). Même des molécules ayant une faible affinité pour les surfaces des oxydes métalliques - tels que les aliphatiques de rapports H/C élevés - présentent des degrés de sorption plus élevés que les aliphatiques et NCAs fortement

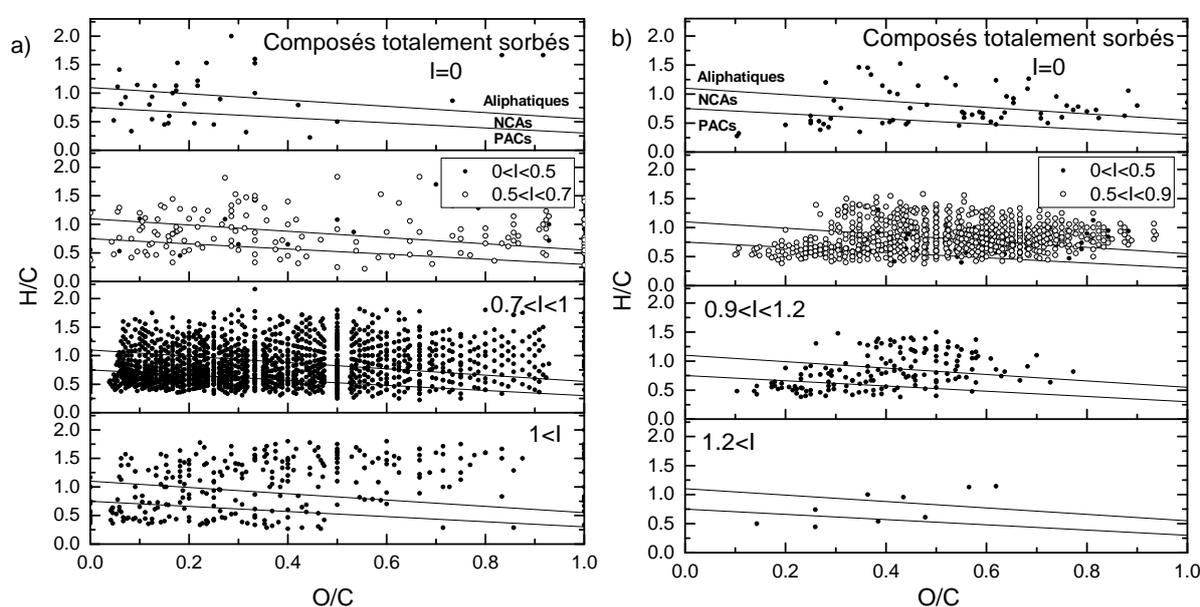
oxygénés comportant de multiples fonctionnalités oxygénées. Ces caractéristiques suggèrent fortement que : (i) les PACs concurrencent fortement la sorption de ces dernières molécules à recouvrement de surface élevé, et/ou (ii) les molécules aliphatiques ou NCAs fortement oxygénées sont impliquées dans la formation de complexes aqueux stables à forte concentration d'AF dissous. Des études antérieures ont montré que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  participent à la formation de complexes métallo-organiques stables avec les SHs en solution (Marsac et al., 2013; Catrouillet et al., 2014). En outre, il est connu depuis longtemps que la présence de SHs augmente les cinétiques de dissolution des oxydes de fer (Zinder et al., 1986).

Les différences dans les tendances de fractionnement observées avec l'augmentation du rapport PPH/hématite permettent d'expliquer les comportements des métaux lors de leur sorption compétitive sur l'hématite. En raison de leur forte acidité de Lewis, Cu et Pb sont associés aux molécules de l'AF les plus fortement oxygénées qui sont bien sorbées à faible recouvrement de surface, ce processus conduisant à un pourcentage élevé de sorption de Cu et Pb (figure III-6). À  $r$  élevé, où seulement quelques molécules comportant de multiples fonctionnalités oxygénées (et dont les sites de coordination sont potentiellement occupés par des atomes de Fe) existent à la surface de l'hématite, une forte compétition a lieu entre Cu et Pb pour la complexation avec les molécules de forte affinité de l'AF sorbées à la surface. En raison de sa plus forte acidité de Lewis, Pb est favorisé par rapport à Cu pour la formation de complexes de surface ternaires. Comme Fe, Cu est susceptible de participer à la formation de complexes aqueux avec les aliphatiques et les NCAs fortement oxygénés. Contrairement à Cu, la sorption de Zn et Cd est favorisée à  $r$  élevé en raison d'un fort degré de sorption des molécules de rapports O/C intermédiaires, auxquelles ces métaux sont préférentiellement associés de par de leur faible acidité de Lewis.

### **3.2.2 Systèmes (métaux-)acide fulvique-kaolinite-solution**

Le fractionnement de PPH lors de sa sorption sur la kaolinite à recouvrement de surface élevé est reporté en figure III-12. Les composés montrant des degrés de sorption élevés comprennent les PACs oxygénés ainsi qu'une grande partie des composés aliphatiques et NCAs, sans effet visible des rapports H/C ou O/C. Aussi, les PACs faiblement oxygénés et les NCAs ne sont que peu ou pas sorbés sur la kaolinite dans ces conditions. La plupart des composés de PPH montrent des valeurs de  $I$  dans une gamme restreinte ( $0,5 < I < 1$ ),

indiquant une faible sélectivité de la surface de la kaolinite. Ces résultats sont similaires à ceux reportés dans le chapitre II, qui montrent une rétention préférentielle à pH 3,5-5 et à faible  $s$  ( $0,15\text{mgC}/\text{m}^2$ ) des composés aliphatiques et NCAs de rapports O/C intermédiaires, en raison de leur (faible) sorption via la formation de liaisons H au niveau des sites aluminols/silanols de faible affinité sur les plans basaux de la kaolinite. Les présents résultats indiquent que (i) la formation de liaisons H est le mécanisme principal régissant la sorption de PPH sur la kaolinite quel que soit le recouvrement de surface, et (ii) l'hématite et la kaolinite présentent des schémas de fractionnement des AFs différents quelles que soient les conditions expérimentales.



**Figure III-12 :** Diagrammes de Van Krevelen pour les composés de PPH triés en fonction de leur affinité relative pour la surface de la kaolinite à pH 3,9 et à  $r = 4,8 \text{ mgC}/\text{m}^2$ , dans les gammes 120-400 m/z (a) et 400-798 m/z (b).

À la lumière de ces résultats, il n'est pas surprenant que l'hématite et la kaolinite affichent des comportements de sorption des métaux distincts (figures III-6 et III-7), la rétention de Zn et Cd étant promue préférentiellement à la surface de la kaolinite (par rapport à la surface de l'hématite) où les molécules de PPH de rapports O/C intermédiaires sont préférentiellement sorbées. À l'inverse, Cu et Pb affichent une faible sorption dans les systèmes kaolinite-solution où ils sont susceptibles de former des complexes métallo-organiques stables avec les molécules les plus oxygénées de l'AF qui restent en solution.

### 3.3 Effet du fractionnement de PPH sur le comportement des lanthanides

Les tendances de fractionnement observées pour la sorption de PPH sur l'hématite (cf. figure III-11) et sur la kaolinite (cf. figure III-12) donnent également des pistes pour l'interprétation du comportement des Ln lors de leur sorption en présence d'AF sur ces deux surfaces minérales.

Les Ln, en tant que forts acides de Lewis, sont associés aux molécules les plus fortement oxygénées de PPH qui montrent des degrés de sorption élevés sur l'hématite à faible recouvrement de surface. En revanche, à s élevé peu de ces molécules comportant de multiples fonctionnalités oxygénées (et dont les sites de coordination sont potentiellement occupés par des atomes de Fe issus de la dissolution de l'hématite) sont sorbées à la surface de l'hématite (cf. figure III-11a). Dans ces conditions, une forte compétition a lieu pour la formation de complexes métallo-organiques de surface avec les quelques molécules sorbées parmi les plus fortement oxygénées de l'AF, et la formation de complexes aqueux avec les nombreuses molécules aliphatiques et NCAs fortement oxygénées restées en solution entre efficacement en compétition avec la complexation de surface. Sur la kaolinite, à rapport AF/minéral intermédiaire la sorption des Ln est favorisée quel que soit le pH en présence de PPH dû à la formation de complexes de surface avec les molécules les plus oxygénées de l'AF sorbées au niveau des sites de forte affinité situés sur les bords des feuillets des particules de kaolinite. Ces sites de forte affinité, présents en quantités limitées sur la surface de la kaolinite, sont saturés à rapport AF/minéral élevé (cf. partie III-3-2-3-2) ce qui provoque dans ces conditions une forte compétition de la complexation en solution avec les molécules fortement oxygénées de l'AF contre la complexation de surface.

### III-4 Conclusion

Les résultats de cette étude apportent des informations importantes sur les processus et les molécules des acides fulviques impliqués dans la rétention des ETMs sur des surfaces minérales de natures différentes (oxyde métallique vs argile). Un résultat principal est que le comportement de sorption des métaux en présence d'AFs est largement influencé par la distribution moléculaire des AFs entre minéral et solution, qui dépend de la nature (oxyde métallique versus argile) et des propriétés des surfaces minérales, ainsi que du rapport AF/minéral dans le cas de l'hématite.

Les résultats ont mis en évidence que les différents comportements de sorption observés pour Cu, Zn, Cd et Pb sur une même surface minérale résultent de l'association des métaux avec différentes molécules des AFs. De par leur plus forte acidité de Lewis, Cu et Pb sont majoritairement associés aux molécules les plus oxygénées des AFs tandis que Zn et Cd sont associés à des molécules de rapports O/C intermédiaires. Les données ESI-FTMS sur le fractionnement de PPH sur l'hématite et la kaolinite à rapport initial AF/minéral intermédiaire ( $r \approx 0,6 \text{ mgC/m}^2$ ) montrent des tendances différentes pour les deux surfaces minérales. Les molécules les plus oxygénées sont préférentiellement sorbées sur la surface de l'hématite sur toute une gamme de pH acide (pH 3-7) -du fait de leur forte affinité pour cette surface- par rapport aux molécules de O/C intermédiaires qui montrent de faibles degrés de sorption. En revanche, le schéma de sorption observé pour PPH sur la kaolinite montre que les molécules les plus oxygénées des AFs présentent des degrés de sorption -notamment à  $\text{pH} \geq 5$  du fait de leur complexation avec l'Al dissous issu de la dissolution de la kaolinite-, plus faibles que ceux des molécules de ratios O/C intermédiaires qui sont relativement bien sorbées sur l'ensemble de la gamme de pH. Ainsi, sur l'hématite, la sorption de Cu et Pb est favorisée par rapport à celle de Zn et Cd dû à des degrés de sorption plus élevés des molécules fortement oxygénées comparé aux molécules de O/C intermédiaires, tandis que l'inverse se produit sur la kaolinite.

Les données obtenues pour les lanthanides dans le système Ln-PPH-hématite à faible rapport PPH/hématite ont montré que la sorption des Ln est favorisée par la présence de PPH dû à la formation de complexes de surface avec les molécules les plus oxygénées de l'AF (auxquelles sont préférentiellement associés les Ln de par leur forte acidité de Lewis), qui comportent de multiples fonctionnalités réactives et qui sont fortement sorbées sur la surface de l'hématite du fait de leur forte affinité pour cette surface. Sur la kaolinite, à rapport AF/minéral

intermédiaire la sorption des Ln est favorisée quel que soit le pH en présence de PPH dû à la formation de complexes de surface avec les molécules les plus oxygénées de l'AF sorbées au niveau des sites de forte affinité situés sur les bords des feuillets des particules de kaolinite.

Ces résultats montrent bien que le comportement de sorption des métaux sur des surfaces minérales en présence d'AFs est gouverné par le schéma de fractionnement des AFs sur les surfaces minérales, lui-même dépendant de la nature (oxyde versus argile) et des propriétés des surfaces minérales.

Un autre résultat important est que le rapport AF/minéral joue un rôle essentiel dans la détermination du comportement de rétention des métaux à la surface des oxydes métalliques. Ainsi, à rapport AF/hématite élevé ( $r = 1,4 \text{ mgC/m}^2$ ) les molécules les plus oxygénées des AFs sont très peu sorbées sur la surface, probablement en raison d'une forte compétition due à la complexation du fer dissous provenant de la dissolution de l'hématite. Peu de molécules riches en groupes fonctionnels oxygénés sont présentes à la surface de l'hématite, et les sites de coordination de ces molécules sont potentiellement occupés par des atomes de Fe. Il en résulte une forte compétition entre Cu et Pb pour les sites de coordination des molécules des AFs sorbées, remportée par Pb qui est un plus fort acide de Lewis. Ceci explique que la sorption de Cu sur l'hématite soit fortement inhibée à  $\text{pH} > 4,5$ , dans ces conditions (Cu participant alors à la formation de complexes métallo-organiques en solution). Ce résultat, bien différent de ce qui est observé à des valeurs de  $r$  plus faibles, est un bon exemple reflétant l'importance du rapport AF/minéral dans le comportement de rétention des métaux à la surface des oxydes en présence d'AFs.

Les données ont également mis en évidence un net effet du rapport AF/minéral sur le comportement de sorption des lanthanides dans les systèmes Ln-PPH-hématite. Comme détaillé précédemment, à rapport AF/hématite élevé ( $r = 1,4 \text{ mgC/m}^2$ ) peu de sites de coordination des molécules les plus fortement oxygénées de PPH sont disponibles à la surface de l'hématite. Il en résulte une forte compétition de la complexation des Ln par les nombreuses molécules fortement oxygénées de PPH qui existent en solution contre leur coordination par les quelques sites disponibles à la surface de l'oxyde. Cela explique notamment que la sorption des Ln sur l'hématite soit fortement inhibée à  $\text{pH} > 6$  dans ces conditions (dû à la formation de complexes métallo-organiques en solution). Cette forte contribution de la complexation par la fraction dissoute de l'AF modifie considérablement la distribution des Ln à la surface de l'oxyde. En effet, l'effet tetrad observé lors de la sorption des Ln sur l'hématite en l'absence de PPH est totalement inhibé en présence d'AF à rapport

AF/minéral élevé. Dans ces conditions où l'AF est distribué entre hématite et solution (50% d'AF sorbé), le fractionnement des Ln résulte d'une compétition entre la formation de complexes Ln-AF en solution et à la surface des minéraux des sols. La complexation en solution est plus efficace en compétition contre la complexation de surface pour les Ln lourds que pour les Ln légers, ce qui inhibe le fractionnement provoqué par la complexation de surface. Ces résultats constituent autant de preuves supplémentaires que le comportement de rétention des métaux à la surface de l'hématite en présence d'AFs est gouverné par la distribution des molécules des AFs entre la surface minérale et la solution, elle-même fortement dépendante du rapport AF/minéral, et par les propriétés de coordination des métaux de ces molécules.

Cette étude est la première à combiner des données macroscopiques sur la rétention des métaux avec des données moléculaires sur le fractionnement de sorption des AFs sur des surfaces minérales de natures différentes (hématite et kaolinite), dans le but de déterminer les effets du fractionnement des AFs sur la sorption compétitive de Cu, Zn, Cd et Pb d'une part, et des Ln d'autre part, sur un oxyde métallique et sur une argile à différents taux de recouvrement de surface. Au vu des résultats obtenus, il apparaît clairement que la construction d'une description claire et complète du cycle des métaux dans les sols requiert une bonne connaissance de la distribution moléculaire des acides fulviques entre solution et surfaces minérales d'intérêt pour les sols. En particulier, les études du comportement des métaux aux interfaces minéral-solution doivent tenir compte du fractionnement moléculaire des AFs, qui dépend à la fois des propriétés de surface des minéraux et du recouvrement des surfaces minérales par les AFs.

## Chapitre IV – Etude des dynamiques couplées de la matière organique et des ETMs dans les sols



## IV-1 Introduction

La connaissance du comportement de rétention / migration des éléments traces métalliques (ETMs) tels que Cu, Zn, Cd, Pb et des éléments de terres rares (REEs) dans les systèmes sols est d'un intérêt majeur dans de nombreuses problématiques environnementales telles que les processus biogéochimiques ayant lieu pendant l'altération des roches ou le devenir environnemental des ETMs disséminés dans les sols par des sources anthropiques en raison de l'urbanisation, des activités industrielles (e.g. les activités minières) ou encore des activités agricoles (e.g. l'épandage de boues). En particulier, la distribution des ETMs entre les surfaces minérales et les solutions des sols gouverne la dissémination des micropolluants métalliques dans les milieux aquatiques, des eaux de percolation jusqu'aux rivières et aux eaux souterraines, ainsi que la biodisponibilité et les apports en micropolluants aux plantes –et aux espèces animales via la chaîne trophique–.

La répartition des ETMs entre les surfaces et les solutions des sols est gouvernée par leur spéciation (Lee et al., 1998; Bradl, 2004), qui dépend de plusieurs paramètres tels que l'affinité des métaux pour des ligands dissous et / ou pour des ligands existant aux interfaces minéral/solution des sols (e.g. Land et al., 1999), la structure et la stabilité des espèces métalliques formées (Duddy, 1980; Topp et al., 1985; Braun et al., 1993), ainsi que les conditions physico-chimiques qui prévalent dans le sol (Nesbitt, 1979). Les processus de sorption responsables de la rétention de Cu, Zn, Cd et Pb dans les sols incluent une variété de mécanismes (Sposito, 1981), tels que l'échange d'ions (McBride, 1994), la (co)précipitation (Bradl, 2004) et la complexation de surface (Lee et al., 1998; Srivastava et al., 2005). Les principaux paramètres affectant le taux de sorption sont le pH et la force ionique (Harter, 1983), la présence d'espèces compétitrices ou complexantes (Benjamin and Leckie, 1981), ainsi que la nature et la concentration du substrat (Spark et al., 1995). Il est aussi largement reconnu que la sorption des métaux à la surface des minéraux est fortement influencée par la présence de substances humiques (SHs ; Davis, 1984; Davis and Leckie, 1978). De nombreuses études (Lee et al., 1998; Adriano, 2001; Covelo et al., 2004; Tipping et al., 2006; Vega et al., 2006; Rothwell et al., 2007; Dragović et al., 2008) ont estimé que la matière organique joue un rôle fondamental dans le comportement de Cu, Zn, Cd et Pb dans les sols, soit par sa participation à la formation de complexes métallo-organiques au niveau des interfaces minéral-solution ou par des interactions ioniques (ce qui conduit à la rétention des

métaux), soit par sa participation à la formation de complexes métallo-organiques en solution (ce qui accroît la mobilité des métaux).

Le comportement migratoire des REEs dans les sols résulte également d'une compétition entre des processus variés, tels que la précipitation de minéraux secondaires –par exemple de phosphates de REEs légers (LREE) peu solubles (LREE) (Liu and Byrne, 1997)–, la formation de complexes de REEs sur les surfaces minérales des sols tels que les hydroxydes d'Al/Fe ou les argiles (Fairhurst et al., 1995; Wang et al., 2006; Yang et al., 2013), et la complexation des REEs en solution (Cantrell and Byrne, 1987; Lee and Byrne, 1993; Johannesson et al., 1995; Liu and Byrne, 1998; Yamamoto et al., 2005; Sonke and Salters, 2006; Pourret et al., 2007; Bryan et al., 2012). Un travail considérable a été consacré à l'étude de la complexation des REEs avec des ligands organiques ou inorganiques dissous qui sont susceptibles d'améliorer la mobilité des REEs dans les sols, et de concurrencer efficacement la sorption ou la précipitation des REEs. De nombreuses études (Cantrell and Byrne, 1987; Lee and Byrne, 1993; Liu and Byrne, 1998; Luo and Byrne, 2004) ont mentionné les anions carbonates comme les principaux ligands inorganiques complexant les REEs dans les sols. Comme la stabilité des complexes REE-carbonates croît avec le numéro atomique du métal complexé (Cantrell and Byrne, 1987), la formation de tels complexes en solution induit un fractionnement entre REEs légers et lourds, ces derniers étant préférentiellement mobilisés. La complexation des lanthanides par des substances humiques a été soigneusement étudiée dans deux études récentes, et des résultats contrastés ont été reportés pour les constantes de complexation REE-SHs déterminées pour les 14 lanthanides d'origine naturelle (Yamamoto et al., 2005; Yamamoto et al., 2006; Sonke and Salters, 2006). Sonke et Salters ont constaté une augmentation régulière et progressive de la valeur des constantes de complexation de La à Lu, en raison de l'effet de contraction des lanthanides. Yamamoto et al. ont rapporté un schéma tout à fait différent, avec des constantes de complexation plus élevées pour les Ln moyens que pour les Ln légers et lourds. Des études de sorption en réacteurs fermés ont également montré que le pourcentage de sorption des REEs sur les oxyhydroxydes de Fe augmente avec le numéro atomique des REEs, ce qui suggère que la formation de complexes de surface entraîne un fractionnement entre les terres rares légères (LREEs) et lourdes (HREEs) dans les systèmes sols (Bau, 1999; Ohta and Kawabe, 2001; Davranche et al., 2004). De nombreuses études expérimentales, certaines d'entre elles utilisant des techniques spectroscopiques, ont évalué le rôle des SHs dans la sorption des REEs (Allard et al., 1989; Ledin et al., 1994; Fairhurst et al., 1995; Samadfam et al., 1998; Davranche et al., 2004; Tan et al., 2008; Janot et

al., 2013; Yang et al., 2013). Les auteurs ont généralement reporté une augmentation de la rétention des REEs à pH acide due à la formation de complexes métal-SHs à l'interface solide-solution, et une diminution de la rétention des REEs à pH basique en raison de la complexation des métaux en solution. De plus, Davranche et al. (2004) ont effectué des expériences de sorption des REEs sur un oxyhydroxyde de Fe et font état d'une inhibition du fractionnement des REEs en présence de SHs. Ils ont expliqué ce résultat par la formation de complexes métal-SHs qui se lient à la surface minérale du côté de la molécule organique, provoquant une distribution des terres rares à la surface de l'oxyde régie par le comportement de SHs. A la lumière de cette courte revue, il est clair que l'interprétation du comportement de migration/rétention des REEs, ainsi que des schémas de fractionnement des terres rares observés dans les sols, doit prendre en compte l'ensemble des processus mentionnés ci-dessus et impliquant les REEs en solution et aux interfaces minéral-solution.

Il est important de noter que les études expérimentales mentionnées ci-dessus ont été réalisées en considérant les SHs comme des matériaux « bulks », c'est-à-dire en considérant des propriétés chimiques moyennes pour ces mélanges très complexes. En effet, les SHs telles que les acides fulviques (AFs) ou humiques (AHs) sont des mélanges de plusieurs milliers de substances polymériques (Aiken et al., 1985; Piccolo, 2001). Elles montrent une grande variété dans la composition, la structure et la réactivité de leurs composants et de leurs groupes fonctionnels (Swift, 1989; Plancque et al., 2001). En outre, elles ont la capacité d'interagir aussi bien avec les métaux dissous (Dobbs et al., 1989) qu'avec les surfaces des argiles ou des (oxy)hydroxydes métalliques (Ochs et al., 1994; Schlautman and Morgan, 1994; Feng et al., 2005), ce qui peut conduire à leur fractionnement lors du processus de sorption des SHs dans les sols. Des études expérimentales réalisées sur des systèmes modèles ont apporté des preuves spectroscopiques (Meier et al., 1999; Claret et al., 2008; Ghosh et al., 2009) et même à l'échelle moléculaire (Reiller et al., 2006; Galindo and Del Nero, 2014; Galindo and Del Nero, 2015) que les substances humiques peuvent subir un fort fractionnement chimique lors de leur sorption sur de telles surfaces minérales. Ce fractionnement de sorption des SHs a une forte influence sur les caractéristiques de surface (réactivité, charge, capacité de sorption) des minéraux, ainsi que sur la capacité de la matière organique dissoute à complexer les métaux dans de nombreux systèmes géochimiques (Ochs et al., 1994; Schlautman and Morgan, 1994; Janot et al., 2013; Yang et al., 2013). Cependant, il existe d'importantes lacunes entre les études expérimentales ayant détaillé le fractionnement des SHs sur des surfaces minérales, et les études de terrain portant sur la distribution des

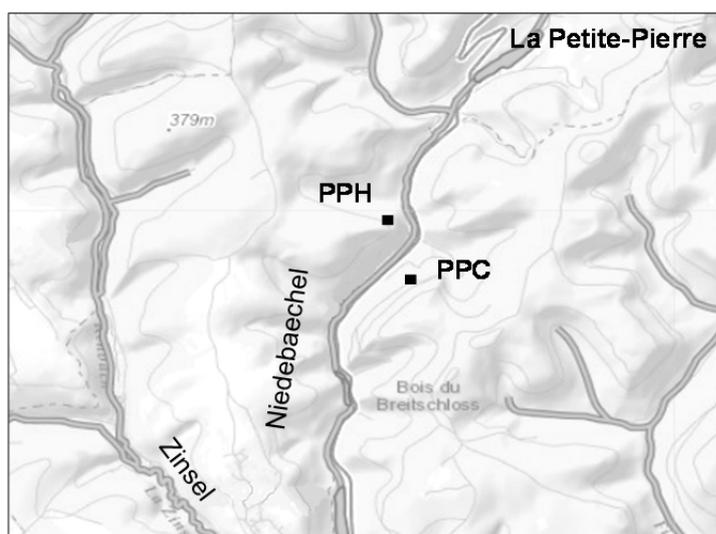
ETMs dans des profils de sols. Afin de combler ces lacunes et d'acquérir des connaissances sur l'effet du fractionnement des SHs sur le comportement migratoire des ETMs dans les sols, il est nécessaire de fournir des descriptions combinées de la distribution moléculaire des SHs et des bilans massiques des ETMs dans les sols.

Dans ce chapitre, nous étudierons les dynamiques couplées des cycles de la matière organique et des ETMs dans deux systèmes de sols développés sur grès (PPH et PPC) et sous différentes couvertures végétales (forêts de hêtres et de conifères, respectivement), en combinant des descriptions à l'échelle moléculaire de la distribution des molécules constitutives des AFs des sols avec des informations détaillées sur la distribution / la sorption des ETMs dans les profils de sols. Des analyses chimiques et des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur des échantillons prélevés le long de profils de sol (jusqu'à 30 cm de profondeur), afin d'obtenir leurs compositions minéralogiques et leurs teneurs en éléments majeurs et traces. Des calculs de bilans massiques ont été effectués afin d'obtenir des informations sur les processus de rétention des ETMs dans les sols lors de leur formation. Une procédure d'extraction séquentielle dérivée de celles développées par Rauret et al. (1999) et par Tessier et al. (1979) a été réalisée sur les échantillons de sol pour déterminer les distributions de Cu, Zn, Pb, Cd et des REEs entre les différentes phases des sols, et pour acquérir des connaissances sur les processus de sorption des ETMs. La spectrométrie de masse ultra-haute résolution (ESI-FTMS) a été utilisée pour analyser les solutions natives d'AFs issues d'extractions des SHs effectuées sur les différents échantillons des sols PPH et PPC. Les résultats ESI-FTMS obtenus ont permis de déterminer, à l'échelle moléculaire, la distribution des molécules constitutives des AFs avec la profondeur dans les profils de sols. Ces résultats, combinés à des informations minéralogiques et chimiques détaillées sur les échantillons de sols, ont permis d'appréhender les cycles couplés des acides organiques naturels et des ETMs dans les deux profils, en rapport avec la composition minéralogique des sols.

## IV-2 Matériel et méthodes

### 1. Prélèvement des échantillons

Des échantillons de sols ont été prélevés dans le massif des Vosges, dans le nord-est de la France, à 3km au sud-ouest de la ville de La Petite-Pierre (cf. Figure IV-1). Ce site fait partie du bassin de la Moder, et est traversé par le Niederbaechel (affluent de la Zinsel). Le relief dans ce domaine est modéré, avec des altitudes variant de 250 à 400m. Le climat est océanique avec une influence continentale, avec des précipitations moyennes d'environ 1300 mm par an. Ce site a été choisi car il offre deux couvertures végétales différentes dans une zone restreinte –forêts de hêtres et de conifères respectivement situées sur le côté ouest et sur le côté est du Niederbaechel– ce qui permet d'étudier l'effet du couvert végétal sur la composition de la matière organique et sur le comportement des métaux lourds dans des sols développés sur grès.



**Figure IV-1:** Carte schématique du site de prélèvement.

La roche mère est un grès datant du Trias inférieur et appartenant à l'unité stratigraphique du Buntsandstein Moyen (cartes géologiques du Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 2000). La roche est principalement constituée de quartz, d'orthoclase (feldspaths potassiques) et de muscovite, ces deux derniers minéraux étant sensibles aux altérations physiques et montrant des taux d'altération élevés qui peuvent potentiellement entraîner la néoformation de minéraux argileux tels que l'illite, la smectite ou la kaolinite, et d'(oxy)hydroxydes de fer

(Eggleton and Buseck, 1980; Banfield and Eggleton, 1990). Le sol de ce site est un cambisol dystrique, c'est-à-dire un sol sableux, très acide et faiblement podzolisé, et montrant une faible différenciation des horizons (carte FAO-UNESCO, 1990).

Deux carottes de sols ont été prélevées en Décembre 2013 pour chacun des deux points de prélèvement qui correspondent aux différents couverts végétaux étudiés (les échantillons prélevés sous couvert de hêtraie sont notés PPH, et les échantillons sous couvert de conifères sont notés PPC). Les points de prélèvement sont situés de chaque côté du Niederbaechel. Les quatre carottes ont été prélevées à des profondeurs de 0-30cm à l'aide de tubes en polypropylène. Pour chaque point d'échantillonnage, une carotte a été homogénéisée pour les analyses de la matière organique dans l'ensemble du profil considéré comme un échantillon global (notés PPH0-30 et PPC0-30 pour les échantillons prélevés sous hêtraie et sous conifères, respectivement). L'autre carotte a été congelée et découpée en sous-échantillons de 5cm d'épaisseur pour les analyses en fonction de la profondeur. Chaque sous-échantillon est noté SS-PPH ou SS-PPC en fonction du point d'échantillonnage, avec un indice indiquant la profondeur du sous-échantillon (par exemple SS-PPH<sub>5-10</sub>: sous-échantillon du profil PPH situé entre 5 et 10 cm sous la surface du sol). Un échantillon de la roche-mère a été extrait d'un affleurement près des carottes prélevées. Tous les échantillons ont été conservés congelés et dans l'obscurité jusqu'à utilisation. Un échantillon d'eau ( $W_{PPC}$ ) a également été collecté à partir d'un petit cours d'eau drainant le site d'échantillonnage PPC. Cet échantillon a été filtré à 0,45  $\mu\text{m}$  et utilisé pour les analyses chimiques et les extractions des AFs directement après la collecte.

Les profils des carottes sont conformes à la classe de sol indiquée précédemment (cf. partie IV-II-1), et montrent un mince horizon ochrique (c.a. 5cm) enrichi en matière organique, au-dessus d'un large horizon sableux cambique montrant une décoloration brunâtre le long du profil. Le pH des sols a été mesuré selon la norme ISO 10390: 2005, et augmente avec la profondeur de pH 3,1 à pH 4,1 dans les deux profils.

## **2. Méthodes analytiques**

### **2.1 Minéralogie des sols et de la roche**

Afin de déterminer la composition minéralogique des échantillons, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur différents sous-échantillons

(correspondant aux profondeurs de 5-10cm, 15-20cm et 25-30cm) des profils de sols PPH et PPC, et sur la roche mère. Les mesures ont été réalisées à la fois sur la roche totale et sur les fractions argileuses ( $< 2 \mu\text{m}$ ) à l'aide d'un diffractomètre Brucker Endeavor D4. Les fractions argileuses ont été isolées par décantation, et orientées sur lames de verre. Trois analyses par DRX ont été réalisées pour chaque échantillon: a) sans traitement, b) après saturation à l'éthylène glycol pendant 12 heures, et c) après chauffage à  $490^\circ\text{C}$  pendant 2 heures (Bout-Roumazeilles et al., 1999). Les minéraux argileux ont ensuite été identifiés sur la base de leurs espacements inter-foliaires (Brindley and Brown, 1980):

- Les minéraux argileux interstratifiés de type smectite/chlorite ont été caractérisés par un pic à  $14,1 \text{ \AA}$  –inchangé après saturation à l'éthylène glycol–, et par un pic à  $12 \text{ \AA}$  après chauffage;
- Les minéraux argileux interstratifiés de type illite/smectite ont été caractérisés par un pic entre  $11$  et  $13 \text{ \AA}$  décalé à  $11,5 - 13,5 \text{ \AA}$  après saturation à l'éthylène-glycol, et un pic à  $10 \text{ \AA}$  après chauffage;
- L'illite a montré un pic de base à  $10 \text{ \AA}$  dans les trois tests;
- La kaolinite a été caractérisée par un pic à  $7,1 \text{ \AA}$  disparaissant après chauffage.

Une estimation semi-quantitative du pourcentage de chaque minéral dans la fraction argileuse a été réalisée, avec une erreur dans la reproductibilité des mesures inférieure à 5% pour chaque minéral.

## 2.2 Composition chimique des échantillons

La teneur en carbone organique total (COT) des sous-échantillons SS-PPH et SS-PPC a été déterminée par oxydation sulfochromique selon la norme ISO 14235: 1998, avec une précision de  $\pm 5\%$  sur les mesures.

Des analyses chimiques ont été réalisées sur tous les sous-échantillons de sols, sur la roche mère et sur l'échantillon d'eau. Les échantillons solides ont été broyés ( $< 80 \mu\text{m}$ ), séchés à  $105^\circ\text{C}$ , minéralisés par fusion alcaline avec  $\text{LiBO}_2$ , puis repris dans une solution de  $\text{HNO}_3$  concentré. L'échantillon d'eau ( $W_{\text{PPC}}$ ) a été filtré  $< 0,45\mu\text{m}$  et acidifié à l'acide nitrique concentré jusqu'à pH 2. Les analyses des éléments majeurs ont été faites à l'aide d'un spectromètre d'émission optique à plasma couplé par induction (ICP-OES) Thermo Fischer ICAP 6500, et les analyses des éléments traces ont été réalisées avec un spectromètre de masse à plasma couplé par induction (ICP-MS) Thermo Elemental X7. Les incertitudes analytiques sur les mesures ICP-OES et ICP-MS sont respectivement  $< 10\%$  et  $< 5\%$ .

Des calculs de bilans massiques ont été effectués à partir des résultats des analyses chimiques selon l'approche de l'élément immobile (Goldich, 1938; Nesbitt, 1979). Le thorium a été choisi pour la normalisation en raison de sa très faible solubilité dans les milieux géochimiques de surface (Gabelman, 1977). Le bilan massique (gain absolu ou perte absolue) d'un élément dans un échantillon de sol (EG/P, en %) par rapport à la roche-mère a été calculé selon l'équation suivante (Nesbitt, 1979):

$$EG/P(\%) = \left( \frac{(E_s/I_s)}{(E_r/I_r)} - 1 \right) \cdot 100$$

avec  $E_s$  et  $E_r$  les concentrations de l'élément E dans l'échantillon de sol et dans la roche mère, respectivement, et  $I_s$  et  $I_r$  les concentrations de l'élément immobile (Th) dans l'échantillon de sol et la roche mère, respectivement.

La répartition des ETMs entre les différentes phases solides des sols a été évaluée en soumettant chaque sous-échantillon de sol (des séries SS-PPH et SS-PPC) à des extractions chimiques séquentielles. Une grande variété de procédures d'extraction ont été proposées dans la littérature (Tessier et al., 1979; Schuman, 1985; Li et al., 1995; Ure et al., 1995; Hall et al., 1996; Rauret et al., 1999), dont la sélectivité et l'efficacité ont été discutées (Sholkovitz, 1989; Shan and Chen, 1993; Calmano et al., 2001). La procédure utilisée ici est une combinaison des méthodes décrites par Tessier et al. (1979) et Rauret et al. (1999). Elle est constituée de cinq étapes successives impliquant différentes solutions d'extraction d'acidités croissantes. Le tableau IV-1 décrit la procédure d'extraction séquentielle pour 1g sec de sous-échantillon préalablement tamisé à 1mm. Après chaque étape, la solution d'extraction a été recueillie dans des tubes en PEHD, acidifiée à  $\text{pH} < 2$  en utilisant du  $\text{HNO}_3$  concentré et stockée à  $3^\circ\text{C}$  jusqu'à l'analyse des teneurs en éléments traces par ICP-MS. Les résultats sont donnés avec une incertitude inférieure à 10%. Toutes les solutions ont été préparées en utilisant des produits chimiques de qualité « réactif » et de l'eau ultra-pure (pureté  $> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Le pourcentage d'ETM extrait à chaque étape est calculé par rapport à la teneur totale en ETM de l'échantillon, telle que déterminée après minéralisation de l'échantillon total par fusion alcaline (cf. concentrations rapportées en annexe V).

Etape	Fraction	Réactifs	pH	Température	Durée
1	Echangeables	8 mL 1M MgCl <sub>2</sub>	7	20 °C	1 h
2	Carbonates	8 mL 1M CH <sub>3</sub> COONa	5	20 °C	5 h
3	Fe - Mn oxydes	40 mL 0.25M (NH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	20 °C	16 h
4	Matière organique	3 mL 0.02M HNO <sub>3</sub> + 5 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	85 °C	2 h
		3 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	85 °C	3 h
		5 mL 3.2M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> in 20% HNO <sub>3</sub>		20 °C	30 min
5	Résidu	2 mL HClO <sub>4</sub> + 10 mL HF 1 mL HClO <sub>4</sub> + 10 mL HF 1 mL HClO <sub>4</sub> 10 mL HNO <sub>3</sub> 10 mL aqua regia 5 mL HNO <sub>3</sub>		Chauffage jusqu'à évaporation quasi-totale, et ajout de l'acide suivant.	

**Tableau IV-1:** Procédure d'extraction séquentielle pour la détermination de la répartition des ETMs entre les différentes phases solides des sols, adaptée de Tessier et al. (1979) et Rauret et al. (1999).

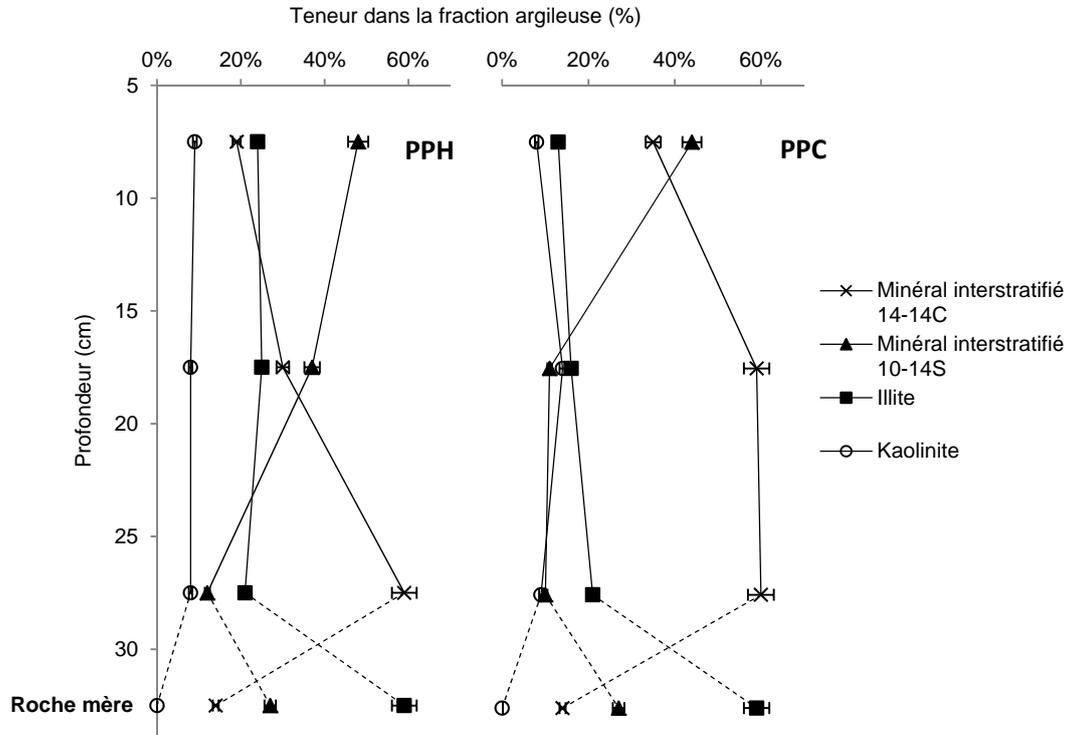
### 2.3 Extraction et analyse des acides fulviques

Des extractions des substances humiques (SHs) ont été effectuées sur tous les sous-échantillons SS-PPH et SS-PPC, ainsi que sur l'échantillon d'eau (W<sub>PPC</sub>), pour caractérisation des AFs à l'échelle moléculaire par spectrométrie de masse haute-résolution à ionisation électrospray (ESI-FTMS). Les extractions ont été effectuées sur les échantillons préalablement tamisés à 1mm et séchés à température ambiante (< 35 °C), en suivant la méthode décrite dans la partie II-2-1-2-1, chapitre II. L'instrumentation ESI(-)-FTMS, les conditions d'analyse et l'interprétation des données sont également décrites dans le chapitre II, partie II-2-3.

Les spectres UV-visible des solutions d'AFs ont été enregistrés à l'aide un spectromètre Cary 100 (Varian), et le rapport spectral des absorbances à 254 et 204 nm a été déterminé pour chaque échantillon.

## IV-3 Résultats

### 1. Composition minéralogique des échantillons



**Figure IV-2:** Composition minéralogique (en % massique) des fractions argileuses des différents sous-échantillons de sols des profils PPH et PPC et de la roche mère, en fonction de la profondeur.

Les analyses par DRX indiquent que les échantillons de sols SS-PPH et SS-PPC ainsi que la roche mère (grès) sont principalement constitués de quartz et de feldspaths potassiques. La figure IV-2 montre la composition minéralogique des fractions argileuses ( $< 2 \mu\text{m}$ ) le long des profils de sol et dans la roche mère. La fraction argileuse de la roche mère est composée d'illite, et de faibles quantités de minéraux argileux interstratifiés de deux types différents. L'un d'eux est de type illite/smectite. L'autre est un minéral interstratifié non-gonflant avec un espacement des couches de  $14 \text{ \AA}$  diminuant à  $12 \text{ \AA}$  après chauffage. Les minéraux présents dans les fractions argileuses des sols sont semblables à ceux de la roche mère, à savoir de l'illite et des argiles interstratifiées, mais incluent également de faibles quantités de kaolinite. A la différence de la roche mère, tous les échantillons de sols présentent de faibles quantités

d'illite. La partie supérieure du profil PPH est dominée par l'interstratifié illite/smectite (de 5 à 20 cm de profondeur), tandis que l'argile interstratifiée non-gonflante domine à 25-30 cm de profondeur. En revanche, celle-ci est l'argile principale de 10 à 30 cm de profondeur dans le profil PPC où l'illite/smectite prédomine uniquement dans la couche supérieure (SS-PPC<sub>5-10</sub>).

Plusieurs études ont rapporté une évolution de l'illite vers des minéraux argileux smectiques lors de l'altération des sols (Robert, 1973; Elsass et al., 1997). Les auteurs ont généralement proposé des réactions de transformation impliquant la formation d'argiles intermédiaires à couches mixtes, via la libération en solution du cation interfoliaire  $K^+$  de l'illite due à l'altération des bords, et l'expansion de l'espace interfoliaire de l'illite en interfoliaire smectique par intercalation de cations hydratés. Par conséquent, la faible teneur en illite dans les échantillons de sols est due à la transformation de l'illite primaire (I) en illite/smectite (I/S). Le minéral interstratifié non gonflant identifié dans les échantillons a montré un effondrement de 14,1 Å à 12 Å après chauffage à 490 °C, ce qui est cohérent avec la présence d'interstratifiés chlorite/vermiculite (C/V) du même type que celui décrit par Johnson (1964). L'origine de ces minéraux chlorite-vermiculite 1:1 régulièrement interstratifiés a été attribuée par l'auteur à l'altération de la chlorite primaire par le lessivage des ions magnésium des couches brucitiques de la chlorite. Senkayi et al. (1981) ont également rapporté la transformation d'une chlorite issue de schistes ligneux de l'est du Texas en smectite par la formation d'intermédiaires chlorite/vermiculite régulièrement interstratifiés.

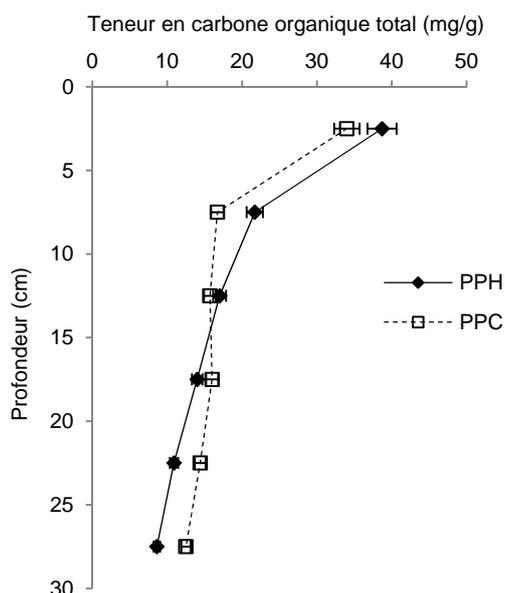
Les associations d'argile suivantes se succèdent de 30cm de profondeur jusqu'à la surface pour les deux profils de sol (Ka désignant la kaolinite):  $C/V > I > I/S > Ka$  puis  $I/S > C/V \geq I \geq Ka$ . La séquence générale de néoformation des argiles (argiles vermiculitiques puis smectiques près de la surface) résultant de l'altération des minéraux primaires 2:1 est compatible avec une plus forte altération par les solutions de sol à proximité de la surface. Carnicelli et al. (1997) ont effectué des analyses par infrarouge (IR) et par DRX sur les fractions argileuses d'un spodosol. Les auteurs ont montré que la première étape d'altération de la chlorite dans un tel milieu géochimique est caractérisée par l'élimination partielle du feuillet hydroxyde (principalement magnésien) de la chlorite primaire, accompagnée de la migration de l'Al d'une position tétraédrique à une position octaédrique (suite à l'expulsion de Mg des octaèdres) et enfin à l'espace interfoliaire. Les auteurs suggèrent que, près de la surface du sol, des agents organiques complexants modifient les équilibres de l'Al, favorisant la solubilisation et le retrait de l'Al de l'interfoliaire des minéraux 2:1, alors que le processus de réduction de la charge de couche continue et les amène à une nature smectique. Aussi, les

auteurs ont noté que l'illite semble commencer à s'altérer plus haut dans les profils que la chlorite, ce qui est également observable dans les deux profils de sol étudiés ici. En cohérence avec les conclusions de Carnicelli et al. (1997), nous interprétons la vermiculitisation de la chlorite (conduisant à un interstratifié C/V) en tant que première étape d'altération des argiles primaires présentes plus en profondeur dans le profil, les minéraux C/V qui existent à proximité de la surface du sol étant les produits de cette altération. L'illite est altérée plus haut dans les profils soumis à des flux plus importants de solutions de sols acides contenant des molécules organiques complexantes, ce qui se traduit par la transformation de l'illite en argile interstratifiée smectique (soit par une couche intermédiaire alumineuse ou non). L'altération près de la surface sol des minéraux C/V contribue probablement à la formation des argiles gonflantes observées dans les parties supérieures des profils. L'altération semble être plus intense dans le profil PPH, car des quantités relativement importantes de minéraux interstratifiés 10-14S sont formés à plus grande profondeur que dans le profil PPC. Néanmoins, il faut souligner que les argiles observées dans les profils de sol reflètent une altération intermédiaire plutôt qu'une altération intense, car la kaolinite (argile 1:1 se formant à partir de solutions diluées en tant que quasi-dernier membre de la séquence d'altération des silicates) est formée en faibles quantités dans les profils.

Il est bien connu que la dissolution des minéraux chloritiques libère des quantités importantes de Mg, Fe, Al, et Si en solution (Bettison-Varga and MacKinnon, 1997; Lawson et al., 2007; Velde and Barré, 2009). La lixiviation de Mg, Fe, Al et Si est en accord avec les résultats des bilans de masse (cf. figure IV-3), qui montrent de fortes pertes absolues pour ces éléments. Il est à noter que les pertes absolues en Al sont plus faibles pour le sous-échantillon SS-PPC<sub>20-25</sub> que pour les autres, ce qui est cohérent avec les quantités élevées de C/V observées dans cette partie du profil et avec l'hypothèse de la formation d'interfoliaires alumineux lors de la vermiculitisation de la chlorite. Des pertes plus importantes en Mg, Fe, Al, et Si sont observées dans le profil de sol PPH, ce qui est cohérent avec une plus grande altération de ce profil. Les importantes pertes absolues en K enregistrées dans les profils sont compatibles à la fois avec la dissolution des feldspaths potassiques primaires et l'élimination des ions K<sup>+</sup> de l'illite lors de sa transformation en illite/smectite. Les gains absolus en Na (qui est présent en quantités relativement faibles dans les profils, cf. annexe V) observés sur l'ensemble des profils sont dus à son incorporation dans l'espace interfoliaire des argiles smectiques.

## 2. Composition chimique des échantillons de sols et calculs de bilans massiques

Les compositions chimiques des échantillons de sols et de la roche mère sont reportées en annexe V. Les mesures de COT (figure IV-3) montrent des teneurs élevées en matière organique dans les premiers 5cm de chaque profil de sol (teneur en carbone organique d'environ 35 mgC/g), qui diminuent avec la profondeur jusqu'à ~ 10 mgC/g à 25-30cm de profondeur. Les figures IV-4 et IV-5 montrent les résultats des calculs de bilans massiques pour les éléments majeurs et pour Cu, Zn, Cd et Pb, respectivement.

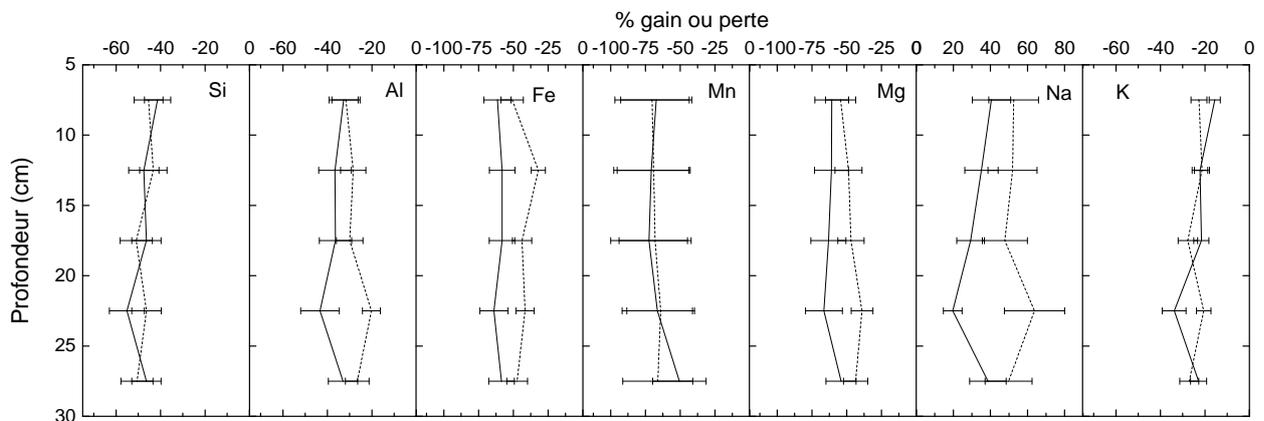


**Figure IV-3:** Teneur en carbone organique total en fonction de la profondeur dans les profils de sols PPH et PPC.

### 2.1 Eléments majeurs

Un résultat principal est que tous les éléments majeurs à l'exception de Na montrent de fortes pertes dans les profils de sols par rapport à la roche-mère. De fortes pertes en éléments majeurs ont déjà été rapportées dans la littérature (Middelburg et al., 1988; Walter et al., 1995), et sont généralement interprétées comme résultant de l'altération des phases minérale primaires. Les fortes pertes en Si observées ici suggèrent une forte altération des réseaux cristallins des silicates primaires les plus solubles tels que les feldspaths potassiques. La dissolution du quartz –bien que le quartz soit un minéral peu soluble– peut également contribuer à ces pertes en Si. Le potassium est généralement concentré principalement dans

les feldspaths (Nesbitt et al., 1980; Middelburg et al., 1988). Les forts appauvrissements en K suggèrent donc une dissolution intense des feldspaths potassiques présents en proportions relativement élevées dans le grès et dans les deux profils de sol (cf. partie IV-3-3-1). L'intense lessivage du potassium peut également résulter de la réaction de dissolution de l'illite (Feigenbaum and Shainberg, 1975) ou de l'évolution de l'illite vers des argiles smectiques (Robert, 1973; Elsass et al., 1997), conformément à l'évolution minéralogique rapportée précédemment (partie IV-3-3-1). Comme indiqué dans cette partie, les fortes pertes en Fe et Mg s'expliquent par un taux de transformation croissant (et probablement par la dissolution, dans une certaine mesure) de la chlorite primaire en C/V (Bettison-Varga and MacKinnon, 1997; Lowson et al., 2007; Velde and Barré, 2009). Les pertes en Al résultent d'un équilibre entre la lixiviation d'Al par des solutions acides contenant des agents organiques complexants près de la surface (après libération par dissolution des silicates primaires et secondaires), et sa rétention (limitée) dans les argiles smectiques ou, plus profondément dans les profils, la formation de couches intermédiaires alumineuses lors de la vermiculitisation de la chlorite (cf. SS-PPC<sub>20-25</sub>).

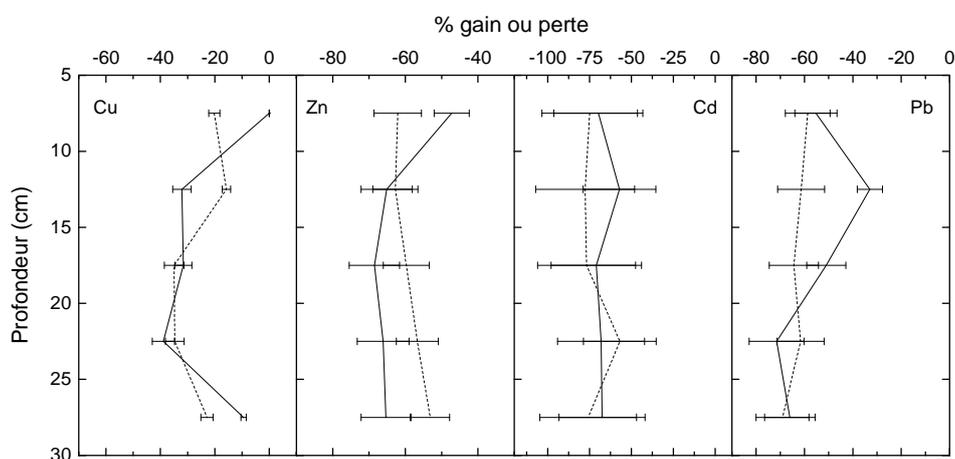


**Figure IV-4:** Résultats des calculs de bilans massiques pour les éléments majeurs dans les différents sous-échantillons de sols des séries SS-PPH (traits pleins) et SS-PPC (pointillés), relativement à la roche mère.

## 2.2 Cu, Zn, Cd et Pb

Le comportement migratoire de Cu, Zn, Cd et Pb dans les sols est influencé par de nombreux processus, tels que la rétention dans des phases minérales secondaires (Jorgensen and Willems, 1987; Lin et al., 1995; Lin, 1996; Cao et al., 2008), ou l'adsorption sur des minéraux

argileux et sur des hydroxydes de Fe, Mn et Al (Bradl, 2004; Covelo et al., 2007). De nombreuses études ont également rapporté que la matière organique du sol joue un rôle fondamental dans le contrôle de la mobilité de Cu, Zn, Cd et Pb dans les sols, à la fois par des interactions ioniques et par la complexation (Lee et al., 1998; Adriano, 2001; Covelo et al., 2004; Tipping et al., 2006; Vega et al., 2006; Rothwell et al., 2007; Dragović et al., 2008). Scokart et al. (1983) ont conclu que la matière organique est la composante principale du sol responsable de la mobilisation de Zn et Cd dans des sols sableux acides. La complexation des métaux par des ligands organiques naturels apparaît ainsi comme un mécanisme possible responsable de la mobilisation de Cu, Zn, Cd et Pb mise en évidence dans les profils de sols PPH et PPC.

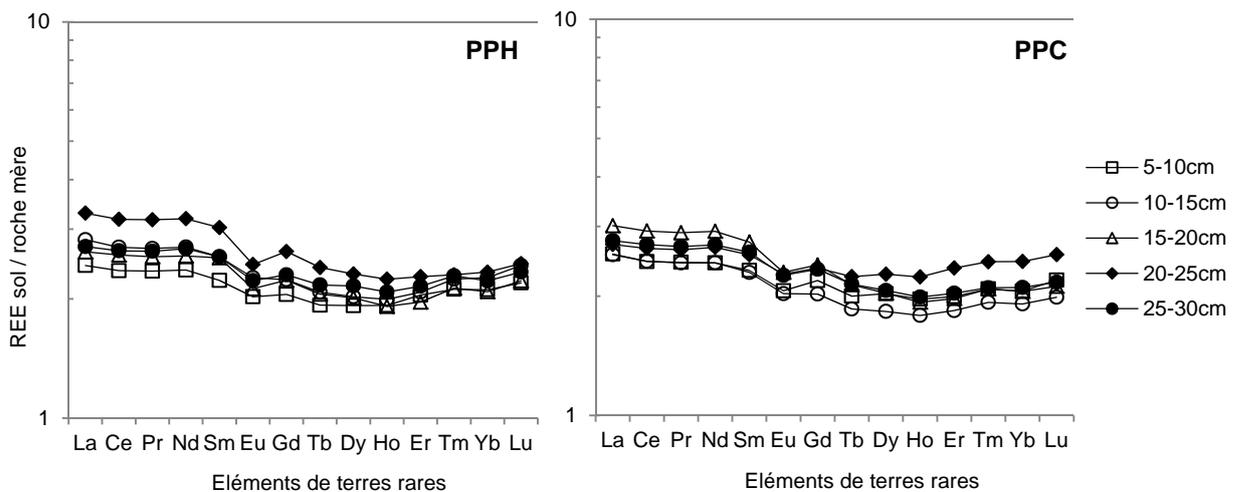


**Figure IV-5:** Résultats des calculs de bilans massiques pour Cu, Zn, Cd et Pb dans les différents sous-échantillons de sols des séries SS-PPH (traits pleins) et SS-PPC (pointillés), relativement à la roche mère.

Il est à noter que Cu montre globalement des pertes plus faibles que Zn, Cd et Pb, en particulier dans SS-PPH<sub>5-10</sub> et SS-PPH<sub>25-30</sub> où de très faibles pertes (ou pas de pertes) sont observées. Comme souligné par Dalang et al. (1984), la teneur en matière organique peut avoir deux effets antagonistes –une rétention accrue des métaux en raison de leur sorption aux interfaces solide-solution, ou une mobilité accrue en raison de la formation de complexes métal-SHs en solution– qui sont souvent en compétition. Certaines études ont rapporté que Cu montre une affinité globalement plus élevée pour les surfaces minérales en présence de SHs que Zn, Cd et Pb, ce qui conduit à une plus faible mobilité de Cu dans les sols par rapport à Zn, Cd et Pb (Davis and Leckie, 1978; Dalang et al., 1984; Davis, 1984; Elliott et al., 1986). Par conséquent, les pertes relativement faibles en Cu observées dans les profils de sols PPH et

PPC (par rapport aux pertes en Zn, Cd et Pb) sont probablement le résultat d'une meilleure sorption de Cu sur des surfaces minérales dans les échantillons de sols contenant des teneurs élevées en matière organique, même si ce processus n'est pas suffisamment efficace pour compenser la mobilisation de Cu par la formation de complexes métallo-organiques stables en solution.

### 2.3 Eléments de terres rares

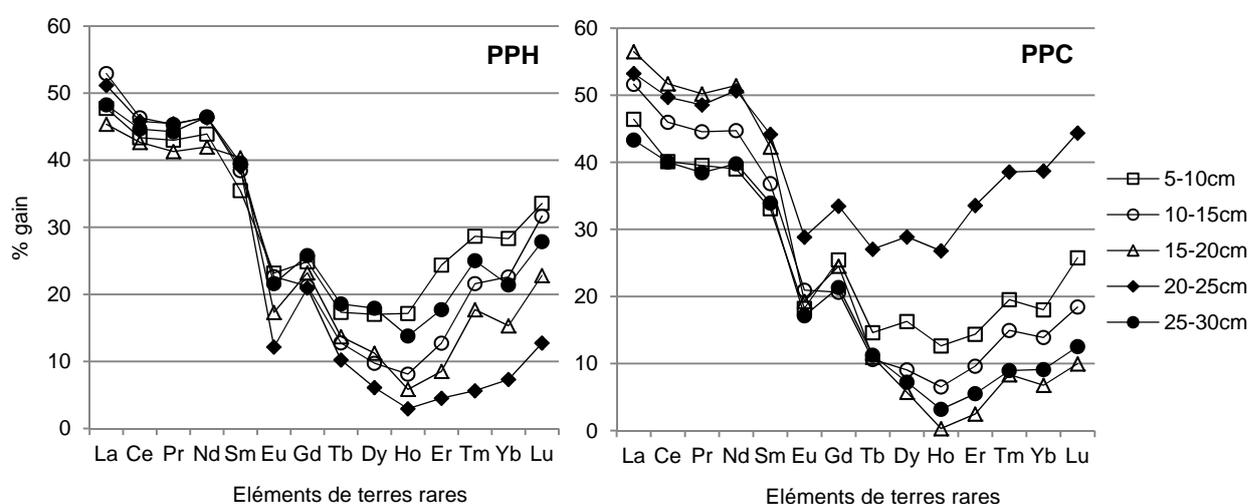


**Figure IV-6:** Distributions des REEs dans les sous-échantillons de sols des séries SS-PPH et SS-PPC, normalisées par rapport à la roche mère. L'incertitude totale sur les résultats est inférieure à 10%.

Les profils des éléments de terres rares (REEs) normalisés par rapport à la roche mère dans les profils de sols PPH et PPC sont présentés en figure IV-6. Les REEs montrent des gains dans les deux profils de sols relativement à la roche mère, et des enrichissements relatifs des REEs légers (LREEs) par rapport aux REEs lourds (HREEs). Aucune corrélation n'a pu être établie entre le fractionnement des REEs –exprimé par le rapport normalisé La/Dy (Aubert et al., 2001)– et les teneurs en  $P_2O_5$  ou en Zr. Ceci suggère que ce fractionnement n'est pas contrôlé par des phases minérales riches en Zr telles que le zircon, ni par la précipitation de sels de phosphates enrichis en LREEs. Le pH des solutions des sols, qui augmente avec la profondeur dans les profils, a également été mentionné comme facteur important intervenant dans le contrôle de la mobilisation des terres rares dans les sols (Nesbitt, 1979; Aubert et al., 2001). Cependant, aucune corrélation n'a été observée dans les échantillons des sols PPH et

PPC entre le rapport normalisé La/Dy et la profondeur, ce qui suggère que le fractionnement des terres rares est pas contrôlé par des effets induits par le pH.

Deux processus apparaissent comme des causes possibles du fractionnement observé entre les éléments de terres rares légers et lourds. Les carbonates, souvent décrits comme les principaux ligands inorganiques complexant les REEs (Cantrell and Byrne, 1987; Lee and Byrne, 1993; Liu and Byrne, 1998; Luo and Byrne, 2004), montrent des constantes de complexation des REEs croissantes lorsque le numéro atomique du métal augmente (Cantrell and Byrne, 1987), et peuvent mobiliser préférentiellement les HREEs et favoriser leur migration par rapport à celle des LREEs. Un autre processus possible est la formation de complexes REE-substances humiques en solution. Les schémas rapportés par Yamamoto et al. (2006) et Sonke and Salters (2006) pour les constantes de complexation REE-SHs montrent qu'un tel processus conduirait à une mobilisation préférentielle des REEs moyens (MREEs) et des HREEs dans les profils, produisant un fractionnement des REEs tel que celui observé dans les profils PPH et PPC.

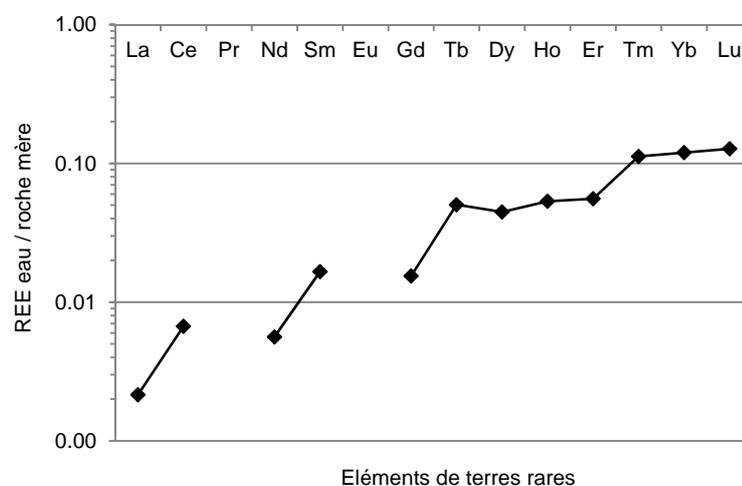


**Figure IV-7:** Résultats des calculs de bilans massiques pour les REEs dans les différents sous-échantillons de sols des séries SS-PPH et SS-PPC, relativement à la roche mère. L'incertitude totale sur les calculs est inférieure à 10%.

La figure IV-7 rapporte les résultats des calculs de bilan massiques pour les REEs relativement à la roche-mère, en considérant le thorium comme élément immobile. Premièrement, tous les REEs montrent des gains absolus dans tous les échantillons de sols, ce qui reflète leur accumulation par des processus de sorption secondaires. Deuxièmement, un

enrichissement des LREEs par rapport aux HREEs est observé, qui a tendance à augmenter avec la profondeur: les pourcentages de HREEs accumulés diminuent avec la profondeur, tandis que les pourcentages de LREEs accumulés restent globalement inchangés. Il est intéressant de noter qu'un échantillon particulier se distingue clairement des autres dans chacun des deux profils, à savoir SS-PPH<sub>25-30</sub> et SS-PPC<sub>20-25</sub>. Pour ces échantillons, les pourcentages d'accumulation des HREEs ne correspondent pas à la tendance générale décrite précédemment (à savoir une diminution du pourcentage d'accumulation avec la profondeur). Ces deux échantillons correspondent à des profondeurs où l'on trouve des proportions relativement élevées de minéraux interstratifié chlorite/vermiculite, ce qui suggère que la distribution des terres rares est liée à des changements dans les compositions minéralogiques des sols.

Une forte anomalie négative en Eu est également observée, qui peut être interprétée comme le résultat d'une altération intense des feldspaths potassiques dans lesquels Eu est souvent incorporé préférentiellement (par rapport aux autres éléments de terres rares) dans sa forme divalente ( $\text{Eu}^{2+}$ ) en tant que substitut au calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) (Shyama, 1983).



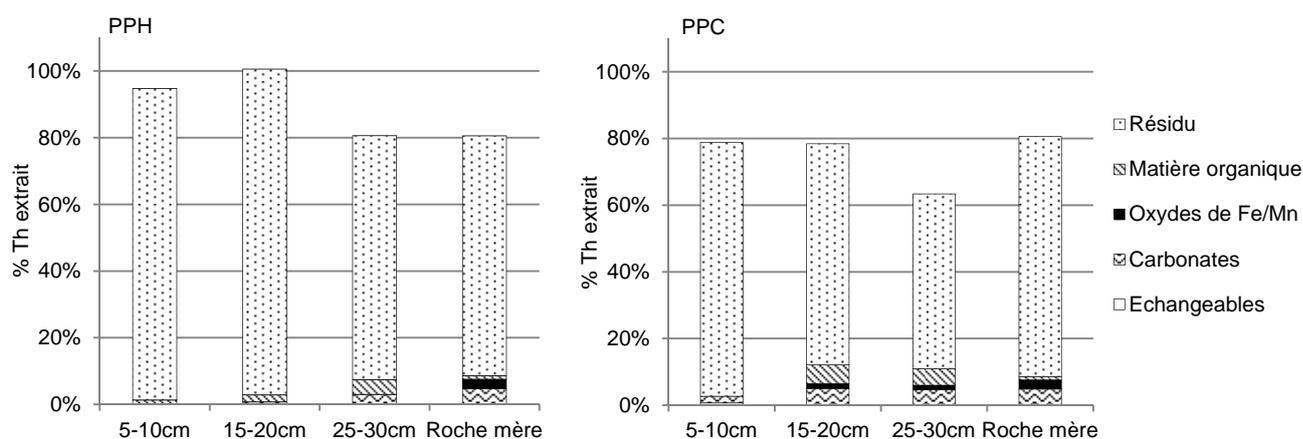
**Figure IV-8:** Distribution des REEs dans l'échantillon d'eau ( $W_{\text{PPC}}$ ) normalisée par rapport à la roche mère. L'incertitude totale sur les résultats est inférieure à 10%.

La distribution normalisée des REEs dans l'échantillon d'eau  $W_{\text{PPC}}$  prélevé dans le ruisseau drainant le site d'échantillonnage PPC (figure IV-8) montre un enrichissement des HREEs par rapport aux LREEs, ce qui est cohérent avec les plus fortes accumulations absolues des LREEs observées dans les sols. Comme le montrent les résultats de Yamamoto et al. (2006) et Sonke and Salters (2006), les complexes REE-SHs montrent globalement des constantes de

stabilité croissantes lorsque le numéro atomique du métal augmente. La formation de complexes REE-SHs en solution contribue donc probablement, en plus de la formation de complexes HREEs-carbonates stables en solution, à la mobilisation préférentielle des HREEs à travers les profils de sols et aux fractionnements des terres rares observés aussi bien dans les échantillons de sols que dans l'échantillon d'eau.

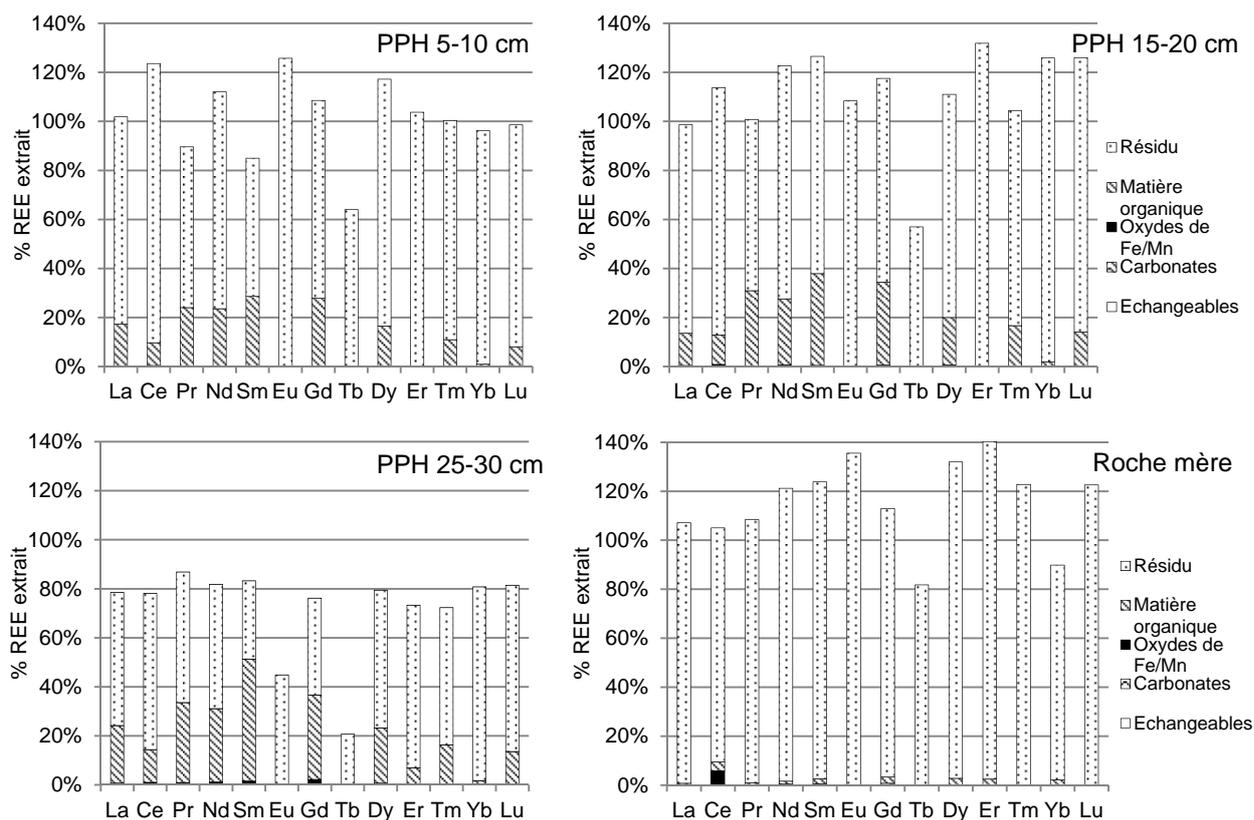
### 3. Distribution des REEs entre les différentes phases des sols

Les rendements des extractions séquentielles réalisées sur des échantillons de sols des séries SS-PPH et SS-PPC varient essentiellement entre 80% et 120% pour les REEs, ce qui constitue des valeurs satisfaisantes pour une évaluation qualitative de la répartition des métaux entre les différentes phases des sols. Les différences dans les rendements des extractions peuvent provenir de la difficulté à minéraliser certains minéraux primaires hautement réfractaires, ce qui conduit à des sur-/sous-estimations des concentrations élémentaires associées à la fraction résiduelle (Tessier et al., 1979). Le thorium est présent en grande majorité dans la fraction résiduelle (figure IV-9), ce qui suggère que cet élément majoritairement incorporé dans la structure cristalline de minéraux primaires et ne devrait pas être solubilisé, sur un laps de temps raisonnable et dans les conditions naturelles (Tessier et al., 1979; Aubert et al., 2004). Ce résultat, ainsi que la constance des concentrations en thorium avec la profondeur dans les deux profils de sols, montre que considérer Th comme élément immobile (ou très peu mobile) pour les calculs des bilans massiques est une bonne hypothèse.

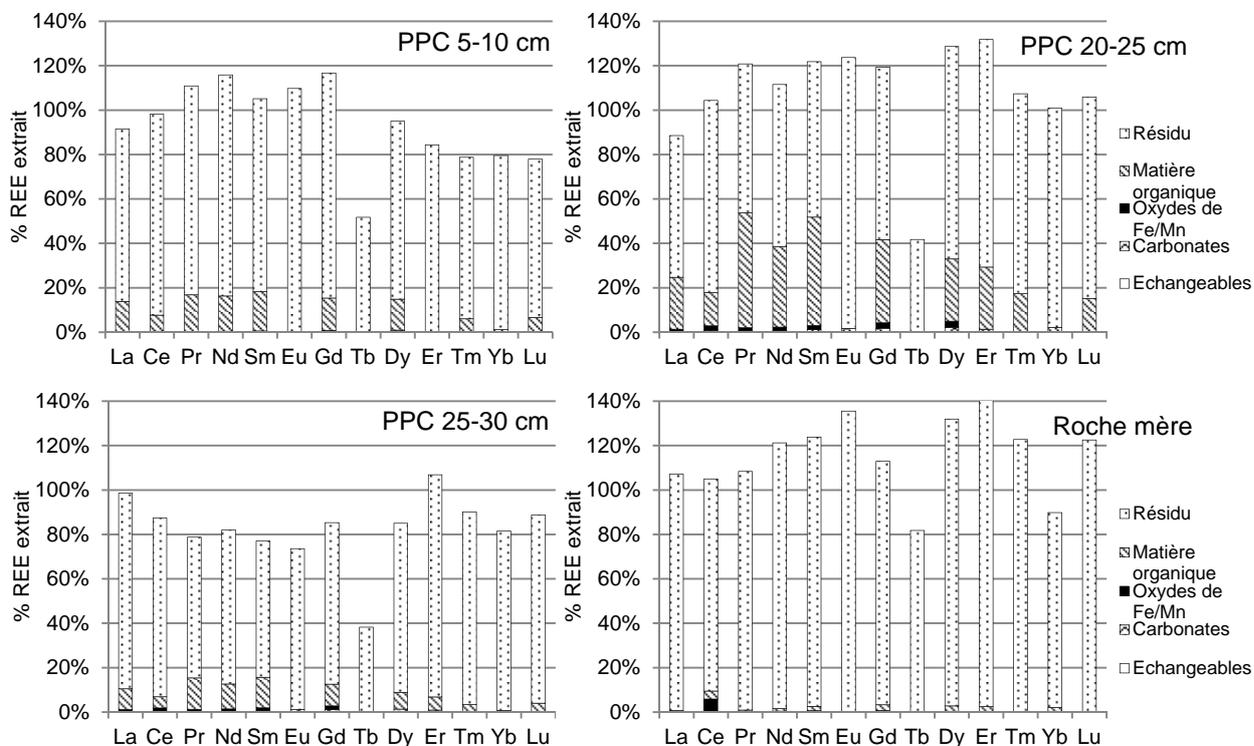


**Figure IV-9:** Pourcentage de thorium extrait des différents sous-échantillons des sols PPH et PPC après chaque étape de la procédure d'extraction séquentielle.

Les figures IV-10 et IV-11 représentent les pourcentages de REE extraits après chaque étape de la procédure d'extraction séquentielle pour les séries SS-PPH et SS-PPC, respectivement. Pour tous les échantillons de sols, ces éléments se trouvent principalement dans la fraction résiduelle, ce qui reflète leur incorporation dans des minéraux (silicatés) primaires ou secondaires. Un résultat important est qu'une quantité significative de ces éléments est associée à la matière organique, sauf dans la roche mère où la teneur en matière organique est faible. Comme les REEs ne sont pas détectés de manière significative dans les autres fractions non-résiduelles, leur association avec la matière organique est probablement responsable de leur accumulation absolue dans les profils de sols PPH et PPC. La quantité de terres rares associée à la matière organique varie selon le REE et selon l'échantillon de sol. Les plus faibles contributions de la matière organique sont observées dans les échantillons de sols dans lesquels les accumulations des REEs sont les plus faibles (cf. figure IV-7). En revanche, les contributions les plus élevées de la matière organique sont observées dans les échantillons où les MREEs/HREEs sont les plus fortement accumulés (SS-PPC<sub>20-25</sub> et SS-PPH<sub>25-30</sub>), et où des quantités élevées de C/V existent dans les fractions argileuses (cf. figure IV-2). Pour ces échantillons, les oxydes de Fe/Mn contribuent légèrement à la rétention des REEs. Il est à noter que les solutions utilisées pour la troisième étape de la procédure d'extraction sont susceptibles de solubiliser en partie des argiles contenant du fer telles que la chlorite (Shan and Chen, 1993). Ces résultats suggèrent que les processus de rétention secondaires des REEs dans SS-PPC<sub>20-25</sub> et SS-PPH<sub>25-30</sub> peuvent impliquer une association entre REEs, composés organiques et minéraux chloritiques. Aucune corrélation ne peut être établie entre la contribution de la matière organique dans la distribution des terres rares (figures IV-10 et IV-11) et la teneur en carbone organique total des échantillons de sols (cf. figure IV-3). Ce résultat suggère que certains constituants de la matière organique ayant des caractéristiques chimiques particulières sont spécifiquement impliqués dans la rétention des REEs, et que des mécanismes induisant un fractionnement de la matière organique à l'interface solide-solution sont impliqués. Ces résultats mettent en évidence la nécessité d'étudier la distribution de la matière organique à l'échelle moléculaire, afin de connaître l'identité des composés responsables des accumulations observées pour les REEs.



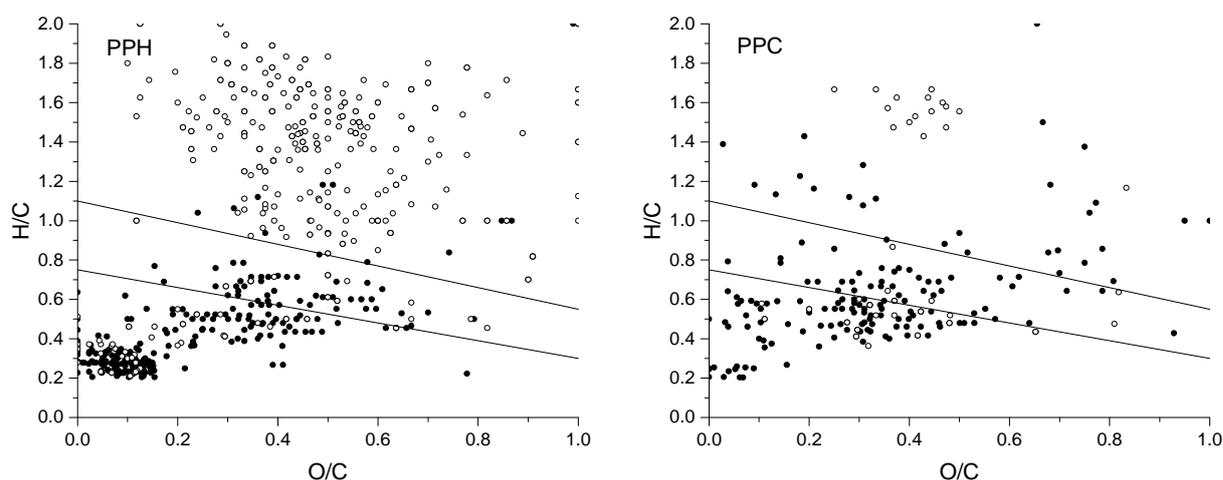
**Figure IV-10:** Pourcentage de REE extrait des différents sous-échantillons du sol PPH après chaque étape de la procédure d'extraction séquentielle.



**Figure IV-11:** Pourcentage de REE extrait des différents sous-échantillons du sol PPC après chaque étape de la procédure d'extraction séquentielle.

#### 4. Nature et distribution des acides fulviques dans les profils de sols

Les résultats des analyses ESI(-)-FTMS des solutions d'AFs issues des extractions réalisées sur les échantillons de sols PPH<sub>0-30</sub> et PPC<sub>0-30</sub> sont détaillés dans le chapitre II. Ils montrent notamment que les composés identifiés dans les échantillons PPH<sub>0-30</sub> et PPC<sub>0-30</sub> sont distribués sur une grande région des diagrammes de VK et appartiennent aux trois catégories de composés, i.e. les composés aromatiques polycycliques (PACs), les composés aromatiques non condensés (NCAs), et les composés à caractère aliphatique. La comparaison des compositions des deux AFs (PPH<sub>0-30</sub> et PPC<sub>0-30</sub>) a également permis de souligner la légère différence qui existe entre les deux échantillons, à savoir la présence de plus grandes quantités de PACs et de composés aliphatiques de rapports O/C intermédiaires dans l'AF extrait de PPC<sub>0-30</sub>.

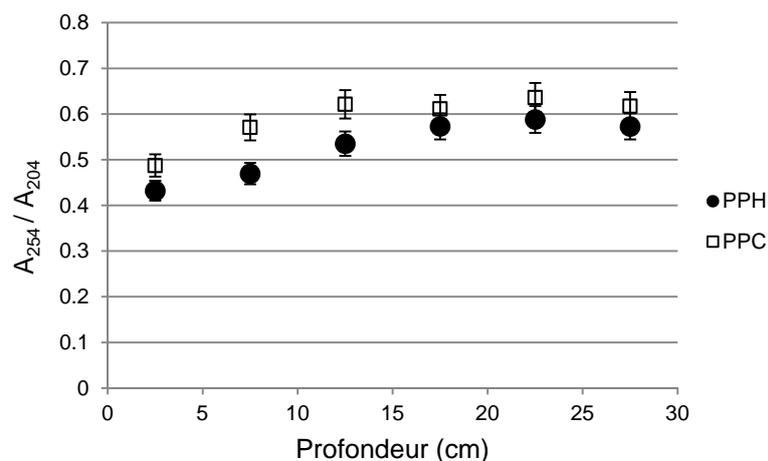


**Figure IV-12:** Diagrammes de VK représentant les compositions élémentaires des composés des acides fulviques PPH ou PPC identifiés spécifiquement à des profondeurs de 0 à 10cm (○) et de 10 à 25cm (●), relativement à l'échantillon correspondant le plus profond (i.e. SS-PPH<sub>25-30</sub> ou SS-PPC<sub>25-30</sub>).

La distribution des composés des AFs le long des profils de sols PPH et PPC a été déterminée à partir des analyses ESI(-)-FTMS des solutions d'AFs issues des extractions effectuées sur les séries SS-PPH et SS-PPC. Les diagrammes de VK représentant les compositions chimiques des AFs extraits de chaque sous-échantillon des séries SS-PPH et SS-PPC (cf. annexe VI) montrent la présence de composés appartenant aux trois classes précitées (PACs, NCAs et aliphatiques), sur l'ensemble des profils. Afin d'obtenir plus d'informations, les données obtenues pour les composés identifiés dans chacun des échantillons de sol issus des

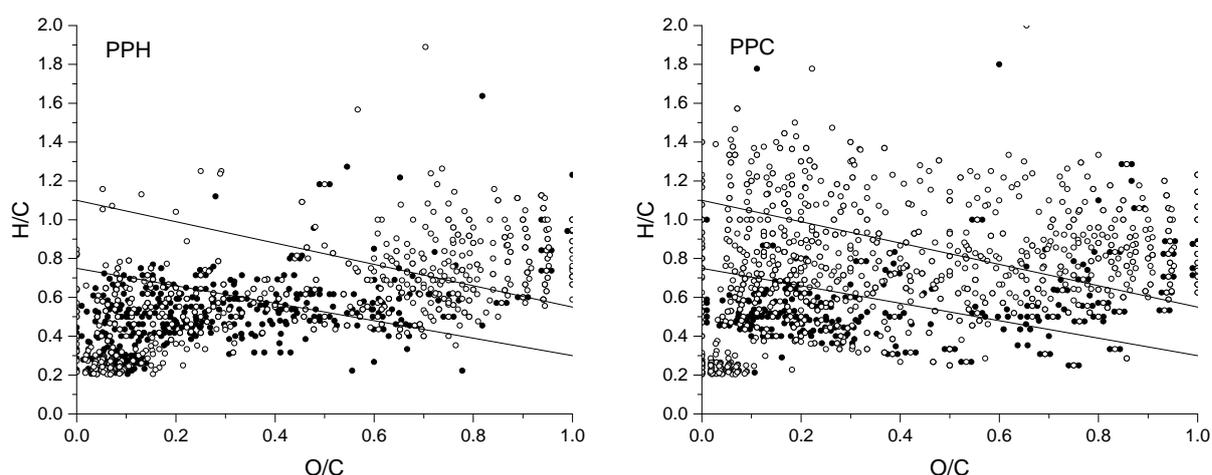
profils PPH et PPC ont été comparées à celles obtenues pour l'échantillon le plus en surface (SS-PPH<sub>0-5</sub> ou SS-PPC<sub>0-5</sub>, respectivement), ou pour l'échantillon le plus profond (SS-PPH<sub>25-30</sub> ou PPC<sub>25-30</sub>, respectivement) de chaque profil de sol. Ces comparaisons ont été faites dans le but d'obtenir des informations sur la migration et le fractionnement des AFs en identifiant les composés existants spécifiquement dans des échantillons de sol donnés (i.e. les composés identifiés uniquement à une profondeur donnée dans les profils).

La figure IV-12 représente les composés identifiés spécifiquement dans les échantillons de sol prélevés de 0 à 25cm de profondeur, en prenant l'échantillon le plus profond de chaque profil comme référence (SS-PPH<sub>25-30</sub> et SS-PPC<sub>25-30</sub> pour les profils PPH et PPC, respectivement). Des tendances similaires sont observées pour les deux profils. Les couches supérieures contiennent spécifiquement des composés aliphatiques de rapports de O/C intermédiaires ( $0,2 < O/C < 0,8$  pour PPH et  $0,3 < O/C < 0,5$  pour PPC) qui ne sont pas présents dans les échantillons SS-PPH<sub>25-30</sub> et SS-PPC<sub>25-30</sub>. En revanche, les couches plus profondes contiennent spécifiquement des PACs oxygénés, ainsi que des PACs fortement hydrophobes pour PPH. Les analyses UV-Vis effectuées sur les solutions d'AFs des séries SS-PPH et SS-PPC montrent une nette augmentation du rapport des absorbances à 254nm et à 204nm ( $A_{254}/A_{204}$ ) avec la profondeur (figure IV-13). Il a par ailleurs été montré que ce rapport est fortement corrélé avec le degré global d'aromaticité de l'échantillon (Al-Juboori et al., 2016; Chin et al., 1994). Par conséquent, les résultats des analyses UV-Vis suggèrent une plus forte aromaticité dans les échantillons de sols plus profonds que dans les échantillons de surface.



**Figure IV-13:** Evolution avec la profondeur du rapport spectral des absorbances UV-Vis à 254nm et à 204nm dans les profils de sols PPH et PPC.

La figure IV-14 représente les composés identifiés spécifiquement dans les échantillons de sol prélevés de 5 à 30 cm de profondeur, en prenant SS-PPH<sub>0-5</sub> ou SS-PPC<sub>0-5</sub> comme échantillons de référence pour PPH et PPC, respectivement. Un résultat frappant est que pour PPH, certaines molécules fortement oxygénées parmi les aliphatiques et les aromatiques non condensées sont spécifiquement identifiées à profondeurs de 20-30cm dans le profil PPH, i.e. dans les échantillons SS-PPH<sub>20-25</sub> et SS-PPH<sub>25-30</sub>. Ces échantillons de sols ont été remarqués précédemment pour leurs teneurs élevées en chlorite/vermiculite dans les fractions argileuses, ce qui suggère une relation entre la composition minéralogique et les tendances de fractionnement des AFs. Comme observé sur la figure IV-14, des molécules fortement oxygénées parmi les aliphatiques et les NCAs sont identifiées spécifiquement dans l'ensemble du profil PPC, ce qui est cohérent avec la prédominance de minéraux chloritiques dans la fraction argileuse tout le long de ce profil.



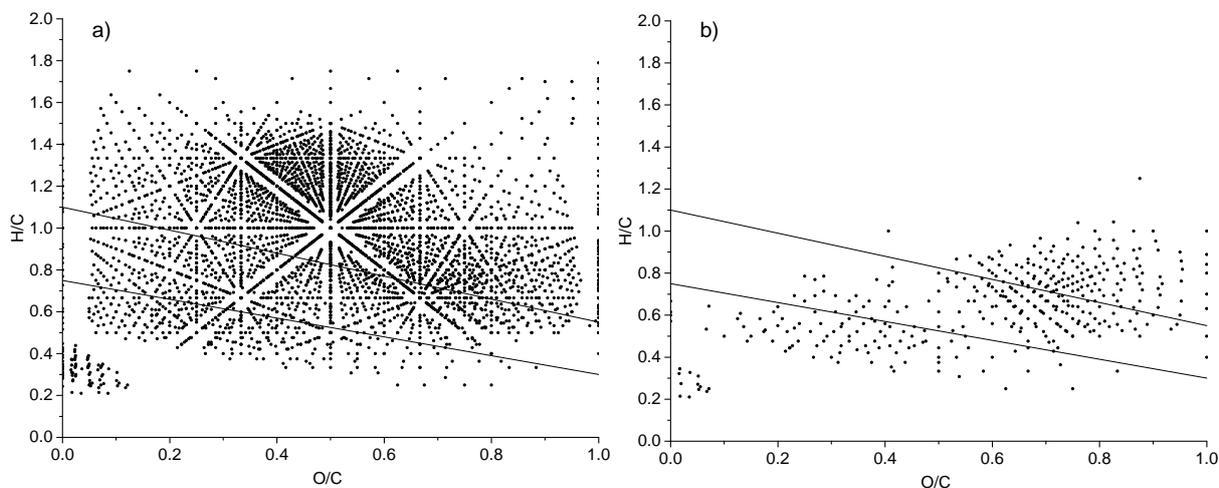
**Figure IV-14:** Diagrammes de VK représentant les compositions élémentaires des composés des acides fulviques PPH ou PPC identifiés spécifiquement à des profondeurs de 5 à 20cm (●) et de 20 à 30cm (○), relativement à l'échantillon correspondant le plus en surface (i.e. SS-PPH<sub>0-5</sub> ou SS-PPC<sub>0-5</sub>).

Il est bien connu que les SHs sont soumises à un fractionnement chimique lors de leur sorption sur les minéraux, et que ce fractionnement dépend du type et des propriétés de la surface minérale et de la nature chimique des molécules (Galindo and Del Nero, 2015, 2014; Ghosh et al., 2009). En particulier, nous avons vu dans le chapitre II que les composés aliphatiques de rapports O/C intermédiaires sont plus enclins à la sorption sur les surfaces argileuses que les PACs et les composés fortement oxygénés parmi les aliphatiques et les

NCA. En revanche, les PACs ainsi que les composés fortement oxygénés parmi les aliphatiques et les NCAs sont préférentiellement sorbés à la surface des oxydes métalliques. Pour ces derniers, des corrélations directes ont été mises en évidence entre le nombre de groupes  $\text{CO}_2$  d'une molécule dans une série  $-\text{CO}_2$  et son degré de sorption, l'acidité des molécules étant le principal paramètre qui régit leur affinité pour la surface des oxydes métalliques. Pour les PACs, à la fois l'hydrophobicité et l'acidité des molécules influencent leur affinité pour la surface. Ces tendances de fractionnement reportées pour la sorption des acides organiques naturels sur les surfaces des argiles et des oxydes métalliques expliquent la distribution des molécules des AFs observée dans les profils de sols PPH et PPC. En effet, les minéraux interstratifiés illite/smectite dominant les assemblages argileux des échantillons supérieurs des deux profils (cf. partie IV-3-1). Le fractionnement des AFs sur ces surfaces argileuses conduit à la rétention préférentielle de certains composés aliphatiques de rapports O/C intermédiaires dans ces échantillons proches de la surface, tandis que les autres composés sont principalement laissés en solution et migrent le long des profils de sols lors de la lixiviation. En revanche, les couches les plus profondes des profils contiennent des quantités plus faibles d'interstratifiés illite/smectite, et des quantités plus importantes de chlorite. Comme la chlorite est une argile minérale TOT-O ayant une couche octaédrique de type oxyde (Grim, 1968; Pauling, 1930), les PACs hydrophobes et les molécules les plus oxygénées parmi les trois classes de composés sont partiellement immobilisés dans ces couches de sols, tel que reporté pour les surfaces des oxydes métalliques (Galindo and Del Nero, 2015, 2014). Ces résultats montrent clairement que la distribution verticale des molécules organiques est régie par la composition minéralogique des sols, les surfaces minérales présentes à des profondeurs données dans les profils déterminant la nature des molécules sorbées (ou non-sorbées).

Une extraction des SHs a également été réalisée sur l'échantillon  $W_{\text{PPC}}$  (i.e. l'échantillon prélevé du cours d'eau drainant le site d'échantillonnage PPC). Il est intéressant de noter qu'aucune précipitation n'a eu lieu après acidification de l'échantillon à un pH de 1,5, ce qui indique que cet échantillon ne contient pas d'acides humiques. Les formules élémentaires attribuées aux pics ESI(-)-FTMS dans la solution native d'AF résultant de cette extraction sont rapportés sur un diagramme VK en figure IV-15a. La composition chimique de l'AF extrait de l'échantillon d'eau est très similaire à celle de l'AF extrait de l'échantillon de sol  $\text{PPC}_{0-30}$ , ce qui montre clairement que les molécules organiques présentes dans l'échantillon d'eau proviennent de la lixiviation du sol. Aussi, un groupe de composés fortement oxygénés

parmi les aliphatiques et les NCAs a été identifié spécifiquement dans l'échantillon d'eau, en prenant SS-PPC<sub>0-30</sub> comme échantillon de référence (figure IV-15b). Ce résultat indique que ces composés aliphatiques et NCAs fortement oxygénés sont mobilisés dans les systèmes eaux-sols étudiés. Cela suggère que les enrichissements en HREEs par rapport aux LREEs observés dans l'échantillon W<sub>PPC</sub> (cf. figure IV-8) sont dus à la formation de complexes métallo-organiques stables en solution impliquant les HREEs et les constituants fortement oxygénés des AFs. Ceci est cohérent avec les études publiées reportant des constantes de stabilité des complexes REE-HA augmentant avec le numéro atomique du métal (Sonke and Salters, 2006). De toute évidence, la migration vers les couches profondes des profils de sols des composés des AFs ayant de multiples groupes fonctionnels oxygénés, leur mobilisation partielle en milieu aqueux, ainsi que leur forte capacité à coordonner les métaux (Cantrell and Byrne, 1987; Johannesson et al., 1995; Lee and Byrne, 1993; Liu and Byrne, 1998; Pourret et al., 2007; Sonke and Salters, 2006; Yamamoto et al., 2005) doivent avoir eu une forte influence sur le comportement de migration / de rétention des métaux dans les systèmes de sols étudiés.



**Figure IV-15:** Diagrammes de VK représentant (a) les formules élémentaires attribuées aux pics ESI(-)-FTMS dans la solution native d'AF issues de l'extraction réalisées sur l'échantillon d'eau W<sub>PPC</sub>, et (b) les formules élémentaires des composés identifiés spécifiquement dans l'échantillon W<sub>PPC</sub>, relativement à l'échantillon SS-PPC<sub>0-30</sub>.

## IV-4 Discussion

Les profils de sols PPH et PPC montrent différentes compositions minéralogiques des fractions argileuses le long des séquences d'altération, avec la prédominance dans les couches de surface d'interstratifiés illite/smectite (I/S) formés suite à l'altération par les solutions de sol acides et organiques, et la prédominance dans les couches plus profondes d'interstratifiés chlorite/vermiculite (C/V) qui reflètent un stade précoce de l'altération des roches. Une des principales conclusions de la présente étude est que les molécules organiques constitutives des acides fulviques PPH et PPC sont redistribuées dans les profils de sol jusqu'à 30cm de profondeur, et qu'un début de différenciation verticale apparaît qui se rapporte à la composition minéralogique des fractions argileuses. En réalité, les trois classes de composés organiques des AFs (à savoir les aliphatiques, les NCAs et les PACs) sont représentées dans l'ensemble des profils étudiés. Toutefois, les couches de surface qui possèdent des teneurs élevées en minéraux I/S contiennent spécifiquement des composés aliphatiques de rapports O/C intermédiaires en comparaison aux couches plus profondes. Par rapport aux échantillons de sols les plus en surface, les couches les plus profondes dans le profil PPH montrent spécifiquement de nombreux PACs hydrophobes, et de nombreuses molécules fortement oxygénées parmi les trois classes de composés. La plupart de ceux-ci sont présents dans les couches les plus profondes montrant des teneurs élevées en C/V. La tendance générale mise en évidence ici est qu'une grande partie des molécules des AFs ayant un caractère aliphatique prononcé et des rapports O/C intermédiaires ont tendance à être préférentiellement immobilisés sur les surfaces minérales de type I/S dans les couches supérieures du sol, tandis que de nombreux composés aromatiques condensés et des molécules fortement oxygénées des AFs ont tendance à être lessivées des horizons de surface et à être partiellement immobilisées dans les couches de sol plus profondes et contenant des minéraux C/V. Cette tendance générale est conforme à la rétention préférentielle des composés aliphatiques sur les surfaces des argiles reportée par Ghosh et al. (2009) et par Wang and Xing (2005). Nous avons vu dans le chapitre II que cette rétention préférentielle des composés aliphatiques est due à la formation de liaisons hydrogène avec les sites de faible affinité situés sur les plans basaux des particules d'argiles, tandis que les composés fortement oxygénés participent à des réactions d'échange de ligands à la surface avec les sites hydroxyles de haute affinité existant en quantités limitées sur les bords et les défauts des particules d'argiles. Par conséquent, les composés fortement oxygénés des AFs sont globalement moins retenus que les composés aliphatiques de O/C intermédiaires dans les couches supérieures des sols, et ils ont tendance à

migrer en solution vers les couches plus profondes. La rétention préférentielle des PACs hydrophobes et des composés fortement oxygénés des AFs sur des argiles chloritiques ayant une couche de type oxyde dans leur structure est également compatible avec les études déjà publiées du fractionnement des SHs à la surface des oxydes (Claret et al., 2008; Galindo and Del Nero, 2015, 2014; Kaiser, 2003; Meier et al., 1999; Zhou et al., 2001). En conclusion, les molécules fortement oxygénés des AFs sont plutôt mobiles dans les conditions des systèmes de sols étudiés, car ils ont montré une certaine tendance à la migration des couches de surface vers les couches chloritiques plus profondes. De plus, de nombreuses molécules fortement oxygénées des AFs ont été identifiées spécifiquement dans l'échantillon d'eau drainant le site d'échantillonnage PPC. Par conséquent, ces composés fortement oxygénés sont probablement impliqués dans la rétention ou dans la lixiviation des ETMs dans les profils de sols étudiés. En effet, ces molécules possèdent de multiples fonctionnalités oxygénées (jusqu'à 10 groupes carboxyles, cf. figure II-13) et ont d'importantes capacités à coordonner les métaux (Dobbs et al., 1989; Kostic et al., 2011; Pandey et al., 2000; Yang and van den Berg, 2009).

Dans les profils de sols PPH et PPC, les REEs montrent des accumulations absolues par rapport à la roche mère, tandis que les autres ETMs considérés montrent des pertes absolues, Cu montrant des pertes plus faibles que Pb, Cd et Zn. Un tel ordre de rétention des métaux dans les profils de sols coïncide globalement avec l'ordre d'affinité des métaux pour les AFs. En effet, les affinités des métaux pour les AFs en solution décroissent selon la séquence : REE > Cu > Pb > Cd > Zn (Pandey et al., 2000; Takahashi et al., 1997; Yang and van den Berg, 2009). La cohérence entre l'ordre de rétention des métaux observé dans les profils de sols et l'ordre d'affinité des métaux pour les AFs rapporté dans la littérature suggère que (i) un mécanisme principal contrôlant la rétention des métaux dans les profils est la formation de complexes de surface métalliques impliquant les molécules sorbées des AFs, et (ii) les constantes de stabilité des complexes de surface métalliques impliquant les molécules sorbées des AFs montrent probablement une tendance similaire à celle rapportée pour les complexes métal-AF en solution (probablement parce que les molécules organiques fortement complexantes des AFs sont majoritairement sorbées sur les surfaces des minéraux). Il est à noter que tous les échantillons de sols étudiés montrent la présence –même en faibles quantités– de molécules fortement oxygénées, qui devraient être sorbées sur les sites de haute affinité à la surface des minéraux par des mécanismes d'échange de ligands (Galindo and Del Nero, 2014). Toutefois, un nombre limité de sites de haute affinité est disponible sur les surfaces des argiles (au niveau des bords et des défauts), du moins pour les minéraux TOT de

type illite/smectite. En raison de la forte compétition des REEs et de Cu pour la formation de complexes de surface métallo-organiques au niveau des sites de haute affinité des interstratifiés I/S, les métaux présentant des affinités plus faibles pour les molécules (sorbées) des AFs restent majoritairement en solution sous forme de complexes métalliques, soit avec des molécules organiques des AFs soit avec des carbonates. Comme les molécules fortement complexantes des AFs sont relativement mobiles dans les profils à l'étude, les constantes de formation des complexes REE-FA-surface sont probablement plus élevées que celles rapportées pour les complexes REE-FA en solution. Cette interprétation est confirmée par les plus fortes rétentions des REEs et de Cu observées dans les couches de sols riches en C/V, où des molécules fortement oxygénées des AFs ont été spécifiquement immobilisées en raison de la présence d'une couche de type oxyde dans la structure de la chlorite. Dans ces couches de sols, la formation de complexes métallo-organiques (avec les REEs/Cu) à la surface peut entrer en compétition plus efficacement contre la formation de complexes métallo-organiques dans les solutions de sols.

Un fractionnement similaire des terres rares a été observé dans les deux profils PPH et PPC. Premièrement, ce fractionnement montre des accumulations absolues plus faibles des MREEs par rapport aux HREEs, eux-mêmes moins accumulés que les LREEs. Ce résultat reflète bien les données rapportées par Yamamoto et al. (2006), qui montrent des constantes de complexation métal-SHs plus élevées pour les MREEs que pour les LREEs et les HREEs. Par conséquent, le fractionnement des terres rares apparaît comme le résultat d'une compétition entre la formation de complexes REE-AF en solution et à la surface des minéraux des sols. La complexation en solution est plus efficace en compétition contre la complexation de surface pour les terres rares moyennes que pour les lourdes et les légères, menant à des pourcentages de sorption / d'accumulation plus faibles pour les MREEs que pour les LREEs/HREEs. En outre, il a été rapporté que les complexes REE-carbonates ont des stabilités croissantes de La à Lu (Cantrell and Byrne, 1987), de sorte que les complexes carbonatés aqueux mobilisent préférentiellement les HREEs par rapport aux LREEs dans les systèmes sols, accroissant ainsi le fractionnement des REEs dû à la complexation par les molécules des AFs en solution. Des enrichissements relatifs en terres rares légères ont déjà été rapportés pour des sols acides (Duddy, 1980; Nesbitt, 1979; Roaldset, 1973; Ronov et al., 1967), et ont été –en grande majorité– expliqués par la lixiviation préférentielle des autres REEs due à la formation de complexes carbonatés en solution. Ainsi, le fractionnement des REEs observé dans les profils PPH et PPC résulte probablement des effets conjugués de la complexation en solution par les composés organiques des substances humiques, et par les

carbonates. Les fractionnements moins intenses observés dans les échantillons de sols à fortes teneurs en C/V sont expliqués par des réactions de sorption des REEs qui concurrencent efficacement la complexation par des ligands organiques et par les carbonates en solution. En effet, une proportion plus élevée de molécules fortement oxygénées –qui possèdent d’importantes capacités à coordiner les métaux– est sorbée dans ces couches de sols, favorisant ainsi la complexation des terres rares à la surface par rapport à leur complexation en solution. Une étude expérimentale récente a montré que la formation de complexes de surface REE-SHs sur des oxydes de fer n’induit pas de fractionnement des REEs (Davranche et al., 2004). Un tel processus a probablement provoqué une rétention plus élevée de tous les REEs à la surface des minéraux chloritiques, réduisant ainsi le fractionnement entre LREEs et HREEs dans les couches de sols riches en C/V.

## IV-5 Conclusion

Les résultats de cette étude fournissent des informations précieuses sur les relations qui existent entre la distribution moléculaire de la matière organique et le comportement migratoire des éléments traces métalliques dans deux profils de sols acides (PPH et PPC) ayant différentes couvertures végétales (forêts de hêtres et de conifères, respectivement). Un résultat principal est que la dynamique des composés organiques naturels et le comportement de migration/rétention des ETMs sont liés, et sont régis par la nature et la réactivité des surfaces minérales présentes dans les sols.

Les données ont montré que les molécules des AFs sont redistribuées dans les profils de sols en fonction de la composition minéralogique des échantillons. Les molécules ayant un caractère aliphatique prononcé sont partiellement immobilisées dans les couches supérieures du sol en raison de leur rétention préférentielle à la surface de minéraux interstratifiés illite/smectite, tandis que les molécules les plus oxygénées des AFs sont lixiviées des horizons de surface et partiellement immobilisées dans les couches plus profondes des sols qui contiennent des quantités plus grandes d'argiles chloritiques ayant une couche de type oxyde dans leur structure. En outre, de nombreux composés fortement oxygénés des AFs ont été identifiés dans l'échantillon d'eau, ce qui indique que ces composés sont relativement mobiles dans les systèmes eaux-sols étudiés. Ces résultats suggèrent fortement que ces composés fortement oxygénés des AFs sont responsables soit du mouvement vers les couches plus profondes, soit de la lixiviation, des ETMs dans les profils de sols étudiés.

La redistribution et le fractionnement des AFs a largement impacté le comportement des ETMs dans les profils de sols. En effet, le comportement de migration/rétention des métaux est le résultat d'une compétition entre les mécanismes de complexation avec les molécules les plus fortement oxygénées des AFs en solution et au niveau des surfaces minérales. Les métaux ayant les plus fortes affinités pour les molécules des AFs –i.e. les REEs et Cu– ont montré des accumulations plus importantes (ou des pertes plus faibles) dans les profils, en particulier dans les couches de sols riches en minéraux chloritiques, en raison de la complexation avec les molécules les plus oxygénées des AFs sorbées sur les surfaces minérales. En raison de la forte compétition de ces métaux pour la complexation de surface, les métaux ayant des affinités plus faibles pour les molécules des AFs restent en solution, sous forme de complexes soit avec des ions carbonates soit avec des molécules organiques des

AFs. Pour les REEs, un fractionnement similaire a été observé dans les deux profils de sols, avec des accumulations absolues plus faibles pour les MREEs que pour les HREEs, eux-mêmes moins accumulés que les LREEs. Ce fractionnement est le résultat des effets conjugués de la complexation en solution par les composés organiques des SHs et de la complexation avec des ions carbonates en solution.

Cette étude est la première à combiner une description à l'échelle moléculaire du fractionnement des SHs avec des informations minéralogiques et chimiques détaillées afin de mieux comprendre la dynamique des cycles couplés de la matière organique et des ETMs dans des profils de sols. Elle montre notamment qu'une connaissance approfondie des tendances de fractionnement des substances humiques sur les surfaces minérales pertinentes pour les sols est nécessaire pour comprendre le comportement de migration/rétention des métaux dans les milieux géochimiques. En outre, les résultats présentés ici ont de larges implications sur notre connaissance du cycle des ETMs dans les sols. En particulier, il est à prévoir que les sols organiques ayant des teneurs élevées en phases minérales de type oxyde montrent des capacités de rétention (à long terme) des métaux relativement élevées par rapport aux sols argileux, en raison d'une rétention accrue des composés organiques fortement oxygénés qui ont d'importantes capacités à coordonner les métaux.

## Conclusions et perspectives



Ce travail s'inscrit dans une problématique générale de compréhension des cycles couplés de la matière organique et des éléments traces métalliques (ETMs) dans les systèmes eaux-sols. Pour fournir une description complète, à la fois quantitative et qualitative de ces cycles, il est nécessaire d'acquérir des informations détaillées sur le fractionnement des substances humiques (SHs) au cours des interactions SHs-minéral-solution afin de bien comprendre les mécanismes et les paramètres moléculaires susceptibles de gouverner la sorption des SHs dans les sols et de déterminer en partie le comportement de rétention / de migration des métaux dans les sols. Dans ce contexte, les études ont visé à obtenir des données à l'échelle moléculaire sur le fractionnement de SHs d'origines et de compositions différentes pour des surfaces minérales (argiles, hydroxydes de fer et d'aluminium) d'intérêt pour les sols, et à investiguer l'effet de ce fractionnement sur la sorption des ETMs dans des systèmes modèles. Il s'agissait ensuite d'appliquer les connaissances acquises à la compréhension du comportement des ETMs dans des systèmes naturels eaux-sols.

Dans un premier temps, la spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTMS a été appliquée à la description du fractionnement des acides fulviques (AFs) lors de leur sorption à pH acide sur la kaolinite, l'alumine et l'hématite, et à l'étude des effets sur ce fractionnement des propriétés de la surface minérale (argile vs. oxydes métalliques), du pH et de la composition de l'AF. Les données obtenues par cette méthode novatrice ont fourni de précieuses informations à l'échelle moléculaire sur les relations entre les caractéristiques chimiques des molécules des AFs et leur répartition entre phases minérale et aqueuse, ainsi que sur les mécanismes impliqués dans le fractionnement d'un AF sur des minéraux ayant des propriétés de surface différentes. Le résultat principal est que des AFs d'origines et de compositions différentes suivent un schéma de fractionnement similaire à la surface d'un même minéral, tandis que la nature (oxyde versus argile) et les propriétés de surface des minéraux déterminent en grande partie le schéma de fractionnement. Les données ESI-FTMS obtenues pour la sorption des AFs sur la kaolinite ont mis en évidence une très faible sélectivité de la surface minérale, et ont montré que la formation de liaisons hydrogène avec les nombreux sites de faible affinité (aluminol/silanol) situés sur les plans basaux des particules d'argile est le principal mécanisme de sorption. En raison de la prédominance d'un tel mécanisme faible et peu sélectif, la sorption des molécules aliphatiques et aromatiques non-condensées (NCAs) comportant de nombreuses fonctionnalités oxygénées est empêchée à  $\text{pH} \geq 5$ , en raison d'une compétition efficace de l'Al dissous pour leur coordination. En revanche, un fort fractionnement des AFs a été observé sur l'hématite et l'alumine, menant à la rétention

préférentielle des composés polycycliques aromatiques (PACs) et des composés les plus oxygénés parmi les aliphatiques et les NCAs. Le degré de sorption des NCAs et des aliphatiques est fortement corrélé avec l'acidité moléculaire, mettant en évidence que l'affinité d'une molécule d'AF pour l'hématite / l'alumine augmente avec l'acidité moléculaire. En revanche, la sorption des PACs les plus hydrophobes est gouvernée par l'hydrophobicité des molécules. La sorption de ces composés est probablement due à des interactions entre les groupements hydrophobes des PACs en solution et les parties hydrophobes de composés acides et ayant une forte affinité pour la surface qui forment une première couche de molécules sorbées à la surface de l'oxyde.

La mise en regard de données macroscopiques sur la rétention de métaux trace divalents (Cu, Zn, Cd, Pb) et des lanthanides sur l'hématite et la kaolinite et de données moléculaires sur le fractionnement des AFs sur ces surfaces minérales, à différents rapports AF/minéral, a permis de faire des hypothèses sur les processus et l'identité chimique des molécules des AFs impliqués dans la rétention des métaux à la surface des oxydes métalliques et des argiles. Un résultat principal est que le comportement de sorption des métaux sur une surface minérale en présence d'AFs est largement influencé par la distribution moléculaire des AFs aux interfaces minéral-solution, laquelle dépend de la nature (oxyde métallique versus argile), des propriétés de la surface minérale, et du rapport AF/minéral dans le cas de l'hématite. Les données obtenues pour la sorption de Cu, Zn, Cd et Pb sur l'hématite à rapport AF/minéral faible (qui mène à 100% de sorption de l'AF) ont révélé l'ordre d'affinité suivant des métaux pour la surface de l'hématite recouverte d'AF :  $Pb > Cu > Cd > Zn$ . Les données obtenues à rapport AF/minéral intermédiaire ( $r = 0,6 \text{ mgC/m}^2$ ) ont montré que la sorption de Cu et Pb sur l'hématite est favorisée par rapport à celle de Zn et Cd, dû à un degré de sorption plus élevé des molécules les plus fortement oxygénées des AFs (auxquelles sont principalement associés Cu et Pb) comparé aux molécules de O/C intermédiaires (auxquelles sont principalement associés Zn et Cd). L'inverse se produit sur la kaolinite, les molécules les plus oxygénées des AFs montrant dans ces conditions des degrés de sorption relativement faibles par rapport aux molécules de O/C intermédiaires. De même, la sorption des Ln sur l'hématite est favorisée par la présence de PPH à faible rapport PPH/hématite dû à la formation de complexes de surface avec les molécules les plus oxygénées de l'AF (auxquelles sont préférentiellement associés les Ln de par leur forte acidité de Lewis), qui comportent de multiples fonctionnalités réactives et qui sont fortement sorbées sur la surface de l'hématite du fait de leur forte affinité pour cette surface. Sur la kaolinite, à rapport AF/minéral intermédiaire la sorption des Ln est

favorisée quel que soit le pH en présence de PPH dû à la formation de complexes de surface avec les molécules les plus oxygénées de l'AF sorbées au niveau des sites de forte affinité situés sur les bords des feuillets des particules de kaolinite.

Les données ont également mis en évidence un rôle essentiel du rapport AF/minéral dans le fractionnement des AFs sur les oxydes métalliques, et donc, dans la rétention des métaux sur ces surfaces minérales. A fort rapport AF/hématite ( $r = 1,4 \text{ mgC/m}^2$ ) les molécules les plus oxygénées des AFs affichent de faibles degrés de sorption, et une forte compétition - notamment entre Cu et Pb- s'opère pour les sites de coordination de ces molécules des AFs sorbées. Ceci explique que la sorption de Cu sur l'hématite soit fortement inhibée à  $\text{pH} > 4,5$  dans ces conditions (Cu participant alors à la formation de complexes métallo-organiques en solution). Les données ont également mis en évidence un net effet du rapport AF/minéral sur le comportement de sorption des lanthanides dans les systèmes Ln-PPH-hématite. A rapport AF/hématite élevé, le peu de sites de coordination des molécules les plus fortement oxygénées de PPH disponibles à la surface de l'hématite mène à une forte contribution de la complexation des Ln par la fraction dissoute de l'AF, ce qui modifie considérablement la distribution des Ln à la surface de l'oxyde. L'effet tétrad observé lors de la sorption des Ln sur l'hématite en l'absence de PPH est totalement inhibé en présence d'AF à rapport AF/minéral élevé, dû au fait que la complexation en solution est plus efficacement en compétition contre la complexation de surface pour les Ln lourds que pour les Ln légers, inhibant ainsi le fractionnement provoqué par la complexation de surface. L'ensemble de ces résultats souligne bien la nécessité de continuer à étudier et discuter le comportement des ETMs aux interfaces minéral-solution des sols en lien avec la distribution moléculaire des AFs au niveau de ces interfaces, et avec les propriétés de coordination des métaux des molécules des AFs qui existent à la surface et en solution.

Ces résultats expérimentaux ont ensuite été utilisés pour mieux cerner les effets des interactions minéral-SHs-solution sur la migration/rétention des métaux dans des systèmes sols. Des échantillons des sols développés sur grès et sous différents couverts végétaux (PPH, sous hêtraie et PPC, sous conifères) ont été étudiés afin d'obtenir des données combinées sur la composition à l'échelle moléculaire des AFs, l'évolution minéralogique, et la distribution des ETMs en fonction de la profondeur dans les profils de sols. Un résultat principal est que les dynamiques des composés organiques naturels et des ETMs sont interconnectées dans les sols, et gouvernées par la nature et la réactivité des surfaces minérales présentes. Les analyses ESI-FTMS des solutions d'AFs extraites des différents échantillons de sols correspondant à

différentes profondeurs dans les profils ont mis en évidence une différenciation verticale parmi les molécules constitutives des AFs, régie par la minéralogie du sol. Les molécules organiques ayant un caractère aliphatique tendent à être préférentiellement immobilisées dans les couches supérieures des profils, en raison de leur sorption préférentielle à la surface d'argiles telles que la kaolinite ou l'illite. En revanche, les horizons plus profonds du sol qui sont riches en chlorites (lesquelles possèdent des feuillets avec une couche de type oxyde) tendent à retenir spécifiquement certaines molécules aromatiques possédant de multiples fonctionnalités oxygénées. Un second résultat majeur de cette étude est que cette tendance à la redistribution verticale des molécules des AFs impacte fortement le comportement de migration/rétention des ETMs dans les profils de sol, qui résulte globalement d'une compétition entre mécanismes de complexation en solution et aux interfaces minéral-solution, ces deux mécanismes impliquant les molécules les plus fortement oxygénées des AFs. Les métaux ayant les plus fortes affinités pour ces molécules des AFs –notamment les REEs et Cu– ont montré des accumulations plus importantes (ou des pertes plus faibles) dans les profils, en particulier dans les couches de sols riches en minéraux chloritiques, ce qui peut s'expliquer par leur capacité à former des complexes de surface ternaires avec les molécules les plus oxygénées des AFs (préférentiellement sorbées sur les minéraux chloritiques). Les métaux ayant des affinités plus faibles pour les molécules des AFs restent principalement en solution, sous forme de complexes avec des ions carbonates ou avec certaines molécules dissoutes des AFs.

Au vu des résultats de ce travail, il est clair que l'obtention de données qualitatives à l'échelle moléculaire sur la distribution des composés organiques naturels dans les systèmes eaux-sols est nécessaire à une compréhension globale des dynamiques couplées des métaux et de la matière organique. Il est donc important de continuer à réaliser des études expérimentales visant à investiguer de manière systématique les mécanismes et les paramètres moléculaires qui déterminent le fractionnement de sorption des SHs sur des surfaces minérales, en particulier pour des argiles de type TOT (smectites...). Il paraît intéressant de réaliser davantage d'études de terrain combinant des informations chimiques et minéralogiques détaillées avec des descriptions à l'échelle moléculaire de la distribution des SHs dans les systèmes eaux-sols, et notamment pour des sols pollués, afin de fournir des descriptions à la fois quantitatives et qualitatives des comportements couplés entre éléments traces métalliques et matière organique dans ces systèmes.

L'approche novatrice proposée ici permet d'obtenir des informations cruciales sur les mécanismes et les paramètres moléculaires qui régissent le fractionnement de sorption des SHs sur des surfaces minérales, et sur l'importance de ce fractionnement dans le comportement de rétention des ETMs aux interfaces solide-solution. Toutefois, cette méthode a aussi ses limites ; en particulier, elle ne permet pas l'étude directe de la spéciation des métaux à la surface des minéraux. Il semble donc intéressant de compléter cette approche avec des techniques de spéciation de surface telles que l'infrarouge à réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) dans le but d'obtenir des informations précises sur la spéciation des ETMs aux interfaces minéral-solution dans des systèmes modèles (e.g. en présence d'acides organiques simples sélectionnés comme modèles des différents types de molécules qui composent les SHs) d'intérêt pour les sols. L'identification in-situ de la spéciation de métaux à l'état de traces aux interfaces minéral-solution en présence d'acides organiques naturels représente aujourd'hui un défi majeur dans le domaine de la spéciation des métaux aux interfaces.



## Références bibliographiques



- Aagaard P. and Helgeson H. C. (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *Am. J. Sci.* **282**, 237–285.
- Adriano D. C. (2001) *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.,
- Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L. and MacCarthy P. (1985) *Humic substances in soil, sediment, and water: geochemistry, isolation and characterization.*, Wiley.
- Alberts J. J. and Filip Z. (1998) Metal Binding in Estuarine Humic and Fulvic Acids: FTIR Analysis of Humic Acid-Metal Complexes. *Environ. Technol.* **19**, 923–931.
- Albrecht R., Le Petit J., Terrom G. and Périssol C. (2011) Comparison between UV spectroscopy and nirs to assess humification process during sewage sludge and green wastes co-composting. *Bioresour. Technol.* **102**, 4495–4500.
- Al-Juboori R. A., Yusaf T., Aravinthan V. and Bowtell L. (2016) Tracking ultrasonically structural changes of natural aquatic organic carbon: Chemical fractionation and spectroscopic approaches. *Chemosphere* **145**, 231–248.
- Allard B., Moulin V., Basso L., Tran M. T. and Stammose D. (1989) Americium sorption on alumina in presence of humic materials. *Geoderma* **44**, 181–187.
- Angove M., Johnson B. B. and Wells J. D. (1997) Adsorption of cadmium(II) on kaolinite. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **126**, 137–147.
- Aubert D., Probst A. and Stille P. (2004) Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Appl. Geochem.* **19**, 899–916.
- Aubert D., Stille P. and Probst A. (2001) REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 387–406.
- Banfield J. F. and Eggleton R. A. (1990) Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite, and K-feldspar weathering. *Clays Clay Miner.* **38**, 77–89.
- Barrow N. J. and Bowden J. W. (1987) A comparison of models for describing the adsorption of anions A on a variable charge mineral surface. *J. Colloid Interface Sci.* **119**, 236–250.
- Bau M. (1999) Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 67–77.
- Benedetti M. F., Milne C. J., Kinniburgh D. G., Van Riemsdijk W. H. and Koopal L. K. (1995) Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 446–457.
- Benjamin M. M. and Leckie J. O. (1981) Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* **79**, 209–221.

- Bettison-Varga L. and MacKinnon I. D. (1997) The role of randomly mixed-layered chlorite/smectite in the transformation of smectite to chlorite. *Clays Clay Miner.* **45**, 506–516.
- Bhattacharyya K. G. and Gupta S. S. (2008) Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **140**, 114–131.
- Biber M. V. and Stumm W. (1994) An in-situ ATR-FTIR study: The surface coordination of salicylic acid on aluminum and iron (III) oxides. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 763–768.
- Bidoglio G., Grenthe I., Robouch P. and Omenetto N. (1991) Complexation of Eu and Tb with fulvic acids as studied by time-resolved laser-induced fluorescence. *Talanta* **38**, 999–1008.
- Bochatay L., Persson P., Lövgren L. and Brown Jr G. E. (1997) XAFS study of Cu (II) at the water-goethite ( $\alpha$ -FeOOH) interface. *J. Phys. IV* **7**, C2–819.
- Bolland M. D. A., Posner A. M. and Quirk J. P. (1976) Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. *Aust. J. Soil Res.* **14**, 197–216.
- Bout-Roumazeilles V., Cortijo E., Labeyrie L. and Debrabant P. (1999) Clay mineral evidence of nepheloid layer contributions to the Heinrich layers in the northwest Atlantic. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **146**, 211–228.
- Bowles E. C., Antweiler R. C. and MacCarthy P. (1989) Acid-base titration and hydrolysis of fulvic acid from the Suwannee river. In *Humic Substances in the Suwannee River, GA: Interactions, Properties, and Proposed Structures* pp. 209–229.
- Bradl H. B. (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* **277**, 1–18.
- Brady P. V., Cygan R. T. and Nagy K. L. (1996) Molecular controls on kaolinite surface charge. *J. Colloid Interface Sci.* **183**, 356–364.
- Braun J. J., Pagel M., Herbillon A. and Rosin C. (1993) Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4419–4434.
- Breeuwsma A. (1973) Adsorption of ions on hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): a colloid-chemical study. Wageningen University.
- Brignon J. M., Malherbe L. and Soleille S. (2005) *Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiche de données technico-économiques.*, Ministère de l'écologie et du développement durable.
- Brindley G. W. and Brown G. (1980) *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification.*, Mineralogical Society.
- Brown T. L. and Rice J. A. (2000) Effect of Experimental Parameters on the ESI FT-ICR Mass Spectrum of Fulvic Acid. *Anal. Chem.* **72**, 384–390.

- Bruemmer G. W., Gerth J. and Tiller K. G. (1988) Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* **39**, 37–52.
- Bryan N. D., Abrahamsen L., Evans N., Warwick P., Buckau G., Weng L. and Van Riemsdijk W. H. (2012) The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms. *Appl. Geochem.* **27**, 378–389.
- Bund A. and Thiemig D. (2007) Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel. *Surf. Coat. Technol.* **201**, 7092–7099.
- Burch R. D., Langford C. H. and Gamble D. S. (1978) Methods for the comparison of fulvic acid samples: the effects of origin and concentration on acidic properties. *Can. J. Chem.* **56**, 1196–1201.
- Calmano W., Mangold S. and Welter E. (2001) An XAFS investigation of the artefacts caused by sequential extraction analyses of Pb-contaminated soils. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **371**, 823–830.
- Calvet R. (2003) *Le sol : propriétés et fonctions t.1 ; Constitution et structure, phénomènes aux interfaces.*, France Agricole / Dunod.
- Cantrell K. J. and Byrne R. H. (1987) Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 597–605.
- Cao X., Dermatas D., Xu X. and Shen G. (2008) Immobilization of lead in shooting range soils by means of cement, quicklime, and phosphate amendments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **15**, 120–127.
- Carnicelli S., Mirabella A., Cecchini G. and Sanesi G. (1997) Weathering of chlorite to a low-charge expandable mineral in a spodosol on the Apennine mountains, Italy. *Clays Clay Miner.* **45**, 28–41.
- Carroll-Webb S. A. and Walther J. V. (1988) A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2609–2623.
- Catrouillet C., Davranche M., Dia A., Bouhnik-Le Coz M., Marsac R., Pourret O. and Gruau G. (2014) Geochemical modeling of Fe (II) binding to humic and fulvic acids. *Chem. Geol.* **372**, 109–118.
- Chapman D. L. (1913) A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.* **25**, 475–481.
- Chen Y., Senesi N. and Schnitzer M. (1977) Information Provided on Humic Substances by E4/E6 Ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 352–358.
- Chin Y.-P., Aiken G. and O'Loughlin E. (1994) Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1853–1858.

- Christl I. and Kretzschmar R. (1999) Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2929–2938.
- Christl I. and Kretzschmar R. (2001) Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3435–3442.
- Claret F., Schäfer T., Brevet J. and Reiller P. E. (2008) Fractionation of Suwannee river fulvic acid and aldrich humic acid on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Spectroscopic evidence. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 8809–8815.
- Conte P., Piccolo A., Van Lagen B., Buurman P. and de Jager P. A. (1997a) Quantitative aspects of solid-state <sup>13</sup>C-NMR spectra of humic substances from soils of volcanic systems. *Geoderma* **80**, 327–338.
- Conte P., Piccolo A., Van Lagen B., Buurman P. and de Jager P. A. (1997b) Quantitative differences in evaluating soil humic substances by liquid- and solid-state <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. *Geoderma* **80**, 339–352.
- Cook R. L. and Langford C. H. (1998) Structural characterization of a fulvic acid and a humic acid using solid-state ramp-CP-MAS <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 719–725.
- Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S. and Loubet M. (2002) Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.* **182**, 57–68.
- Covelo E. F., Andrade M. L. and Vega F. A. (2004) Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by different soils. *J. Food Agric. Environ.* **2**, 244–250.
- Covelo E. F., Vega F. A. and Andrade M. L. (2007) Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils. *J. Hazard. Mater.* **147**, 862–870.
- Croué J. P., Benedetti M. F., Violleau D. and Leenheer J. A. (2003) Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 328–336.
- Dalang F., Buffle J. and Haerdi W. (1984) Study of the influence of fulvic substances on the adsorption of copper (II) ions at the kaolinite surface. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 135–141.
- D’Andrilli J., Chanton J. P., Glaser P. H. and Cooper W. T. (2010) Characterization of dissolved organic matter in northern peatland soil porewaters by ultra high resolution mass spectrometry. *Org. Geochem.* **41**, 791–799.
- D’Andrilli J., Cooper W. T., Foreman C. M. and Marshall A. G. (2015) An ultrahigh-resolution mass spectrometry index to estimate natural organic matter lability: FTICRMS organic matter molecular lability index. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **29**, 2385–2401.
- Davis J. A. (1982) Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2381–2393.

- Davis J. A. (1984) Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 679–691.
- Davis J. A. and Leckie J. O. (1978) Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 1309–1315.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G. and Dia A. (2004) Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* **277**, 271–279.
- De Leeuw N. H. and Parker S. C. (1999) Effect of Chemisorption and Physisorption of Water on the Surface Structure and Stability of alpha-Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3209–2316.
- De Wit J. C., van Riemsdijk W. H. and Koopal L. K. (1993) Proton binding to humic substances. 1. Electrostatic effects. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2005–2014.
- Denecke M. A., Bublitz D., Kim J. I., Moll H. and Farkes I. (1999) EXAFS investigation of the interaction of hafnium and thorium with humic acid and Bio-Rex 70. *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 394–396.
- Dereppe J.-M. and Moreaux C. (1980) Investigation of marine and terrestrial humic substances by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C, nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. *Org. Geochem.* **2**, 117–124.
- Dobbs J. C., Susetyo W., Knight F. E., Castles M. A., Carreira L. A. and Azarraga L. V. (1989) Characterization of metal binding sites in fulvic acids by lanthanide ion probe spectroscopy. *Anal. Chem.* **61**, 483–488.
- Dragović S., Mihailović N. and Gajić B. (2008) Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere* **72**, 491–495.
- Duddy L. R. (1980) Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chem. Geol.* **30**, 363–381.
- Düker A., Ledin A., Karlsson S. and Allard B. (1995) Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al and Fe in the presence of a fulvic acid. *Appl. Geochem.* **10**, 197–205.
- Dzombak D. A., Fish W. and Morel F. M. (1986) Metal-humate interactions. 1. Discrete ligand and continuous distribution models. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 669–675.
- Dzombak D. A. and Morel F. M. (1986) Sorption of Cadmium on Hydrous Ferric Oxide at High Sorbate/Sorbent Ratios: Equilibrium, kinetics, and Modeling. *J. Colloid Interface Sci.* **112**, 588–598.
- Eggleton R. A. and Buseck P. R. (1980) The orthoclase-microcline inversion: A high-resolution transmission electron microscope study and strain analysis. *Contrib. Mineral. Petrol.* **74**, 123–133.
- Elliott H. A., Liberati M. R. and Huang C. P. (1986) Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* **15**, 214–219.

- Elsass F., Srodon J. and Robert M. (1997) Illite-smectite alteration and accompanying reactions in a pennsylvanian underclay studied by TEM. *Clays Clay Miner.* **45**, 390–403.
- Estes S. L., Arai Y., Becker U., Fernando S., Yuan K., Ewing R. C., Zhang J., Shibata T. and Powell B. A. (2013) A self-consistent model describing the thermodynamics of Eu(III) adsorption onto hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **122**, 430–447.
- Evanko C. R. and Dzombak D. A. (1998) Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2846–2855.
- Eyring H. (1935) The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* **3**, 107.
- Fairhurst A. J. and Warwick P. (1998) The influence of humic acid on europium-mineral interactions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **145**, 229–234.
- Fairhurst A. J., Warwick P. and Richardson S. (1995) The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **99**, 187–199.
- Feigenbaum S. and Shainberg I. (1975) Dissolution of Illite — A Possible Mechanism of Potassium Release. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **39**, 985–990.
- Feng X., Simpson A. J. and Simpson M. J. (2005) Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Org. Geochem.* **36**, 1553–1566.
- Fievre A., Solouki T., Marshall A. G. and Cooper W. T. (1997) High-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of humic and fulvic acids by laser desorption/ionization and electrospray ionization. *Energy Fuels* **11**, 554–560.
- Filius J. D., Meeussen J. C., Lumsdon D. G., Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. (2003) Modeling the binding of fulvic acid by goethite: the speciation of adsorbed FA molecules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1463–1474.
- Fookan U. and Liebezeit G. (2003) An IR study of humic acids isolated from sediments and soils. *Senckenberg. Maritima* **32**, 183–189.
- Forbes E. A., Posner A. M. and Quirk J. P. (1976) The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on Goethite. *J. Soil Sci.* **27**, 154–166.
- Fu H., Quan X., Chen S., Zhao H. and Zhao Y. (2005) Interaction of humic substances and hematite: FTIR study. *J. Environ. Sci.* **17**, 43–47.
- Fu P. L. K. and Symons J. M. (1990) Removing aquatic organic substances by anion exchange resins. *J. Am. Water Works Assoc.* **82**, 70–77.
- Gabelman J. W. (1977) *Migration of uranium and thorium: exploration significance.*, American Association of Petroleum Geologists.
- Galindo C. and Del Nero M. (2015) Chemical fractionation of a terrestrial humic acid upon sorption on alumina by high resolution mass spectrometry. *RSC Adv* **5**, 73058–73067.

- Galindo C. and Del Nero M. (2014a) Molecular Level Description of the Sorptive Fractionation of a Fulvic Acid on Aluminum Oxide Using Electrospray Ionization Fourier Transform Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 7401–7408.
- Galindo C. and Del Nero M. (2014b) Molecular Level Description of the Sorptive Fractionation of a Fulvic Acid on Aluminum Oxide Using Electrospray Ionization Fourier Transform Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 7401–7408.
- Ghosh K. and Schnitzer M. (1980) Macromolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* **129**, 266–276.
- Ghosh S., Wang Z.-Y., Kang S., Bhowmik P. C. and Xing B. S. (2009) Sorption and fractionation of a peat derived humic acid by kaolinite, montmorillonite, and goethite. *Pedosphere* **19**, 21–30.
- Gjessing E. and Lee G. F. (1967) Fractionation of organic matter in natural waters on Sephadex columns. *Environ. Sci. Technol.* **1**, 631–638.
- Gobran G. R., Selim H. M., Hultberg H. and Andersson I. (1998) Sulfate adsorption-desorption in a Swedish forest soil. *Water. Air. Soil Pollut.* **108**, 411–424.
- Goldberg S., Forster H. S. and Godfrey C. L. (1996) Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 425–432.
- Goldberg S. and Sposito G. (1984) A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**, 772–778.
- Goldich S. S. (1938) A Study in Rock weathering. *J. Geol.* **46**, 17–58.
- Gonzalez-vila F. J., Lüdemann H.-D. and Martin F. (1982) <sup>13</sup>C-NMR structural features of soil humic acids and their methylated, hydrolyzed and extracted derivatives. *Geoderma* **31**, 3–15.
- Gouy M. (1910) Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys Theor Appl* **9**, 457–468.
- Grim R. E. (1968) *Clay Mineralogy.*, McGraw-Hill, New York.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. and McCarthy J. F. (1995) Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 38–46.
- Gu X. and Evans L. J. (2008) Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 267–276.
- Guan X.-H., Chen G.-H. and Shang C. (2007) ATR-FTIR and XPS study on the structure of complexes formed upon the adsorption of simple organic acids on aluminum hydroxide. *J. Environ. Sci.* **19**, 438–443.
- Hall G. E. M., Vaive J. E., Beer R. and Hoashi M. (1996) Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem. Explor.* **56**, 59–78.

- Harter R. D. (1983) The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 47–51.
- Harvey G. R., Boran D. A., Chesal L. A. and Tokar J. M. (1983) The structure of marine fulvic and humic acids. *Mar. Chem.* **12**, 119–132.
- Hatcher P. G., Rowan R. and Mattingly M. A. (1980) <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of marine humic acids. *Org. Geochem.* **2**, 77–85.
- Hayes K. F., Redden G., Wendell E. and Leckie J. O. (1991) Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 448–469.
- Hedges J. I. (1990) Compositional indicators of organic acid sources and reactions in natural environments. In *Organic Acids in Aquatic Ecosystems* John Wiley & Sons. p. 360.
- Helmholtz H. (1879) Studien über elektrische Grenzschichten. *Ann. Phys.* **243**, 337–382.
- Her N., Amy G., Park H.-R. and Song M. (2004) Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. *Water Res.* **38**, 1427–1438.
- Hertkorn N., Frommberger M., Witt M., Koch B. P., Schmitt-Kopplin P. and Perdue E. M. (2008) Natural Organic Matter and the Event Horizon of Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **80**, 8908–8919.
- Huang C. P. (1971) The chemistry of the aluminum oxide-electrolyte interface. Harvard University.
- Huang W. H. and Keller W. D. (1972) Geochemical mechanics for the dissolution, transport and deposition of aluminum in the zone of weathering. *Clays Clay Miner.* **20**, 69–74.
- Hur J. and Schlautman M. A. (2004) Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite. *J. Colloid Interface Sci.* **277**, 264–270.
- Ikhsan J., Johnson B. B. and Wells J. D. (1999) A Comparative Study of the Adsorption of Transition Metals on Kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **217**, 403–410.
- Ioannou A. and Dimirkou A. (1997) Phosphate adsorption on hematite, kaolinite, and kaolinite–hematite (k–h) systems as described by a constant capacitance model. *J. Colloid Interface Sci.* **192**, 119–128.
- Janot N., Reiller P. E. and Benedetti M. F. (2013) Modelling Eu(III) speciation in a Eu(III)/PAHA/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary system. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **435**, 9–15.
- Johannesson K. H., Lyons W. B., Stetzenbach K. J. and Byrne R. H. (1995) The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in limiting dissolved rare earth concentrations: a review of recent information. *Aquat. Geochem.* **1**, 157–173.

- Johnson L. J. (1964) Occurrence of regularly interstratified chlorite-vermiculite as a weathering product of chlorite in a soil. *Am. Mineral.* **49**, 556–572.
- Jorgensen S. S. and Willems M. (1987) The Fate of Lead in Soils: The Transformation of Lead Pellets in Shooting-Range Soils. *AMBIO* **16**, 11–15.
- Jung J., Cho Y.-H. and Hahn P. (1998) Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on goethite, hematite and kaolinite: mechanistic modeling approach. *Bull. Korean Chem. Soc.* **19**, 324–327.
- Kaiser K. (2003) Sorption of natural organic matter fractions to goethite ( $\alpha$ -FeOOH): effect of chemical composition as revealed by liquid-state <sup>13</sup>C NMR and wet-chemical analysis. *Org. Geochem.* **34**, 1569–1579.
- Kang S. and Xing B. (2008) Humic Acid Fractionation upon Sequential Adsorption onto Goethite. *Langmuir* **24**, 2525–2531.
- Kaplan D. I., Serkiz S. M. and Allison J. D. (2010) Europium sorption to sediments in the presence of natural organic matter: A laboratory and modeling study. *Appl. Geochem.* **25**, 224–232.
- Karltun E. (1998) Modelling SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> surface complexation on variable charge minerals. II. Competition between SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, oxalate and fulvate. *Eur. J. Soil Sci.* **49**, 113–120.
- Kendrick E. (1963) A mass scale based on CH<sub>2</sub> = 14.00000 for high resolution mass spectrometry of organic compounds. *Anal. Chem.* **35**, 2146–2154.
- Kim S., Kramer R. W. and Hatcher P. G. (2003) Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van Krevelen Diagram. *Anal. Chem.* **75**, 5336–5344.
- Kinniburgh D. G., Milne C. J., Benedetti M. F., Pinheiro J. P., Filius J., Koopal L. K. and Van Riemsdijk W. H. (1996) Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1687–1698.
- Koch B. P. and Dittmar T. (2006) From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20**, 926–932.
- Koch B. P., Witt M., Engbrodt R., Dittmar T. and Kattner G. (2005) Molecular formulae of marine and terrigenous dissolved organic matter detected by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3299–3308.
- Koprivnjak J. F., Perdue E. M. and Pfromm P. H. (2006) Coupling reverse osmosis with electro dialysis to isolate natural organic matter from fresh waters. *Water Res.* **40**, 3385–3392.
- Kosmulski M. (2009) pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *J. Colloid Interface Sci.* **337**, 439–448.

- Kostic I., Andjelkovic T., Nikolic R., Bojic A., Purenovic M., Blagojevic S. and Andjelkovic D. (2011) Copper(II) and lead(II) complexation by humic acid and humic-like ligands. *J. Serbian Chem. Soc.* **76**, 1325–1336.
- Kretzschmar R., Sticher H. and Hesterberg D. (1997) Effects of adsorbed humic acid on surface charge and flocculation of kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 101–108.
- Kujawinski E. B., Freitas M. A., Zang X., Hatcher P. G., Green-Church K. B. and Jones R. B. (2002) The application of electrospray ionization mass spectrometry (ESI MS) to the structural characterization of natural organic matter. *Org. Geochem.* **33**, 171–180.
- Kujawinski E. B., Hatcher P. G. and Freitas M. A. (2002) High-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry of Humic and Fulvic Acids: Improvements and Comparisons. *Anal. Chem.* **74**, 413–419.
- Kummert R. and Stumm W. (1980) The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 373–385.
- Labonne-Wall N., Moulin V. and Villarem J. P. (1997) Retention properties of humic substances onto amorphous silica: consequences for the sorption of cations. *Radiochim. Acta* **79**, 37.
- Land M., Öhlander B., Ingri J. and Thunberg J. (1999) Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chem. Geol.* **160**, 121–138.
- Larsen E. H., Moseholm L. and Nielsen M. M. (1992) Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment. II: Uptake of arsenic and chromium by vegetables grown near a wood preservation factory. *Sci. Total Environ.* **126**, 263–275.
- Lasaga A. C. (1981) Rate laws of chemical reactions. *Mineral. Geochem.* **8**, 1–66.
- Lead J. R., Hamilton-Taylor J., Peters A., Reiner S. and Tipping E. (1998) Europium binding by fulvic acids. *Anal. Chim. Acta* **369**, 171–180.
- Ledin A., Karlsson S., Düker A. and Allard B. (1994) The Adsorption of Europium to Colloidal Iron Oxyhydroxides and Quartz - The Impact of pH and an Aquatic Fulvic Acid. *Radiochim. Acta* **66–67**, 213–220.
- Lee J. H. and Byrne R. H. (1993) Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 295–302.
- Lee S.-Z., Chang L., Yang H.-H., Chen C.-M. and Liu M.-C. (1998) Adsorption characteristics of lead onto soils. *J. Hazard. Mater.* **63**, 37–49.
- Leenheer J. A., Rostad C. E., Gates P. M., Furlong E. T. and Ferrer I. (2001) Molecular Resolution and Fragmentation of Fulvic Acid by Electrospray Ionization/Multistage Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **73**, 1461–1471.
- Lenhart J. J. and Honeyman B. D. (1999) Uranium (VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2891–2901.

- Li X., Coles B. J., Ramsey M. H. and Thornton I. (1995) Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chem. Geol.* **124**, 109–123.
- Lim C. H., Jackson M. L., Koons R. D. and Helmke P. A. (1980) Kaolins: Sources of differences in cation-exchange capacities and cesium retention. *Clays Clay Min.* **28**, 223–229.
- Lin Z. (1996) Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Örebro County, Sweden. *Environ. Geol.* **27**, 370–375.
- Lin Z., Comet B., Qvarfort U. and Herbert R. (1995) The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden. *Environ. Pollut.* **89**, 303–309.
- Lindsay W. L. (1979) *Chemical equilibria in soils.*, John Wiley & Sons, New York.
- Lippold H., Müller N. and Kupsch H. (2005) Effect of humic acid on the pH-dependent adsorption of terbium (III) onto geological materials. *Appl. Geochem.* **20**, 1209–1217.
- Liu A. and Gonzalez R. D. (1999) Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals. *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 225–232.
- Liu C., Frenkel A. I., Vairavamurthy A. and Huang P. M. (2001) Sorption of cadmium on humic acid: Mechanistic and kinetic studies with atomic force microscopy and X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Can. J. Soil Sci.* **81**, 337–348.
- Liu X. and Byrne R. H. (1998) Comprehensive Investigation of Yttrium and Rare Earth Element Complexation by Carbonate Ions Using ICP–Mass Spectrometry. *J. Solut. Chem.* **27**, 803–815.
- Liu X. and Byrne R. H. (1997) Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1625–1633.
- Loffredo E. and Senesi N. (2006) Fate of anthropogenic organic pollutants in soils with emphasis on adsorption/desorption processes of endocrine disruptor compounds. *Pure Appl. Chem.* **78**.
- Logan E. M., Pulford I. D., Cook G. T. and MacKenzie A. B. (1997) Complexation of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by peat and humic acid. *Eur. J. Soil Sci.* **48**, 685–696.
- Lowson R. T., Brown P. L., Comarmond M.-C. J. and Rajaratnam G. (2007) The kinetics of chlorite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1431–1447.
- Luo Y.-R. and Byrne R. H. (2004) Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 691–699.
- MacCarthy P. (2001) The principles of humics substances. *Soil Sci.* **166**, 738–751.
- MacCarthy P. and Rice J. A. (1985) Analytical methodology for elemental analysis of humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization* Wiley Interscience, New York. pp. 433–455.

- Madden A. S., Hochella M. F. and Luxton T. P. (2006) Insights for size-dependent reactivity of hematite nanomineral surfaces through Cu<sup>2+</sup> sorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4095–4104.
- Manceau A., Boisset M.-C., Sarret G., Hazemann J.-L., Mench M., Cambier P. and Prost R. (1996) Direct Determination of Lead Speciation in Contaminated Soils by EXAFS Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1540–1552.
- Mantoura R. F. C. and Riley J. P. (1975) The analytical concentration of humic substances from natural waters. *Anal. Chim. Acta* **76**, 97–106.
- Marinsky J. A. and Ephraim J. (1986) A unified physicochemical description of the protonation and metal ion complexation equilibria of natural organic acids (humic and fulvic acids). 1. Analysis of the influence of polyelectrolyte properties on protonation equilibria in ionic media: fundamental concepts. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 349–354.
- Marsac R., Davranche M., Gruau G., Dia A., Pédrot M., Le Coz-Bouhnik M. and Briant N. (2013) Effects of Fe competition on REE binding to humic acid: Origin of REE pattern variability in organic waters. *Chem. Geol.* **342**, 119–127.
- Martell A. E. and Smith R. M. (1974) *Critical stability constants.*, Plenum Press, New York.
- Maurice P. A., Pullin M. J., Cabaniss S. E., Zhou Q., Namjesnik-Dejanovic K. and Aiken G. R. (2002) A comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates. *Water Res.* **36**, 2357–2371.
- McBride M. B. (1994) *Environmental Chemistry of Soils.*, Oxford University Press.
- McCarthy J. F., Sanford W. E. and Stafford P. L. (1998) Lanthanide Field Tracers Demonstrate Enhanced Transport of Transuranic Radionuclides by Natural Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3901–3906.
- McIntyre C., Batts B. D. and Jardine D. (1997) Electrospray mass spectrometry of compound classes in soil and peat fulvic acids as observed by electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **32**, 328–330.
- Meier M., Namjesnik-Dejanovic K., Maurice P. A., Chin Y.-P. and Aiken G. R. (1999) Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite. *Chem. Geol.* **157**, 275–284.
- Middelburg J. J., H. Van Der Weijden C. and Woittiez J. R. W. (1988) Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chem. Geol.* **68**, 253–273.
- Milne C. J., Kinniburgh D. G. and Tipping E. (2001) Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2049–2059.
- Milne C. J., Kinniburgh D. G., de Wit J. C., Van Riemsdijk W. H. and Koopal L. K. (1995) Analysis of proton binding by a peat humic acid using a simple electrostatic model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1101–1112.

- Montavon G., Rabung T., Geckeis H. and Grambow B. (2004) Interaction of Eu (III)/Cm (III) with alumina-bound poly (acrylic acid): sorption, desorption, and spectroscopic studies. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 4312–4318.
- Müller B. and Sigg L. (1992) Adsorption of Lead(II) on the Goethite surface: voltametric evaluation of surface complexation parameters. *J. Colloid Interface Sci.* **148**, 517–532.
- Murphy W. M. and Helgeson H. C. (1987) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. III. Activated complexes and the pH-dependence of the rates of feldspar, pyroxene, wollastonite, and olivine hydrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 3137–3153.
- Narin I., Soylak M. and Dogan M. (1997) Traffic pollution in Nigde-Türkiye: Investigation of trace element contents of soil samples. *Fresenius Environ. Bull.* **1**, 28–33.
- Nesbitt H. W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* **279**, 206–210.
- Nesbitt H. W., Markovics G. and Price R. C. (1980) Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1659–1666.
- Nordstrom D. K. and Munoz J. L. (1985) *Geochemical Thermodynamics. 2nd revised edition.*, The Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc, Menlo Park, California.
- Ochs M., Cosovic B. and Stumm W. (1994) Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and hydrophobic mercury surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 639–650.
- Ochs M., Cosovic B. and Stumm W. (1994) Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and hydrophobic mercury surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 639–650.
- Ohta A. and Kawabe I. (2001) REE (III) adsorption onto Mn dioxide ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) and Fe oxyhydroxide: Ce (III) oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 695–703.
- Olin M., Puhakka E., Lehtikoinen J., Puukko E., Hakanen M. and Lindberg A. (2007) Characterisation of Kaolinite and Adsorption of Europium on Kaolinite. *Work. Rep.* **82**.
- Pandey A. K., Pandey S. D. and Misra V. (2000) Stability Constants of Metal–Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **47**, 195–200.
- Parks G. A. (1965) The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* **65**, 177–198.
- Pauling L. (1930) The structure of the chlorites. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 578–582.

- Peacock C. L. and Sherman D. M. (2004) Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2623–2637.
- Peacock C. L. and Sherman D. M. (2005) Surface complexation model for multisite adsorption of copper(II) onto kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3733–3745.
- Perdue E. M., Reuter J. H. and Ghosal M. (1980) The operational nature of acidic functional group analyses and its impact on mathematical descriptions of acid-base equilibria in humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1841–1851.
- Perdue E. M., Reuter J. H. and Parrish R. S. (1984) A statistical model of proton binding by humus. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1257–1263.
- Piccolo A. (2001) The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* **166**, 810–832.
- Piccolo A., Nardi S. and Concheri G. (1996) Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids. *Eur. J. Soil Sci.* **47**, 319–328.
- Piccolo A. and Spiteller M. (2003) Electrospray ionization mass spectrometry of terrestrial humic substances and their size fractions. *Anal. Bioanal. Chem.* **377**, 1047–1059.
- Piccolo A., Spiteller M. and Nebbioso A. (2010) Effects of sample properties and mass spectroscopic parameters on electrospray ionization mass spectra of size-fractions from a soil humic acid. *Anal. Bioanal. Chem.* **397**, 3071–3078.
- Plancque G., Amekraz B., Moulin V., Toulhoat P. and Moulin C. (2001) Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 827–835.
- Pompe S., Schmeide K., Bubner M., Geipel G., Heise K. H., Bernhard G. and Nitsche H. (2000) Investigation of humic acid complexation behavior with uranyl ions using modified synthetic and natural humic acids. *Radiochim. Acta* **88**.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G. and Dia A. (2007) Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.* **243**, 128–141.
- Preston C. M. (1996) Application of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Sci.* **161**, 144–166.
- Pruett R. J. and Webb H. L. (1993) Sampling and analysis of KGa-1 B well-crystallized kaolin source clay. *Clays Clay Miner.* **41**, 514–19.
- Puls R. W. and Bohn H. L. (1987) Sorption of Cadmium, Nickel, and Zinc by Kaolinite and Montmorillonite Suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 1289–1292.
- Rabung T., Geckeis H., Kim J. I. and Beck H. P. (1998) Sorption of Eu(III) on a Natural Hematite: Application of a Surface Complexation Model. *J. Colloid Interface Sci.* **208**, 153–161.
- Rabung T., Stumpf T., Geckeis H., Klenze R. and Kim J. I. (2000) Sorption of AM(III) and Eu(III) onto  $\gamma$ -alumina: Experiment and modelling. *Radiochim. Acta* **88**, 711.

- Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. and Quevauviller P. (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* **1**, 57–61.
- Rebhun M., De Smedt F. and Rwetabula J. (1996) Dissolved humic substances for remediation of sites contaminated by organic pollutants. Binding-desorption model predictions. *Water Res.* **30**, 2027–2038.
- Reemtsma T. (2009) Determination of molecular formulas of natural organic matter molecules by (ultra-) high-resolution mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1216**, 3687–3701.
- Reemtsma T., These A., Springer A. and Linscheid M. (2008) Differences in the molecular composition of fulvic acid size fractions detected by size-exclusion chromatography–on line Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR–) mass spectrometry. *Water Res.* **42**, 63–72.
- Reiller P., Amekraz B. and Moulin C. (2006) Sorption of Aldrich humic acid onto hematite: Insights into fractionation phenomena by electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 2235–2241.
- Reiller P., Moulin V., Casanova F. and Dautel C. (2002) Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxides. *Appl. Geochem.* **17**, 1551–1562.
- Rice J. A. and MacCarthy P. (1991) Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Org. Geochem.* **17**, 635–648.
- Rieuwerts J. S., Thornton I., Farago M. E. and Ashmore M. R. (1998) Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chem. Speciat. Bioavailab.* **10**, 61–75.
- Ritchie J. D. and Perdue E. M. (2008) Analytical constraints on acidic functional groups in humic substances. *Org. Geochem.* **39**, 783–799.
- Ritchie J. D. and Perdue E. M. (2003) Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 85–96.
- Roaldset E. (1973) Rare earth elements in quaternary clays of the Numedal area, southern Norway. *Lithios* **6**, 349–372.
- Robert M. (1973) The experimental transformation of mica toward smectite; relative importance of total charge and tetrahedral substitution. *Clays Clay Min.* **21**, 167–174.
- Robertson A. P. and Leckie J. O. (1998) Acid/base, copper binding, and Cu<sup>2+</sup>/H<sup>+</sup> exchange properties of goethite, an experimental and modeling study. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2519–2530.
- Robinson M., Pask J. A. and Fuerstenau D. W. (1964) Surface Charge of Alumina and Magnesia in Aqueous Media. *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 516–520.

- Rodda D., Wells J. and Johnson B. (1996) Anomalous Adsorption of Copper(II) on Goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 564–569.
- Ronov A. B., Balashov Y. A. and Migdisov A. A. (1967) Geochemistry of the rare-earths in the sedimentary cycle. *Geochem. Int.* **4**, 1–17.
- Rothwell J. J., Evans M. G. and Allott T. E. H. (2007) Lead contamination of fluvial sediments in an eroding blanket peat catchment. *Appl. Geochem.* **22**, 446–459.
- Ruggiero P., Interesse F. S., Cassidei L. and Sciacovelli O. (1980) <sup>1</sup>H NMR spectra of humic and fulvic acids and their peracetic oxidation products. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 603–609.
- Samadfam M., Sato S. and Ohashi H. (1998) Effects of humic acid on the sorption of Eu(III) onto kaolinite. *Radiochim. Acta* **82**, 361.
- Sarret G., Manceau A., Hazemann J. L., Gomez A. and Mench M. (1997) EXAFS study of the nature of zinc complexation sites in humic substances as a function of Zn concentration. *J. Phys. IV* **7**, C2–799.
- Schlautman M. A. and Morgan J. J. (1994) Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: Influence of solution chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4293–4303.
- Schnitzer M. (1965) The application of infrared spectroscopy to investigations on soil humic compounds. *Can Spectrosc* **10**, 121–127.
- Schnitzer M. and Gupta U. C. (1965) Determination of Acidity in Soil Organic Matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **29**, 274–277.
- Schnitzer M., Shearer D. A. and Wright J. R. (1959) A study in the infrared of high-molecular weight organic matter extracted by various reagents from a Podzolic B horizon. *Soil Sci.* **87**, 252–257.
- Schroth B. K. and Sposito G. (1997) Surface charge properties of kaolinite. *Clays Clay Miner.* **45**, 85–91.
- Schubert J. (1948) The use of ion exchangers of the determination of physical-chemical properties of substances, particularly radiotracers, in solution. I. Theoretical. *J. Phys. Chem.* **52**, 340–350.
- Schulten H.-R. and Schnitzer M. (1993) A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* **80**, 29–30.
- Schulthess C. P. and Huang C. P. (1989) Humic and fulvic acid adsorption by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 34–42.
- Schuman L. M. (1985) Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* **140**, 11–22.
- Scokart P. O., Meeus-Verdinne K. and De Borger R. (1983) Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters. *Water. Air. Soil Pollut.* **20**, 451–463.

- Sekhar K. C., Supriya K. R., Kamala C. T., Chary N. S., Rao T. N. and Anjaneyulu Y. (2002) Speciation, accumulation of heavy metals in vegetation grown on sludge amended soils and their transfer to human food chain-a case study. *Toxicol. Environ. Chem.* **82**, 33–43.
- Senkayi A. L., Dixon J. B. and Hossner L. R. (1981) Transformation of chlorite to smectite through regularly interstratified intermediates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**, 650–656.
- Shan X. and Chen B. (1993) Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal. Chem.* **65**, 802–807.
- Sharma O. P., Bangar K. S., Jain R. and Sharma P. K. (2004) Heavy metals accumulation in soils irrigated by municipal and industrial effluent. *J. Environ. Sci. Eng.* **46**, 65–73.
- Sholkovitz E. R. (1989) Artifacts associated with the chemical leaching of sediments for rare-earth elements. *Chem. Geol.* **77**, 47–51.
- Shyama P. S. (1983) The europium anomaly. In *Systematics and the properties of the Lanthanides* Springer Science & Business Media. pp. 550–553.
- Sierra M. (2004) Influence of amide linkages on acidity determinations of humic substances Testing with model-mixtures. *Talanta* **62**, 687–693.
- Silveira M. L. A., Alleoni L. R. F. and Guilherme L. R. G. (2003) Biosolids and heavy metals in soils. *Sci. Agric.* **60**, 793–806.
- Šmejkalová D., Spaccini R. and Piccolo A. (2008) Multivariate analysis of CPMAS <sup>13</sup>C-NMR spectra of soils and humic matter as a tool to evaluate organic carbon quality in natural systems. *Eur. J. Soil Sci.* **59**, 496–504.
- Solecki J. and Chibowski S. (2000) Examination of trace amounts of some heavy metals in bottom sediments of selected lakes of South-Eastern Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* **9**, 203–208.
- Sonke J. E. and Salters V. J. M. (2006) Lanthanide–humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1495–1506.
- Soulier A. (1995) Les formes solides du fer dans les sols hydromorphes. Approches géochimique, micromorphologique et minéralogique. Institut National de la Recherche Agronomique.
- Spark K. M., Wells J. D. and Johnson B. B. (1995) Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *Eur. J. Soil Sci.* **46**, 633–640.
- Sposito G. (1984) *The surface chemistry of soils.*, Oxford University Press.
- Sposito G. (1981) *The thermodynamics of soil solutions.*, Clarendon Press, Oxford.
- Srivastava P., Singh B. and Angove M. (2005) Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **290**, 28–38.

- Stenson A. C., Landing W. M., Marshall A. G. and Cooper W. T. (2002) Ionization and Fragmentation of Humic Substances in Electrospray Ionization Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **74**, 4397–4409.
- Stenson A. C., Marshall A. G. and Cooper W. T. (2003) Exact Masses and Chemical Formulas of Individual Suwannee River Fulvic Acids from Ultrahigh Resolution Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra. *Anal. Chem.* **75**, 1275–1284.
- Stern O. Z. (1924) *Electrochem.* **30**, 508.
- Stevenson F. J. (1994) *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. 2nd edition.*, John Wiley & Sons.
- Stuermer D. H. and Payne J. R. (1976) Investigation of seawater and terrestrial humic substances with carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1109–1114.
- Stumm W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.*, John Wiley & Sons, New York.
- Sun L., Perdue E. M. and McCarthy J. F. (1995) Using reverse osmosis to obtain organic matter from surface and ground waters. *Water Res.* **29**, 1471–1477.
- Sutheimer S. H., Maurice P. A. and Zhou Q. (1999) Dissolution of well and poorly crystallized kaolinites: Al speciation and effects of surface characteristics. *Am. Mineral.* **84**, 620–628.
- Sutton R. and Sposito G. (2005) Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9009–9015.
- Sverjensky D. A. and Sahai N. (1996) Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3773–3797.
- Swift R. S. (2013) Genesis, Isolation, Composition and Structures of Soil Humic Substances. In *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates* Marcel F. De Boodt, Michael H. B. Hayes, and Adrien Herbillon. p. 598.
- Swift R. S. (1989) Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: Some basic considerations. In *Humic Substances II: In Search of Structure* Wiley, Chichester, UK. pp. 449–466.
- Swift R. S. (1996) Organic matter characterization (chap 35). In *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods* Soil Science Society of America, Madison, WI. pp. 1018–1020.
- Takahashi Y., Minai Y., Ambe S., Makide Y., Ambe F. and Tominaga T. (1997) Simultaneous determination of stability constants of humate complexes with various metal ions using multitracer technique. *Sci. Total Environ.* **198**, 61–71.

- Tan K. H. (1986) Degradation of soil minerals by organic acids. In *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes* Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Tan K. H. (2014) *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies, 2nd edition.*, CRC Press.
- Tan X. L., Wang X. K., Geckeis H. and Rabung T. (2008) Sorption of Eu(III) on Humic Acid or Fulvic Acid Bound to Hydrous Alumina Studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS, and Batch Techniques. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6532–6537.
- Tessier A., Campbell P. G. and Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844–851.
- These A., Winkler M., Thomas C. and Reemtsma T. (2004) Determination of molecular formulas and structural regularities of low molecular weight fulvic acids by size-exclusion chromatography with electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18**, 1777–1786.
- Thorn K. A., Folan D. W. and MacCarthy P. (1991) *Characterization of the International Humic Substances Society standard and reference fulvic and humic acids by solution state carbon-13 (13C) and hydrogen-1 (1H) nuclear magnetic resonance spectrometry.*, US Department of the Interior, US Geological Survey.
- Thurman E. M. (1985) *Organic geochemistry of natural waters.*, Nijhoff/Junk Publications.
- Thurman E. M. and Malcolm R. L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 436–466.
- Tiller K. G., Gerth J. and Brümmer G. (1984) The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: procedures for partition of bound forms and their interpretation. *Geoderma* **34**, 1–16.
- Tipping E. (2002) *Cation binding by humic substances.*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- Tipping E. (1998) Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* **4**, 3–47.
- Tipping E. (1981) The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 191–199.
- Tipping E. and Hurley M. A. (1992) A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3627–3641.
- Tipping E., Lawlor A. J., Loftis S. and Shotbolt L. (2006) Simulating the long-term chemistry of an upland UK catchment: Heavy metals. *Environ. Pollut.* **141**, 139–150.
- Tombácz E. and Szekeres M. (2006) Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **34**, 105–124.

- Topp S. E., Salbu B., Roaldset E. and Jorgensen P. (1985) Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Suriname). *Chem. Geol.* **47**, 159–174.
- Torres R. A. and Choppin G. R. (1984) Europium (III) and Americium(III) stability constants with Humic Acid. *Radiochim. Acta* **35**, 143–148.
- Turner D. R. and Sassman S. A. (1996) Approaches to sorption modeling for high-level waste performance assessment. *J. Contam. Hydrol.* **21**, 311–332.
- Ure A. M., Davidson C. M. and Thomas R. P. (1995) Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment. *Tech. Instrum. Anal. Chem.* **17**, 505–523.
- Usman A. R. A. (2008) The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma* **144**, 334–343.
- Valencia S., Marín J. M., Restrepo G. and Frimmel F. H. (2013) Application of excitation–emission fluorescence matrices and UV/Vis absorption to monitoring the photocatalytic degradation of commercial humic acid. *Sci. Total Environ.* **442**, 207–214.
- Van Krevelen D. W. (1950) Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel* **29**, 269–284.
- Van Olphen H. (1977) *An introduction to clay colloid chemistry, 2nd edition.*, John Wiley & Sons, New York.
- Van Olphen H. and Fripiat J. J. (1979) Part II: Origin of CMS Samples. In *Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals* Pergamon Press, Oxford, New York. pp. 1–74, 100–102.
- Vega F. A., Covelo E. F. and Andrade M. L. (2006) Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 582–592.
- Vekshin N. L. (1999) Screening hypochromism in molecular aggregates and biopolymers. *J. Biol. Phys.* **25**, 339–354.
- Velde P. and Barré P. (2009) *Soils, Plants and Clay Minerals: Mineral and Biologic Interactions.*, Springer Science & Business Media.
- Vermeer A. W. P., McCulloch J. K., van Riemsdijk W. H. and Koopal L. K. (1999) Metal Ion Adsorption to Complexes of Humic Acid and Metal Oxides: Deviations from the Additivity Rule. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3892–3897.
- Vermeer A. W. P., Van Riemsdijk W. H. and Koopal L. K. (1998) Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir* **14**, 2810–2819.
- Walter A.-V., Nahon D., Flicoteaux R., Girard J. P. and Melfi A. (1995) Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-riche carbonatite from Brazil. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 591–602.

- Wan J. and Tokunaga T. K. (2002) Partitioning of Clay Colloids at Air–Water Interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **247**, 54–61.
- Wang K. and Xing B. (2005) Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals. *J. Environ. Qual.* **34**, 342–349.
- Wang X., Xu D., Chen L., Tan X., Zhou X., Ren A. and Chen C. (2006) Sorption and complexation of Eu(III) on alumina: Effects of pH, ionic strength, humic acid and chelating resin on kinetic dissociation study. *Appl. Radiat. Isot.* **64**, 414–421.
- Wang Z.-D., Pant B. C. and Langford C. H. (1990) Spectroscopic and structural characterization of a Laurentian fulvic acid: notes on the origin of the color. *Anal. Chim. Acta* **232**, 43–49.
- Weber J. H. and Wilson S. A. (1975) Isolation and characterization of fulvic acid and humic acid from river water. *Water Res.* **9**, 1079–1084.
- Weishaar J. L., Aiken G. R., Bergamaschi B. A., Fram M. S., Fujii R. and Mopper K. (2003) Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4702–4708.
- Weiss A. (1959) Über das Kationenaustauschvermögen der Tonminerale. III. Der Kationenaustausch bei Kaolinit. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **299**, 92–120.
- Weiss A. and Russow J. (1963) Über die Lage der austauschbaren Kationen bei Kaolinit. *Proc. Int. Clay Conf. Stockh.* **1**, 203.
- Weng, Van Riemsdijk W. H., Koopal L. K. and Hiemstra T. (2006) Adsorption of Humic Substances on Goethite: Comparison between Humic Acids and Fulvic Acids. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7494–7500.
- Wenming D., Xiangke W., Xiaoyan B., Jingzhou D. and Zuyi T. (2001) Comparative study on sorption/desorption of radioeuropium on alumina, bentonite and red earth: effects of pH, ionic strength, fulvic acid, and iron oxides in red earth. *Appl. Radiat. Isot.* **54**, 603–610.
- Wershaw R. L., Heller S. J. and Pinckney D. J. (1970) Measurement of the molecular size of a sodium humate fraction. *Adv. X-Ray Anal.* **13**, 609–617.
- Wieland E. and Stumm W. (1992) Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3339–3355.
- Wu Z., Ryan P. R. and Marshall A. G. (2004) Two- and Three-Dimensional van Krevelen Diagrams: A Graphical Analysis Complementary to the Kendrick Mass Plot for Sorting Elemental Compositions of Complex Organic Mixtures Based on Ultrahigh-Resolution Broadband Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Measurements. *Anal. Chem.* **76**, 2511–2516.
- Wynne-Jones W. F. K. and Eyring H. (1935) The Absolute Rate of Reactions in Condensed Phases. *J. Chem. Phys.* **3**, 492.

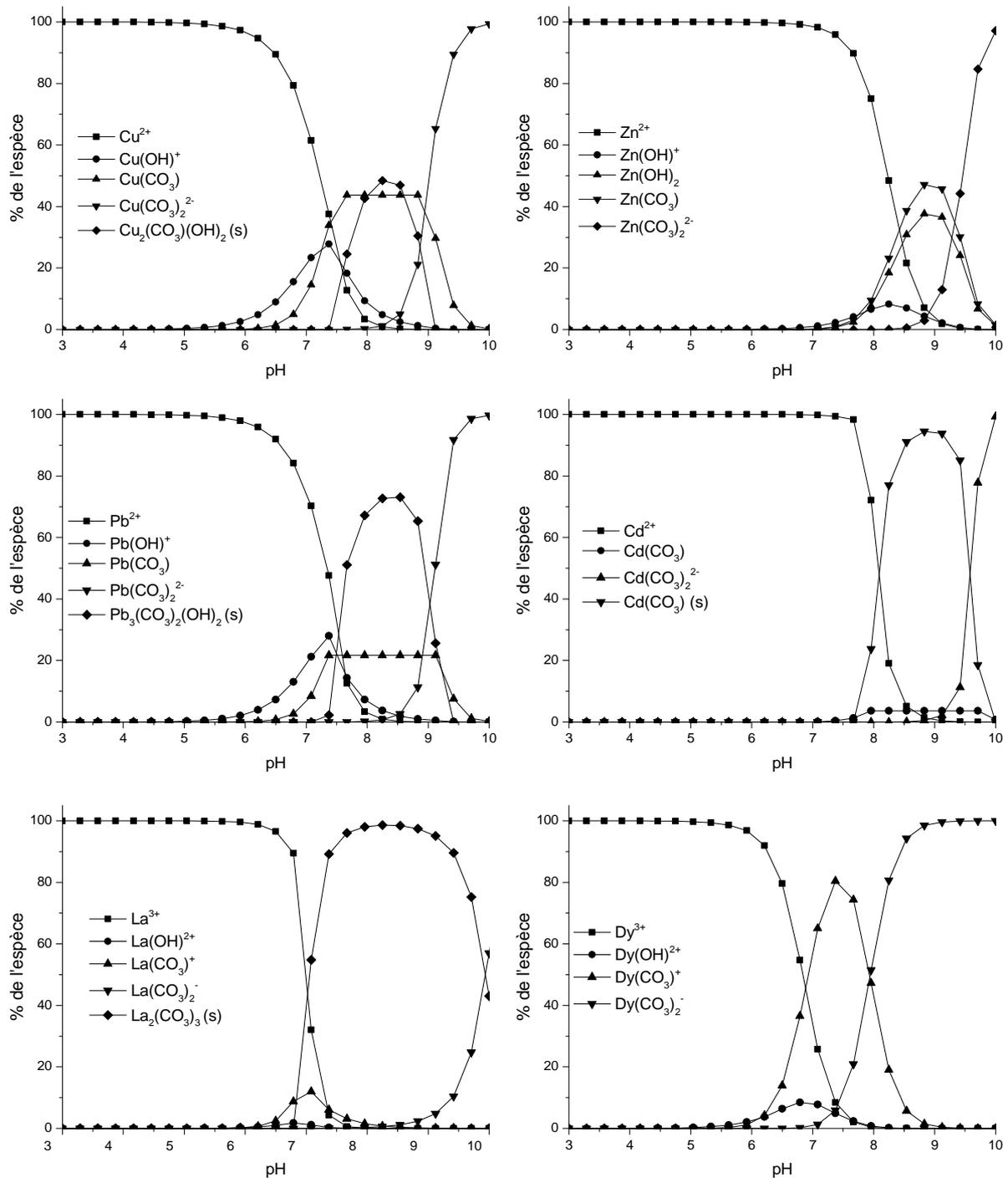
- Xiangke W., Wenming D., Xiongxin D., Aixia W., Jinzhou D. and Zuyi T. (2000) Sorption and Desorption of Eu and Yb on Alumina: Mechanisms and Effect of Fulvic Acid. *Appl. Radiat. Isot.* **52**, 165–173.
- Xiangke W., Wenming D., Yingchun G., Changhui W. and Zuyi T. (2001) Sorption characteristics of radioeuropium on bentonite and kaolinite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **250**, 267–270.
- Yamamoto Y., Takahashi Y. and Shimizu H. (2006) Interpretation of REE patterns in natural water based on the stability constants. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, A717.
- Yamamoto Y., Takahashi Y. and Shimizu H. (2005) Systematics of Stability Constants of Fulvate Complexes with Rare Earth Ions. *Chem. Lett.* **34**, 880–881.
- Yang R. and van den Berg C. M. G. (2009) Metal Complexation by Humic Substances in Seawater. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 7192–7197.
- Yang S., Sheng G., Montavon G., Guo Z., Tan X., Grambow B. and Wang X. (2013) Investigation of Eu(III) immobilization on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces by combining batch technique and EXAFS analyses: Role of contact time and humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 84–104.
- Yoon T. H., Johnson S. B. and Brown G. E. (2004) Adsorption of Suwannee River Fulvic Acid on Aluminum Oxyhydroxide Surfaces: An In Situ ATR-FTIR Study. *Langmuir* **20**, 5655–5658.
- Yopps J. A. and Fuerstenau D. W. (1964) The zero point of charge of alpha-alumina. *J. Colloid Sci.* **19**, 61–71.
- Zachara J. M., Resch C. T. and Smith S. C. (1994) Influence of humic substances on Co<sup>2+</sup> sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 553–566.
- Zeng H., Singh A., Basak S., Ulrich K.-U., Sahu M., Biswas P., Catalano J. G. and Giammar D. E. (2009) Nanoscale Size Effects on Uranium(VI) Adsorption to Hematite. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1373–1378.
- Zhou Q., Maurice P. A. and Cabaniss S. E. (2001) Size fractionation upon adsorption of fulvic acid on goethite: equilibrium and kinetic studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 803–812.
- Zinder B., Furrer G. and Stumm W. (1986) The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1861–1869.

## Annexes



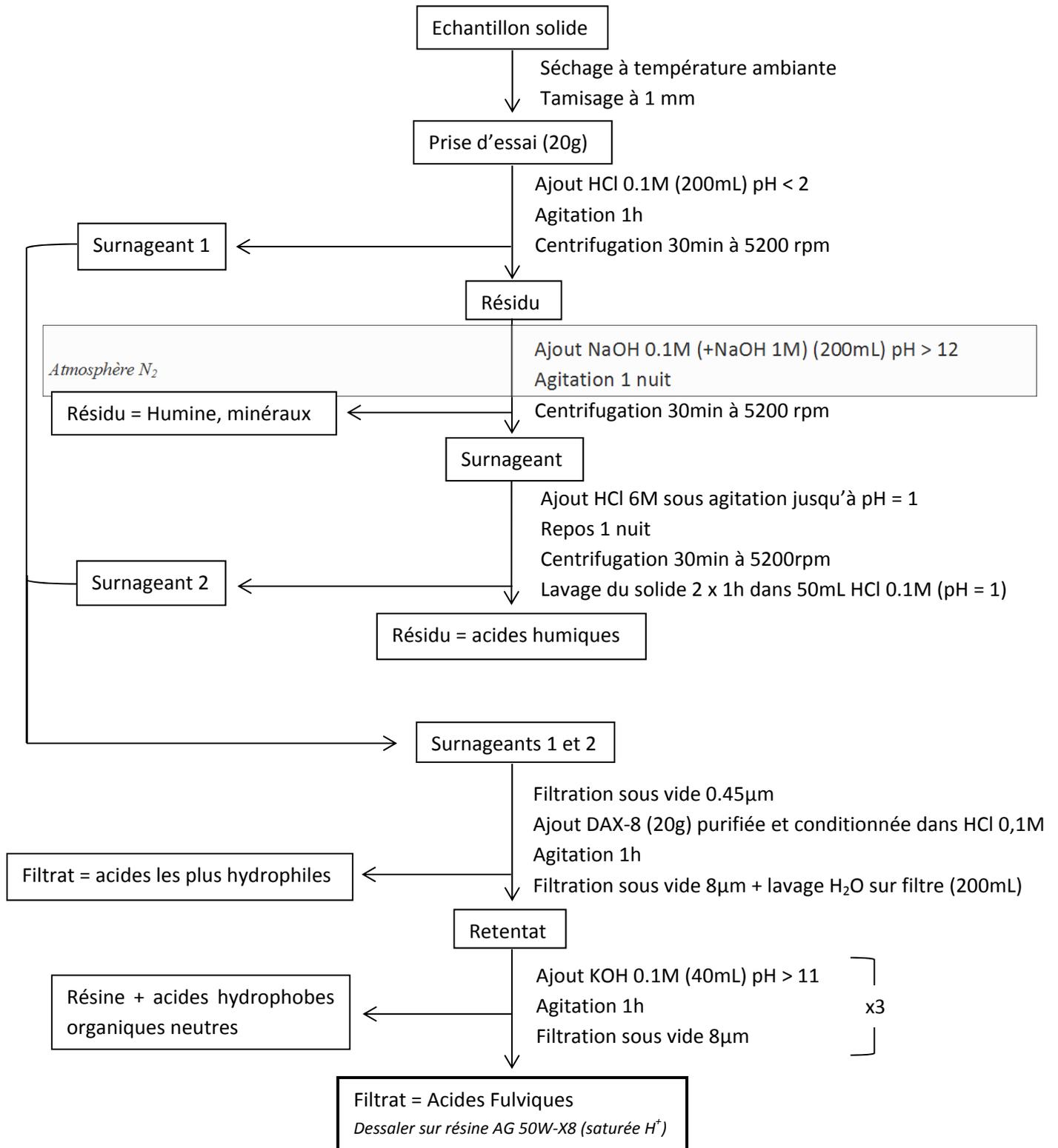
**Annexe I**

Diagrammes de spéciation de Cu, Zn, Cd, Pb, La et Dy. Les spéciations de Cu, Zn, Cd, Pb, La et Dy sont calculées à partir des données de Martell et Smith (Martell and Smith, 1974) dans des conditions proches de celles choisies pour les expériences menées dans cette étude, i.e. à des concentrations égales à  $0,5 \cdot 10^{-6}$  mol/L pour Cu, Zn, Cd et Pb,  $2,5 \cdot 10^{-6}$  mol/L pour La et  $0,1 \cdot 10^{-6}$  pour Dy, à force ionique nulle et avec une pression partielle en  $\text{CO}_2$  de  $3,4 \cdot 10^{-4}$  atm.



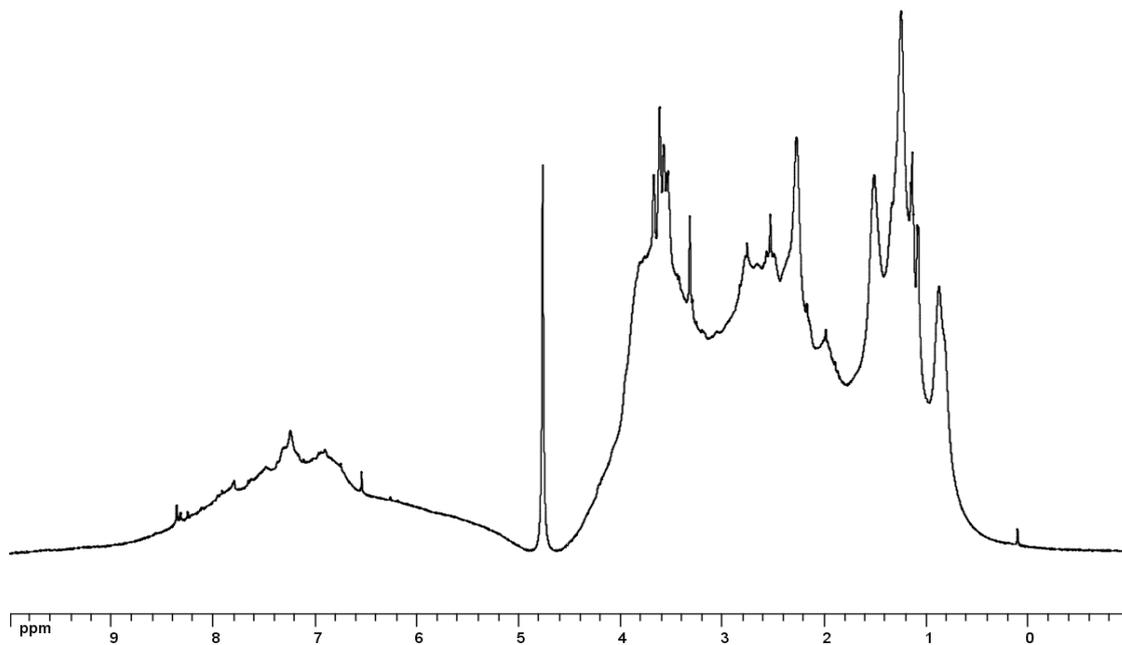
**Annexe II**

Schéma du protocole d'extraction des substances humiques d'échantillons de sols.

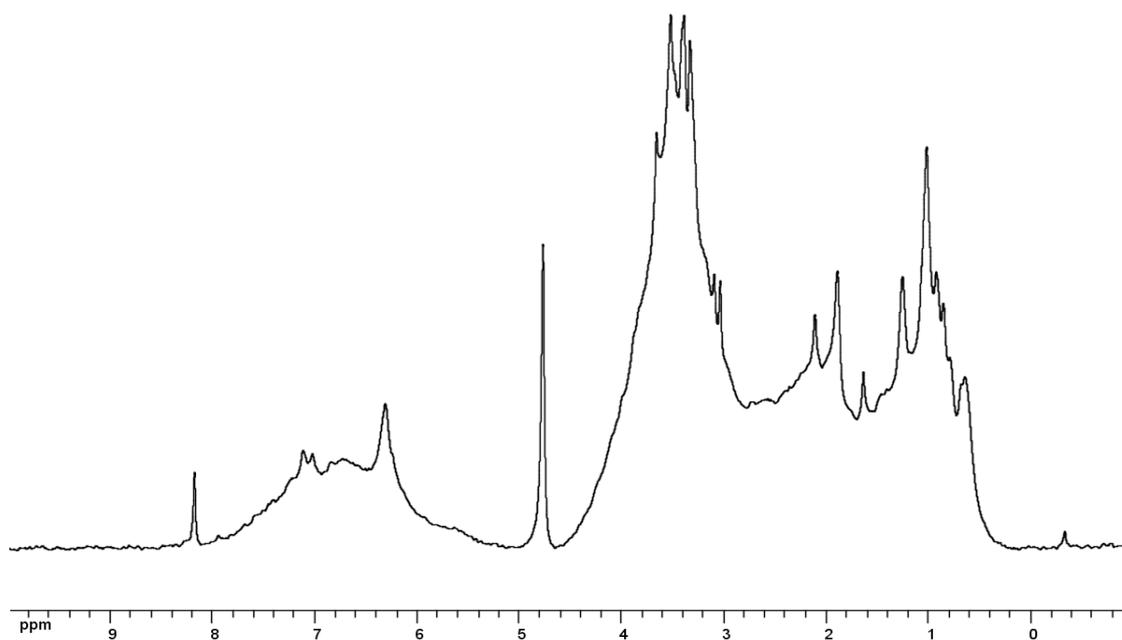


### Annexe III

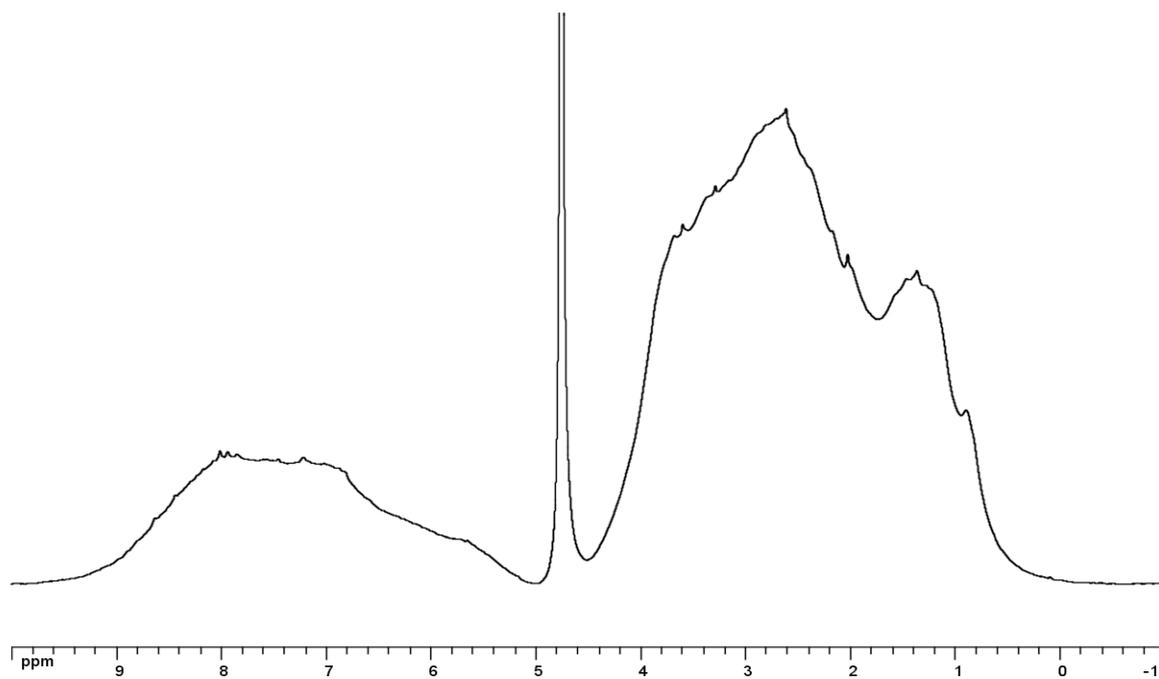
**Annexe III-1** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'acide fulvique PPH.



**Annexe III-2** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'acide fulvique PPC.

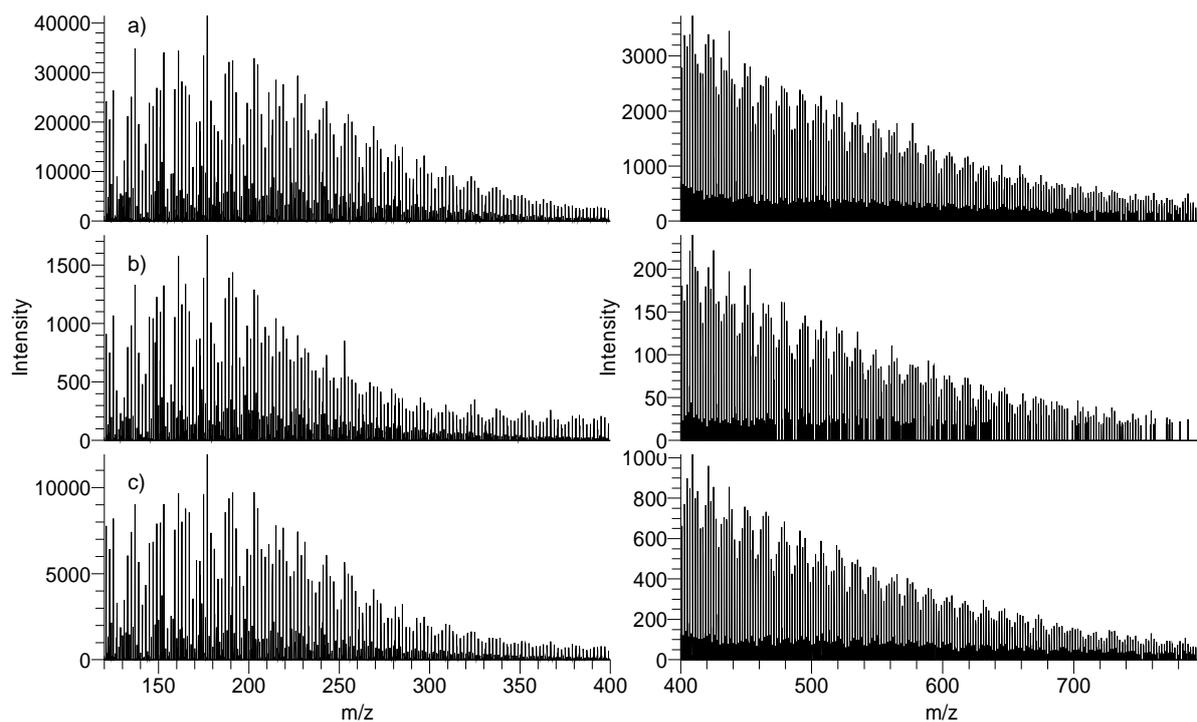


**Annexe III-3 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'acide fulvique PPFA.



**Annexe IV**

Spectres ESI(-)-FTMS dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z de a) la solution native de PPH, (b) le surnageant issu de l'expérience de sorption de PPH sur l'hématite à pH 4,1 et  $r = 1,4 \text{ mgC/m}^2$  et (c) le surnageant issu de l'expérience de sorption de PPH sur la kaolinite à pH 4,1 et  $r = 4,8 \text{ mgC/m}^2$ .



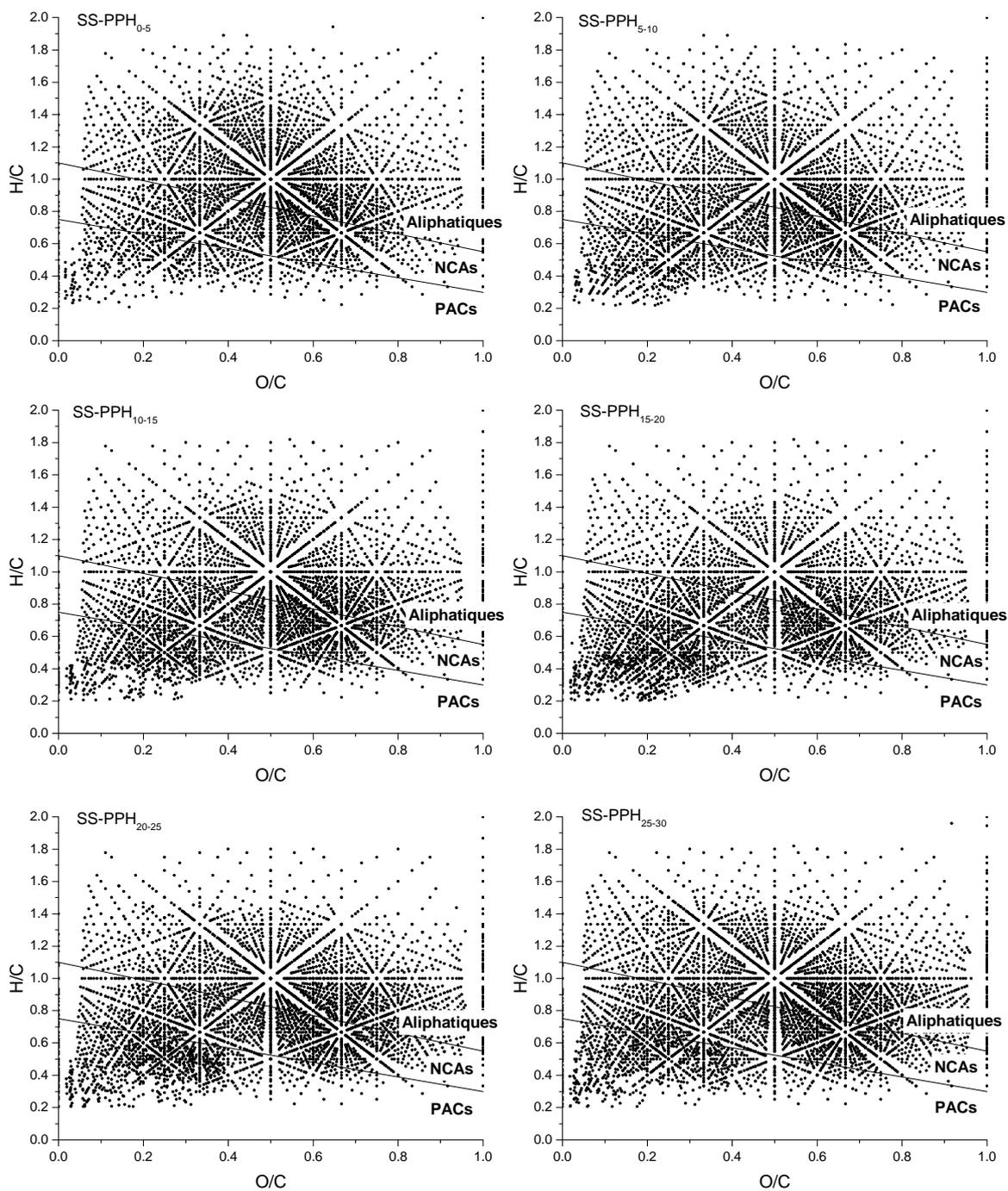
**Annexe V**

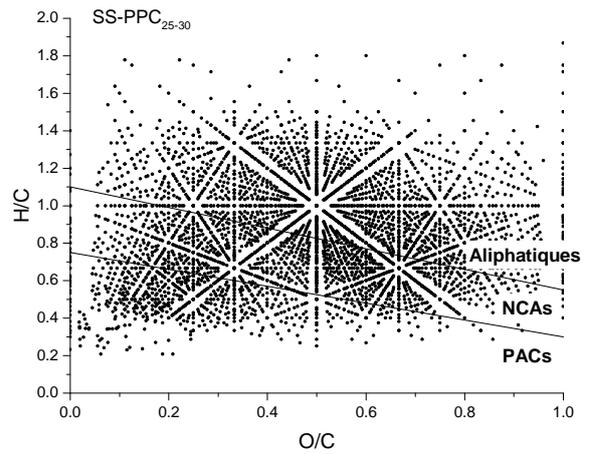
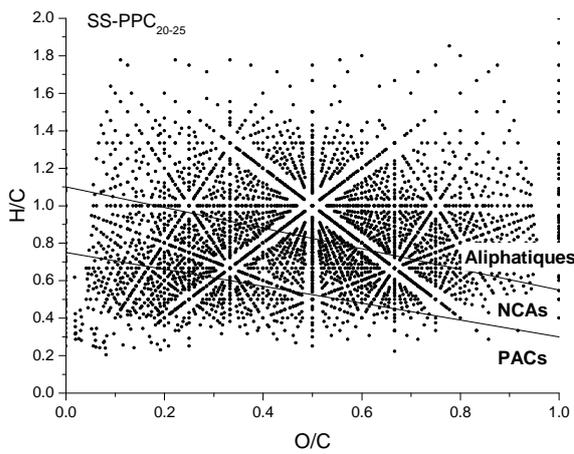
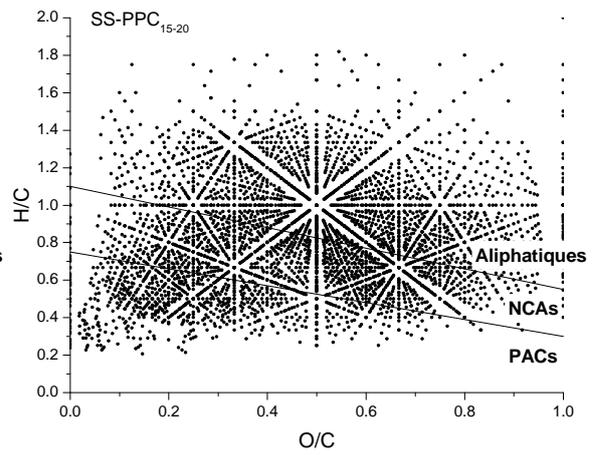
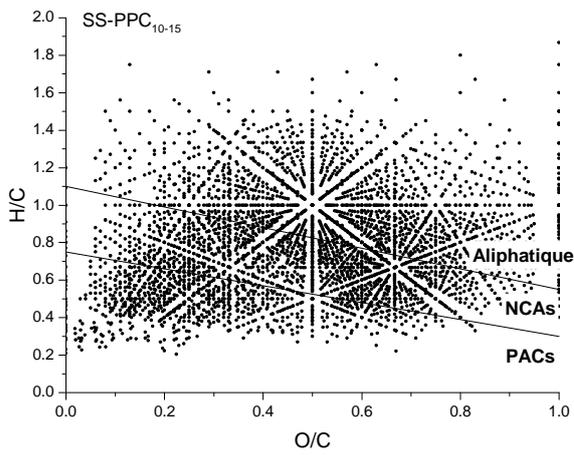
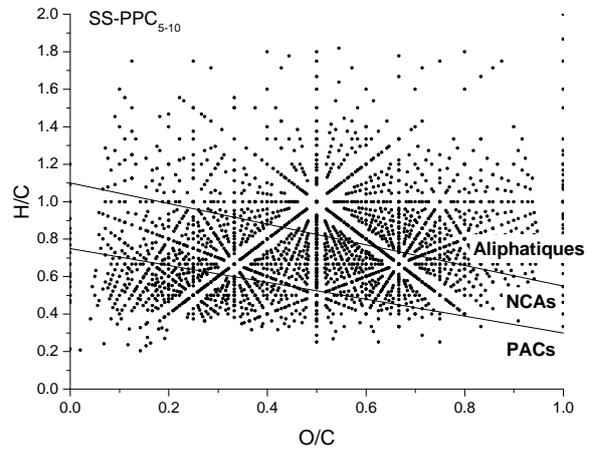
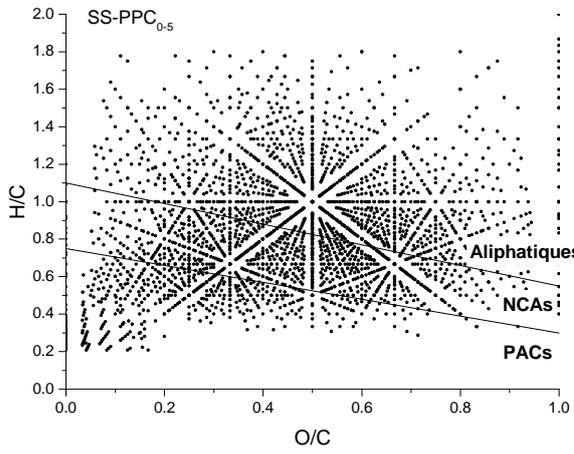
Composition chimique des échantillons SS-PPH, SS-PPC et de la roche mère. Les résultats sont donnés en % massique pour les éléments majeurs, et en ppm pour les éléments traces.

Echantillon Profondeur (cm)	PPH					PPC					Roche mère
	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	
SiO <sub>2</sub>	89.50	89.89	90.06	90.69	91.04	88.47	88.37	87.69	87.88	88.50	92.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.40	3.59	3.54	3.79	3.77	3.66	3.69	4.14	4.32	4.35	3.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.58	0.57	0.59	0.57	0.64	0.85	0.81	0.77	0.76	0.75
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
MgO	0.06	0.07	0.06	0.07	0.08	0.07	0.08	0.10	0.10	0.10	0.09
CaO	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-
Na <sub>2</sub> O	0.16	0.18	0.17	0.19	0.18	0.19	0.18	0.20	0.21	0.21	0.07
K <sub>2</sub> O	2.06	2.13	2.10	2.14	2.09	2.00	1.96	2.07	2.08	2.09	1.48
TiO <sub>2</sub>	0.24	0.26	0.24	0.26	0.24	0.25	0.23	0.26	0.26	0.26	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.05	0.04	0.06	0.05	-	-	0.04	0.04	0.04	-
Perte au feu	4.22	3.22	2.74	2.81	2.43	3.41	3.90	3.78	3.89	3.51	1.27
<b>Total</b>	<b>100.21</b>	<b>100.00</b>	<b>99.56</b>	<b>100.64</b>	<b>100.51</b>	<b>98.75</b>	<b>99.31</b>	<b>99.12</b>	<b>99.59</b>	<b>99.85</b>	<b>99.67</b>
Sc	1.24	1.33	1.20	1.29	1.49	1.58	1.51	1.53	1.68	1.57	1.29
V	8.52	9.83	8.84	9.42	9.80	11.12	10.67	11.47	11.53	11.57	7.98
Cr	11.25	11.94	11.01	14.80	15.22	12.82	14.10	16.06	14.68	14.00	7.26
Co	0.43	0.49	0.45	0.63	1.15	0.54	0.62	0.95	1.18	1.46	1.82
Ni	1.97	1.72	1.98	2.68	1.60	2.70	2.20	2.55	2.79	3.02	3.49
Cu	1.17	0.89	0.92	0.76	1.02	0.83	0.91	0.72	0.70	0.81	1.33
Zn	4.89	3.61	3.34	3.33	3.10	3.14	3.20	3.53	3.66	3.91	5.37
As	3.37	4.38	3.61	3.44	2.97	4.06	3.96	3.76	3.69	3.80	5.14
Sr	59.64	66.64	63.88	65.44	67.85	61.92	61.20	64.76	64.47	65.67	30.68
Rb	68.34	73.15	70.26	71.70	72.86	69.73	68.84	73.12	71.61	72.44	49.12
Y	9.35	9.67	9.27	10.88	10.01	9.54	8.56	9.32	11.07	9.50	4.74
Zr	256.80	288.20	246.90	267.50	264.30	208.40	163.20	181.10	222.20	186.60	49.95
Nb	4.18	4.76	4.18	4.81	4.71	4.46	4.15	4.63	4.63	4.62	0.94
Cd	0.16	0.25	0.17	0.22	0.19	0.14	0.12	0.14	0.24	0.15	0.32
Sb	0.89	0.88	0.79	0.78	1.01	0.80	0.85	0.97	0.79	0.88	0.91
Cs	2.17	2.34	2.13	2.22	2.23	2.40	2.36	2.53	2.49	2.50	7.55
Ba	336.50	361.90	356.10	364.30	378.30	334.20	333.60	358.60	353.10	357.90	236.30
La	11.25	13.07	12.18	15.25	12.56	11.84	11.79	13.96	12.52	12.80	4.63
Ce	21.70	24.86	23.76	29.24	24.36	22.52	22.56	26.90	24.31	24.86	9.21
Pr	2.71	3.09	2.94	3.65	3.04	2.81	2.79	3.33	3.02	3.07	1.15
Nd	10.05	11.48	10.91	13.54	11.38	10.31	10.32	12.39	11.29	11.45	4.25
Sm	1.92	2.20	2.19	2.61	2.20	2.00	1.98	2.36	2.19	2.23	0.86
Eu	0.42	0.47	0.44	0.50	0.46	0.43	0.42	0.47	0.47	0.47	0.21
Gd	1.54	1.68	1.67	1.98	1.73	1.64	1.52	1.80	1.77	1.75	0.75
Tb	0.24	0.26	0.26	0.30	0.27	0.25	0.23	0.27	0.28	0.27	0.13
Dy	1.53	1.61	1.60	1.83	1.71	1.61	1.45	1.61	1.80	1.64	0.79
Ho	0.34	0.35	0.33	0.39	0.36	0.34	0.31	0.34	0.39	0.35	0.17
Er	0.98	1.00	0.94	1.09	1.03	0.96	0.88	0.95	1.13	0.97	0.48
Tm	0.15	0.16	0.15	0.16	0.16	0.15	0.14	0.15	0.17	0.15	0.07
Yb	1.07	1.14	1.05	1.18	1.12	1.04	0.97	1.04	1.24	1.06	0.51
Lu	0.17	0.19	0.17	0.19	0.18	0.17	0.15	0.16	0.20	0.17	0.08
Hf	6.32	7.14	6.10	6.74	6.60	5.28	4.46	5.05	5.64	5.15	1.42
Ta	0.43	0.48	0.41	0.48	0.46	0.44	0.49	0.46	0.47	0.46	0.12
Pb	17.78	29.89	21.43	14.99	15.01	17.44	15.67	16.57	16.36	14.41	24.18
Th	3.57	4.01	3.93	4.73	3.97	3.79	3.65	4.18	3.83	4.19	2.17
U	1.07	1.22	1.15	1.27	1.13	1.08	1.04	1.14	1.17	1.13	0.59

**Annexe VI**

Formules élémentaires attribuées aux pics ESI(-)-FTMS identifiés dans les solutions natives d'AFs des échantillons SS-PPH et SS-PPC.







## Identification des molécules des acides fulviques impliquées dans la sorption des métaux lourds dans les sols.

### **Résumé**

La compréhension des cycles couplés de la matière organique et des éléments traces métalliques (ETMs) tels que Cu, Zn, Cd, Pb et les lanthanides (Ln) dans les sols nécessite des connaissances sur les espèces formées aux interfaces solide-solution. La sorption des acides fulviques (AFs) sur les surfaces minérales est d'importance car les AFs modifient la réactivité de surface et la capacité de sorption des minéraux vis-à-vis des ETMs. Les AFs sont des mélanges complexes de milliers de composés organiques qui subissent un fractionnement chimique lors de leur sorption sur les surfaces minérales des sols. Le but principal de cette étude est d'élucider le fractionnement d'AFs d'origines et de compositions différentes sur des surfaces minérales (argiles, hydroxydes de fer et d'aluminium) d'intérêt pour les sols, et d'en investiguer l'effet sur la sorption des ETMs dans des systèmes métaux-AF-minéral-solution modèles. Il s'agit ensuite d'appliquer les connaissances acquises dans les systèmes modèles à la compréhension du comportement des ETMs dans des systèmes eaux-sols.

L'utilisation de la spectrométrie de masse haute résolution ESI(-)-FTMS pour l'analyse de solution d'AFs (PPH, extrait d'un sol sous hêtre ; PPC, extrait d'un sol sous conifères ; PPFA, AF de référence issu d'une tourbe) issus d'expériences de sorption sur l'hématite, l'alumine et la kaolinite a permis de mettre en évidence que les propriétés de surface des minéraux sont un paramètre clé régissant le fractionnement de sorption des AFs. Les données ont montré que l'affinité relative des molécules d'un AF pour la surface des oxydes métalliques est régie par l'acidité moléculaire, l'échange de ligand étant le principal mécanisme impliqué dans le processus de sorption à pH acide. En revanche, la surface de la kaolinite a montré une faible sélectivité, la sorption résultant principalement de la formation de liaisons H avec les sites de faible affinité sur les plans basaux des particules.

En combinant des données macroscopiques sur la sorption compétitive des métaux (Cu, Zn, Cd, Pb et Ln) avec des descriptions à l'échelle moléculaire du fractionnement de PPH sur l'hématite et la kaolinite à différents rapports AF/minéraux, nous avons mis en évidence que le comportement de sorption des métaux sur une surface minérale en présence d'AFs est largement influencé par la distribution moléculaire des AFs aux interfaces minéral-solution, qui dépend principalement de la nature (oxyde métallique versus argile) et des propriétés des surfaces minérales ainsi que du rapport AF/minéral dans le cas des oxydes métalliques.

L'acquisition de données sur deux profils de sols développés sous hêtre et sous conifères par différentes approches complémentaires (minéralogie, calculs de bilans massiques, extractions séquentielles, et analyses ESI(-)-FTMS des substances humiques) a montré que les dynamiques (distribution verticale, fractionnement) des AFs et le comportement des ETMs sont interconnectés et gouvernés par la nature et la réactivité des surfaces minérales présentes dans les sols.

### **Abstract**

Building a comprehensive description of the coupled cycles of organic matter and trace metal elements (TMEs) such as Cu, Zn, Cd, Pb and lanthanides (Ln) in soils requires knowledge on the species formed at the solid-solution interfaces. The sorption of fulvic acids (FAs) on mineral surfaces is of importance, because FAs modify the surface reactivity and the sorption capacity of minerals towards TMEs. FAs are complex mixtures of thousands of organic compounds which undergo a chemical fractionation during their sorption on mineral surfaces of soils. The purpose of this study was to elucidate the fractionation of FAs of different origins and compositions on mineral surfaces (Fe and Al hydroxides, clays) relevant to soils, and to investigate its effect on the sorption of TMEs in model metals-FA-mineral-solution systems. The next step was to use the knowledge acquired on model systems for understanding the behavior of TMEs in water-soil systems.

The use of high-resolution ESI(-)-FTMS mass spectrometry for analyzing FA solutions (as FAs: PPH, extracted from a soil under a beech forest; PPC, extracted from a soil under a fir forest; and PPFA, a reference peat FA) resulting from sorption experiments onto hematite, alumina and kaolinite provided evidence that mineral surface properties are a key parameter governing the FA sorptive fractionation. The MS data showed that the relative affinity of FA molecules for the surface of metal oxides is governed by molecular acidity, ligand exchange being the main mechanism involved in the sorption process at acidic pH. In contrast, the surface of kaolinite displayed a low selectivity, the sorption resulting mainly from H-bonding with low-affinity basal sites.

By combining macroscopic data on the competitive sorption of metals (Cu, Zn, Cd, Pb and Ln) with molecular-scale descriptions of PPH fractionation onto hematite and kaolinite at different FA/mineral ratios, we have shown that the sorption behavior of metals on mineral surfaces in the presence of PPH is greatly impacted by the molecular distribution of PPH at the mineral-solution interface, which mainly depends on the nature (metal oxide vs clay) and properties of the mineral surfaces as well as on the FA/mineral ratio for metal oxides.

Data acquired on two soil profiles developed under beech and fir forests by using different complementary approaches (mineralogy, mass balance calculations, sequential extractions and ESI(-)-FTMS analyzes of humic substances) showed that the dynamics (vertical distribution, fractionation) of FAs and the behavior of TMEs are interconnected and governed by the nature and reactivity of mineral surfaces in soils.