



HAL
open science

Impact des colloïdes organiques et minéraux sur la dynamique des contaminants dans l'environnement

Remi Marsac

► **To cite this version:**

Remi Marsac. Impact des colloïdes organiques et minéraux sur la dynamique des contaminants dans l'environnement. Géochimie. Université de Rennes 1, 2017. tel-01863419

HAL Id: tel-01863419

<https://insu.hal.science/tel-01863419v1>

Submitted on 28 Aug 2018

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.

Université de Rennes 1

Mention : Sciences de la Terre et de l'Environnement

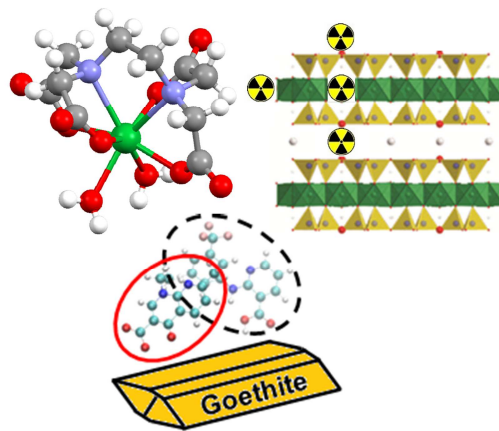
Thèse présentée par

Rémi Marsac

Chargé de recherches CNRS

En vue de l'obtention du diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches

Impact des colloïdes organiques et minéraux sur la dynamique des contaminants dans l'environnement



Soutenance le Lundi 11 Décembre 2017, à Géosciences Rennes, devant le jury composé de :

Françoise Elbaz-Poulichet (Hydrosciences Montpellier) – Rapportrice

Jan E. Groenenberg (LIEC, Nancy) – Rapporteur

Michael Komárek (Faculté des Sciences Environnementales, Prague) – Rapporteur

Corinne Lagrost (ISCR, Rennes) – Examinatrice

Jörg Schäfer (EPOC, Bordeaux) – Examineur

Aline Dia (Géosciences Rennes) – Invitée

Sommaire

I. CV	3
II. Bilan des activités de recherche	8
1. Introduction générale	8
2. Complexation des cations métalliques par les acides humiques.....	10
2.1. Propriétés complexantes des acides humiques	10
2.1. Modélisation.....	13
2.2. Complexation des terres rares par les acides humiques (travaux de thèse).....	13
2.2.1. <i>Introduction</i>	13
2.2.2. <i>Rôle de la charge en métaux</i>	15
2.2.3. <i>Etude des interactions REE-HA via le couplage des modèles PHREEQC et Model VI</i>	16
2.2.1. <i>Etude spectroscopique de la complexation REE-HA</i>	19
2.2.2. <i>Rôle de la compétition avec d'autres cations (Al(III), Fe(III))</i>	21
2.2.3. <i>Conclusions</i>	23
2.3. Stabilisation de polycations métalliques par les acides humiques	24
2.4. Complexation des cations par les HA : des eaux douces aux eaux hypersalines	26
3. Spéciation des actinides dans les milieux argileux.....	28
3.1. Introduction	28
3.1.1. <i>Le stockage des déchets radioactifs dans le sous-sol</i>	28
3.1.2. <i>Mécanismes d'adsorption des radionucléides sur les argiles</i>	29
3.1.3. <i>Le comportement géochimique des actinides</i>	30
3.1. Prédiction de l'adsorption et de la spéciation redox des actinides à la surface des minéraux : aspects théoriques.....	31
3.1.1. <i>Notion de K_d total et intrinsèque à un degré d'oxydation.</i>	31
3.1.2. <i>Construction d'un diagramme de prédominance pH-pe pour les espèces dissoutes</i>	32
3.1.3. <i>Construction d'un diagramme de prédominance pH-pe à la surface d'un minéral</i>	33
3.1. Application du modèle : adsorption et spéciation redox du Pu à la surface de la kaolinite	34
3.2. Adsorption et spéciation redox du Np à la surface de l'illite : le couple An(V)/An(IV)	36
3.1. Adsorption et spéciation redox du Pu à la surface de l'illite : le couple An(IV)/An(III).....	37
3.1. Adsorption de l'euprium(III) et du curium(III) sur les argiles pour des forces ioniques élevées	38
3.2. Adsorption et spéciation redox du Np et du Pu à la surface de l'illite pour des forces ioniques élevées	39
3.3. Conclusions	40
4. Interactions entre contaminants organiques émergents et (oxyhydr)oxydes de fer.....	41
4.1. Introduction	41
4.1.1. <i>Mécanismes régissant les interactions entre contaminants organiques émergents et minéraux</i>	41

4.1.2. <i>Le modèle MUSIC</i>	42
4.2. Adsorption de l'acide oxolinique sur la goethite et l'akaganéite	44
4.3. Co-adsorption des acides nalidixique et niflumique sur la goethite.....	45
4.4. Rôle de la stœchiométrie de la magnétite sur l'adsorption de contaminants émergents	47
4.5. Réduction de composés nitroaromatiques par la magnétite et les titanomagnétites	48
4.6. Conclusions	49
III. Projet de recherche : Impact des colloïdes organo-minéraux sur la dynamique des contaminants	50
1. Etat de l'art	50
1.1. Modélisation des interactions entre contaminants et assemblages organo-minéraux	51
1.1.1. <i>Le modèle additif</i>	51
1.1.2. <i>Causes possibles de la non-additivité</i>	51
1.2. Quels sont les verrous actuels ?.....	52
1.2.1. <i>La (non)additivité</i>	52
1.2.2. <i>Adsorption versus coprécipitation</i>	54
2. Objectifs.....	55
3. Programme de recherche	55
3.1. Choix du système d'étude	55
3.2. Composition, taille, structure et morphologie des colloïdes fer-matière organique	56
3.2.1. <i>Synthèse et échantillonnage de colloïdes</i>	56
3.2.2. <i>Spéciation de la matière organique</i>	56
3.2.3. <i>Spéciation du fer</i>	57
3.2.4. <i>Structure et taille des colloïdes fer-matière organique</i>	57
3.3. Réactivité des colloïdes organo-minéraux vis-à-vis des contaminants	58
3.4. Modélisation de la réactivité de surface des colloïdes organo-minéraux.....	59
4. Résultats attendus	60
IV.Références	61

I. CV

M. Rémi Marsac

Chargé de recherche CNRS

Date et lieu de naissance: 23/07/1985 (32 ans), Pithiviers (45), France.

Adresse professionnelle: Géosciences Rennes, Université de Rennes 1, CNRS – INSU, Campus de Beaulieu, CS74205, 35042 Rennes Cedex

e-mail: remi.marsac@univ-rennes1.fr

Téléphone (bureau): +33223233013

Domaine de recherche :

Mes travaux de recherche portent sur la spéciation des contaminants (métaux, métalloïdes, actinides et organiques émergents) dans l'environnement et, plus particulièrement, sur leur interaction avec des colloïdes organiques et/ou minéraux naturels. Mon approche tient compte des effets liés à l'hétérogénéité des colloïdes (composition, taille, structure, morphologie), aux conditions physicochimiques (pH, salinité, conditions redox...) et aux mécanismes de compétition/coopération entre adsorbats. Mes travaux couplent l'expérimentation et la spectroscopie et visent à développer des modèles numériques descriptifs et prédictifs, capables de relier les observations faites au laboratoire aux conditions naturelles.

Cursus universitaire :

2011 - Doctorat en Sciences de la Terre - Université Rennes 1, Géosciences Rennes, France. *Contrôle de la spéciation des terres rares par les acides humiques : rôle de l'hétérogénéité des sites de complexation et de la compétition entre cations*. Soutenue le 21 octobre 2011 devant le jury constitué de :

- Pr. Karen Johannesson (Université de Tulane, USA, rapportrice)
- Pr. Marc Benedetti (Université Paris 6, rapporteur)
- Pr. Yoshio Takahashi (Université d'Hiroshima, Japon, examinateur)
- Dr. Steve Lofts (CEH, UK, examinateur)
- Dr. Aline Dia (Géosciences Rennes, invitée)
- Pr. Mélanie Davranche (Géosciences Rennes, directrice de thèse)
- Dr. Gérard Gruau (Géosciences Rennes, co-directeur de thèse).

2008 - Master en Sciences Chimiques de l'Environnement Marin. Université de Brest, France.

2006 - Licence de Chimie. Université de Rennes 1, France.

Situation actuelle :

Depuis 2016 - Chargé de Recherches CNRS – Université Rennes 1, Géosciences Rennes (UMR6118).

Expériences en recherche :

2015-2016 - Postdoctorat - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR, France), Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226). Responsable : Khalil Hanna (khalil.hanna@ensc-rennes.fr). *Sorption, réactivité et transport des contaminants organiques émergents*.

2012-2015 - Postdoctorat - Institut Technologique de Karlsruhe (KIT, Allemagne), Institut sur le stockage des déchets nucléaires (INE). Responsable : Horst Geckeis (horst.geckeis@kit.edu). *Spéciation et diffusion des actinides dans des systèmes argile/solution aqueuse/matière organique en milieu hypersalin*.

2008-2011 - Doctorat en Sciences de la Terre - Université de Rennes 1, Géosciences Rennes UMR 6118 CNRS, Rennes. Directeurs de thèse : Mélanie Davranche (melanie.davranche@univ-rennes1.fr) et Gérard Gruau (gerard.gruau@univ-rennes1.fr). *Contrôle de la spéciation des terres rares par les acides humiques : rôle de l'hétérogénéité des sites de complexation et de la compétition entre cations*.

2008 - Stage de Master 2 (6 mois) - Géosciences Rennes, UMR 6118 CNRS, Rennes, France. Directrices de stage : Mélanie Davranche (melanie.davranche@univ-rennes1.fr) et Aline Dia (aline.dia@univ-rennes1.fr). *Etude expérimentale de la complexation des terres rares par les acides humiques*.

2007 - Stage de Master 1 (2 mois) - Laboratoire de Chimie Marine, UMR 7144, IUEM, Brest, France. Directeur de stage : Ricardo Riso (ricardo.riso@univ-brest.fr). *Spéciation du cuivre dans un estuaire*.

2006 - Stage de Licence 3 (2 mois) - Laboratoire Matière Condensée et Systèmes Electroactifs (MaCSE), UMR 6226, Rennes, France. Directrice de stage : Corinne Lagrost (corinne.lagrost@univ-rennes1.fr). *Greffage covalent d'une sonde redox sur une électrode de carbone vitreux à partir d'un sel de diazonium*.

Enseignement :

- **Monitorat :** Chimie des solutions et géochimie aquatique (Licence 1 et 2), cycles biogéochimiques des éléments (Master 1), stages et analyses physico-chimiques de terrain (Licence 3, Master 1). Total : 192h eqTD (64h eqTD/an pendant 3 ans).
- **Formation continue (chercheurs, ingénieurs et doctorants) :** Initiation à la modélisation de la spéciation en géochimie aquatique : Institut sur les ressources écologiques, Leipzig, Allemagne (1 jour : 2012) ; INE, Karlsruhe, Allemagne (3 jours : 2012) ; Ecole National Supérieure de Chimie de Paris (2 jours, version française : 2013, 2014, 2015, 2016 ; 2017 / 1 jour, version anglaise : 2017). Total : environ 100h.

Compétences :

Laboratoire : Analyse et Expérimentation

- Instruments analytiques : ICP-MS, analyseur TOC, absorption atomique, électrochimie (polarographie, voltammétrie cyclique, chronopotentiométrie), chromatographie (GC, HPLC), spectrométrie de masse, spectrométrie- γ .
- Spectroscopie : XAS, TLRFS, XPS, IR, UV-vis, RMN.
- Imagerie : AFM, μ -XRF, TEM.
- Expérimentation : Travail en salle blanche, sous atmosphère contrôlée ("boîte à gants") et avec des isotopes radioactifs (zone contrôlée). Expériences d'adsorption/complexation/solubilité. Synthèse organique et inorganique.

Modélisation numérique :

- Modélisation géochimique : WHAM 6, PHREEQC, Visual MINTEQ.
- Complexation des cations par les substances humiques : Model V/VI/VII, NICA-Donnan.
- Complexation de surface : 2SPNE SC/CE (argiles), 2 pK-DLM et CD-MUSIC (oxydes métalliques).

Co-encadrements et encadrements :

• **Master 1 :**

2010 - Pauline Carillon, Master 1 H3, Université de Rennes 1 (2010, 3 mois) : Impact de la matière organique sur l'adsorption des terres rares sur de la kaolinite.

• **Master 2 :**

2011 - Nicolas Briant, Master H3, Université de Rennes 1 (2011, 6 mois) : Effet de compétition du Cu et du Pb sur la complexation des terres rares par les acides humiques.

2013 - Alexandre Diascorn, Master 2 Chimie Marine, Université de Brest (2013, 6 mois) : Spéciation du Np dans le système argile/matière organique.

2013 - Julian Schepperle, Master 2 Chimie, Université de Karlsruhe (2013, 6 mois) : Sorption du Tc sur des argiles.

2016 - Elahé Lofti, Master 2 Chimie Marine, Université de Brest (2016, 6 mois) : Effet du magnésium et du sulfate sur l'adsorption de l'acide oxolinique sur la goéthite.

2017 - Maodo Sow, Master 2 "Sols, Eau & Environment", Université de Nancy: Adsorption et spéciation redox du cerium à la surface des oxydes de manganèse.

• **Doctorant :**

Depuis 2016 - Wei Chen, Université Rennes 1, depuis Octobre 2016. Sorption, réactions redox et transport des quinolones : impact des hétérogénéités chimiques et physiques. Co-directeur de thèse (50%, Directeur de thèse : Pr. Khalil Hanna).

Principaux collaborateurs : (*autres que les chercheurs de Rennes et du KIT-INE*)

- **Pr. Yoshio Takahashi**, Département des Sciences de la Terre et des Systèmes Planétaires, Université de Tokyo, Tokyo, Japon.
- **Dr. Guillaume Morin**, UMR 7590, Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Paris, France.
- **Pr. Karen Johannesson**, Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Université Tulane, Nouvelle Orléans, USA.
- **Pr. Jean-François Boily**, Département de Chimie, Université d'Umeå, Umeå, Suède.
- **Pr. Stefan Kalmykov**, Département de Chimie, Université Lomonosov, Moscou, Russie.
- **Pr. Melissa Denecke**, Institute Nucléaire Dalton, Université de Manchester, Manchester, Royaume-Uni.
- **Dr. Susanna Wold**, Département de Chimie-Physique Appliquée, Institut Technologique Royal, Stockholm, Suède.
- **Dr. Valérie Vallet**, UMR 8523, Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, Université de Lille 1, Lille, France.

Responsabilités collectives :

Depuis 2016 - Membre nommé du comité scientifique de l'Observatoire des Sciences de l'Univers de Rennes.

Depuis 2017 - Vice-président (élu) du comité des utilisateurs du synchrotron SOLEIL.

Congrès internationaux (5) :

- R. Marsac**, M. Pédrot, N. L. Banik (2017) Cerium(III/IV) aquatic geochemistry: what can be learnt from actinide analogues? Workshop COST Action TD 1407. Rehovot, Israel (présentation orale).
- R. Marsac**, A. Schnurr, T. Kupcik, T. Rabung, T. Schäfer, N. L. Banik, C. Marquardt, M. Marques Fernandes, B. Baeyens, M. H. Bradbury, H. Geckeis (2013). Competitive effect of Al(III) on Eu(III) sorption to illite. Goldschmidt Conferences, Florence, Italie (présentation orale).
- R. Marsac**, M. Davranche, G. Gruau, A. Dia (2011) Competition between lanthanides and aluminium for humic acid binding. Goldschmidt Conferences, Prague, République Tchèque (présentation orale).
- R. Marsac**, M. Davranche, G. Gruau, A. Dia (2009) How does competition between REE, Al and Fe for humic acid binding influence REE pattern shape? EMEC 10, Limoges, France (présentation orale).
- R. Marsac**, M. Davranche, G. Gruau, A. Dia (2009) Metal loading levels influence REE distribution on humic acid: Experimental and Modelling approach. EGU 2009, Vienne, Autriche (Poster).

Conférences invitées (6) :

- R. Marsac** (2013) Eu(III) and Np(V) sorption to illite. Royal Institute of Technology, department of applied physico-chemistry (Suède).
- R. Marsac** (2013) Competitive effect of Al(III) on Eu(III) sorption to illite. Institut Polytechnique, LaSalle Beauvais (France).
- R. Marsac** (2012) Control of rare earth elements speciation by humic acids: role of binding sites heterogeneity and cation competition. Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Resource Ecology (Allemagne).
- R. Marsac** (2011) Control of rare earth elements speciation by humic acids: role of binding sites heterogeneity and cation competition. Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Nuclear Waste Disposal (Allemagne).
- R. Marsac** (2011) Rare earth elements binding to humic acids: heterogeneity of sites and cation competition. Department of Earth Sciences, University of Bristol (Royaume-Uni).
- R. Marsac** (2011) Modeling Rare earth elements binding to humic acids. Department of Earth Sciences and Planetary systems, University of Hiroshima (Japon).

Participation à des projets :

- Programme ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) (2014-2016). "Coupling sorption and oxidation/reduction processes for the removal of organic contaminants in contaminated waters and soils". Responsable du projet : K. Hanna.
- Contrat "Stratégie d'Attractivité Durable" (SAD) Région Bretagne (2014-2015). "Surface chemistry of iron oxides, redox reactions at oxide/water interfaces and implications in reactive transport of contaminants". Responsable du projet : K. Hanna.
- Partenariat franco-allemand Procope (2014). "FeNOMEN: Nano/meso scale implications for reactive transport: Reactions of selenium at Fe₃O₄/water interfaces". Responsables du projet : K. Hanna (ENSCR) et J. Luetzenkirchen (KIT-INE).
- Programme allemand d'échange pour les jeunes chercheurs « DAAD » (2014). Complexation du Np(V) par des ligands organiques et des acides fulviques à forte force ionique et haute température. Bénéficiaire : A. Vasiliev.
- Programme du Ministère allemand de l'économie et de la technologie (BMW) (2012-2015). Projet numéro 02E10206 : "Rétention des radionucléides par des roches argileuses dans des conditions hypersalines". Responsable du projet : H. Geckeis.
- Programme ANR non-thématique : 'Jeune chercheur(se)' (2008-2011). "Rare earth elements partitioning at solid-water interface: Impact on REE geochemical behaviour and tracing properties", SURFREE. Responsable du projet : M. Davranche.
- Programme national CNRS EC2CO/CYTRIX (2009-2011) : Bio-Réduction du Fer : Produits secondaires et mobilité des éléments associés 'BIOREFE'. Responsable du projet : A. Dia.
- Programme Université Rennes 1 : 'Défis scientifiques émergents' (2009-2010). "Iron bioreduction processes at Mineral/Water/Soil/Bacteria Interfaces". Responsable du projet : A. Dia.
- Appels à projet synchrotron : Photon factory (Japon) (BL12, 2011), ESRF (France) (BM23, 2011), SOLEIL (France) (SAMBA 2011, ROCK 2016), ANKA (Allemagne) (INE-beamline, 2012 and 2013).

Liste des publications:

Résumé :

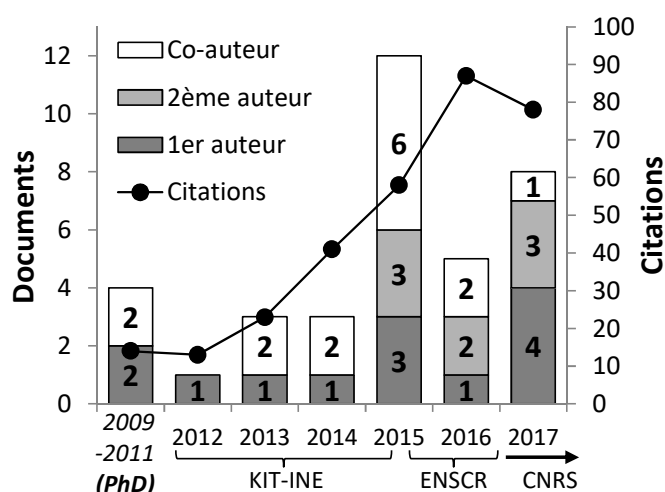
35 articles (1^{er} auteur : 13 / 2^{ème} auteur : 8 / sans mes directeurs de thèse : 25), 1 chapitre de livre.

Citations (Web of Science , Oct. 2017) :

316 citations, h-index = 10.

Journaux : (facteur d'impact en 2016)

7 *Geochimica et Cosmochimica Acta* (4.609)
6 *Chemical Geology* (3.347)
4 *Environmental Science and Technology* (6.198)
4 *Dalton Transactions* (4.177)
3 *Applied Geochemistry* (2.581)
2 *Journal of Colloids and Interface Science* (4.233)
2 *Applied Clay Science* (3.101)
2 *Aquatic Geochemistry* (1.982)
1 *Analytical Chemistry* (6.320)
1 *Journal of Physical Chemistry C* (4.536)
1 *Langmuir* (3.833)
1 *Geochemical Transactions* (1.710)
1 *Journal of Physics: Conference Series* (<1)



Articles publiés en tant que 1^{er} auteur : (13 dans des revues de rang A)

13. **R. Marsac**, F. Réal, N. Banik, M. Pedrot, O. Pourret, V. Vallet (2017) Aqueous chemistry of Ce(IV): estimations using actinide analogues. *Dalton Trans.* **46**, 13553–13561.
12. **R. Marsac**, M. Pasturel, K. Hanna (2017) Reduction Kinetics of Nitroaromatic Compounds by Titanium-Substituted Magnetite. *J. Phys. Chem. C.*, **121** (21), 11399–11406
11. **R. Marsac**, N. L. Banik, J. Lützenkirchen, C. Catrouillet, C. M. Marquardt, K. H. Johannesson (2017) Modeling metal ion-humic substances complexation in highly saline conditions. *Appl. Geochem.* **79**, 52–64.
10. **R. Marsac**, N. L. Banik, J. Lützenkirchen, A. Diascorn, K. Bender, C. M. Marquardt, H. Geckeis (2017) Sorption and redox speciation of plutonium on illite under saline conditions. *J. Coll. Int. Sci.* **485**, 59–64.
9. **R. Marsac**, S. Martin, J.-F. Boily, K. Hanna (2016) Oxolinic Acid Binding at Goethite and Akaganéite Surfaces: Experimental Study and Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **50** (2), 660–668.
8. **R. Marsac**, N. L. Banik, J. Lützenkirchen, R. A. Buda, J. V. Kratz, C. M. Marquardt (2015) Modeling plutonium sorption to kaolinite: accounting for redox equilibria and the stability of surface species. *Chem. Geol.* **400**, 1–10.
7. **R. Marsac**, N. L. Banik, A. Diascorn, T. Kupcik, J. Lützenkirchen, C. M. Marquardt, T. Schäfer, D. Schild, J. Rothe, K. Dardenne, H. Geckeis (2015) Neptunium redox speciation at the illite surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **152**, 39–51.
6. **R. Marsac**, M. Davranche, G. Morin, Y. Takahashi, G. Gruau, N. Briant, A. Dia (2015) Effect of loading on the nature of the REE-humate complexes as determined by Yb³⁺ and Sm³⁺ L_{III}-edge EXAFS analysis. *Chem. Geol.* **396**, 218–227.
5. **R. Marsac**, N. L. Banik, C. M. Marquardt, J. V. Kratz (2014) Stabilization of polynuclear plutonium(IV) species by humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 290–300.
4. **R. Marsac**, M. Davranche, G. Gruau, A. Dia, M. Pédrot, M. Bouhnik-Le Coz, N. Briant (2013) Effects of Fe competition on REE binding to humic acid: Origin of REE pattern variability in organic waters. *Chem. Geol.* **342**, 119–127.
3. **R. Marsac**, M. Davranche, G. Gruau, M. Bouhnik-Le Coz, A. Dia (2012) Aluminium competitive effect on rare earth elements distribution on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **89**, 1–9.
2. **R. Marsac**, M. Davranche, G. Gruau, M. Bouhnik-Le Coz, A. Dia (2011) An improved description of the interactions between rare earth elements and humic acids by modeling: PHREEQC-Model VI coupling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5625–5637.
1. **R. Marsac**, M. Davranche, G. Gruau, A. Dia (2010) Metal loading effect on rare earth element binding to humic acid: Experimental and modeling evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1749–1761.

Articles publiés en tant que co-auteur : (21 articles dans des revues de rang A ; 1 de rang B)

22. J. Xu, **R. Marsac**, W. Cheng, F. Wu, J.-F. Boily, K. Hanna (2017) Co-binding of pharmaceutical compounds at mineral surfaces: mechanistic modeling of binding and co-binding of nalidixic acid and niflumic acid at goethite surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **51** (20), 11617–11624.
21. J. Xu, **R. Marsac**, D. Costa, W. Cheng, F. Wu, J.-F. Boily, K. Hanna (2017) Co-binding of pharmaceutical compounds at mineral surfaces: Molecular investigations of dimer formation at goethite/water interfaces. *Environ. Sci. Technol.* **51** (15), 8343–8349.

20. N. L. Banik, **R. Marsac**, J. Lützenkirchen, C. M. Marquardt, K. Dardenne, J. Rothe, K. Bender, H. Geckeis (2017) Neptunium sorption and redox speciation at the illite surface under highly saline conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **215**, 421-431.
19. F. M. Huber, Y. Totskiy, **R. Marsac**, D. Schild, I. Pidchenko, T. Vitova, S. Kalmykov, H. Geckeis, T. Schäfer (2017) Tc interaction with crystalline rock from Äspö (Sweden): Effect of in-situ rock redox capacity. *Appl. Geochem.* **80**, 90-101.
18. K. K. Norrfors, **R. Marsac**, M. Bouby, S. Heck, S. Wold, J. Lützenkirchen, T. Schäfer (2016) Montmorillonite colloids: II. Colloidal Size Dependency on Radionuclide Sorption. *Appl. Clay Sci.* **123**, 292-303.
17. N. L. Banik, **R. Marsac**, J. Lützenkirchen, A. Diascorn, K. Bender, C. M. Marquardt, H. Geckeis (2016) Sorption and redox speciation of plutonium at the illite surface. *Environ. Sci. Technol.* **50** (4), 2092-2098.
16. N. L. Banik, V. Vallet, F. Réal, B. Schimmelpfennig, J. Rothe, **R. Marsac**, P. Lindqvist-Reis, C. Walther, M. A. Denecke, R. Belmecheri, C. M. Marquardt (2016) First structural characterization of Pa(IV) in aqueous solution and quantum chemical investigations of the tetravalent actinides up to Bk(IV): the evidence of a curium break. *Dalton Trans.* **45** (2), 453-457.
15. C.-H. Graser, N. L. Banik, K. Bender, M. Lagos, C. M. Marquardt, **R. Marsac**, V. Montoya, H. Geckeis (2015) Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium and Plutonium by Capillary Electrophoresis hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **87**, 9786-9794.
14. C. Catrouillet, M. Davranche, A. Dia, M. Bouhnik-Le Coz, M. Pédrot, **R. Marsac**, G. Gruau (2015) Thiol groups controls on arsenite binding by organic matter: new experimental and modeling evidence. *J. Coll. Int. Sci.* **460**, 310-320.
13. K. K. Norrfors, M. Bouby, S. Heck, N. Finck, **R. Marsac**, T. Schäfer, H. Geckeis, S. Wold (2015) Montmorillonite colloid size heterogeneity: characterization and impact on colloidal stability. *Appl. Clay Sci.* **114**, 179-189.
12. A. Dia, B. Lauga, M. Davranche, A. Fahy, R. Duran, B. Nowack, P. Petitjean, O. Henin, S. Martin, **R. Marsac**, G. Gruau (2015) Bacteria-mediated reduction of As(V)-doped lepidocrocite in a flooded soil sample. *Chem. Geol.* **406**, 34-44.
11. A. N. Vasiliev, N. L. Banik, **R. Marsac**, D. R. Froehlich, J. Rothe, S. N. Kalmykov, C. M. Marquardt (2015) Np(V) complexation with propionate in 0.1-4 M NaCl solutions at 20-85°C. *Dalton Trans.* **44**, 3837-3844.
10. A. Schnurr, **R. Marsac**, T. Kupcik, T. Rabung, J. Lützenkirchen, H. Geckeis (2015) Sorption of Cm(III) and Eu(III) onto clay minerals under saline conditions: Batch adsorption, Laser-fluorescence spectroscopy and modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **151**, 192-202.
9. J. Lützenkirchen, **R. Marsac**, W. H. Casey, G. Furrer, T. Kupcik, P. Lindqvist-Reis (2015) The effect of monovalent electrolytes on the deprotonation of MAI₁₂ Keggin ions. *Aquat. Geochem.* **21**, 81-97.
8. M. Davranche, G. Gruau, A. Dia, **R. Marsac**, M. Pédrot, O. Pourret (2015) Biogeochemical factors affecting rare earth elements distribution in shallow wetland groundwater. *Aquat. Geochem.* **21**, 197-215.
7. J. Lützenkirchen, **R. Marsac**, D. A. Kulik, T. E. Payne, Z. Xue, S. Orsetti, S. B. Haderlein (2015) Treatment of multi-dentate surface complexes and diffuse layer implementation in various speciation codes. *Appl. Geochem.* **55**, 128-137.
6. J. Lützenkirchen, A. Abdelmonem, R. Weerasooriya, F. Heberling, V. Metz, **R. Marsac** (2014) Adsorption of dissolved aluminum on sapphire-c and kaolinite: implications for points of zero charge of clay minerals. *Geochem. Trans.* **15**, 9.
5. C. Catrouillet, M. Davranche, A. Dia, M. Bouhnik-Le Coz, **R. Marsac**, O. Pourret, G. Gruau (2014) Geochemical modeling of Fe(II) binding to humic and fulvic acids. *Chem. Geol.* **372**, 109-118.
4. P. J. Lindqvist-Reis, C. Appostolidis, O. Walter, **R. Marsac**, N.L. Banik, M. Y. Skripkin, J. Rothe, A. Morgenstern (2013) Structure and spectroscopy of hydrated neptunyl(VI) nitrate complexes. *Dalton Trans.* **42**, 15275.
3. M.A. Denecke, T. Petersmann, **R. Marsac**, K. Dardenne, T. Vitova, T. Prüssmann, M. Borchert, U. Bösenberg, G. Falkenberg, G. Wellenreuther (2013). XANES characterization of UO₂/Mo(Pd) thin films as models for ε-particles in spent nuclear fuel. *Journal of Physics: Conference Series* **430**.
2. M. Davranche, M. Grybos, G. Gruau, M. Pédrot, A. Dia, **R. Marsac** (2011) Rare earth element patterns: a tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction, *Chem. Geol.* **284**, 127-137.
1. J.-M. Noël, B. Sjöberg, **R. Marsac**, D. Zigah, J.-F. Bergamini, A. Wang, S. Rigaut, P. Hapiot, C. Lagrost (2009) Flexible strategy for immobilizing redox-active compounds using in situ generation of diazonium salts. Investigations of the blocking and catalytic properties of the layers, *Langmuir* **25** (21), 12742-12749.

Chapitre de livre :

1. M. Davranche, G. Grau, A. Dia, M. Le Coz-Bouhnik, **R. Marsac**, M. Pédrot, O. Pourret (2016) Chapter 6: REE in waterlogged soils and sediments in "Trace elements in waterlogged soils and sediments", eds. J. Rinklebe, Taylor & Francis Group/CRC press, ISBN 9781482240511.

Article soumis :

2. W. Cheng, **R. Marsac**, K. Hanna. Influence of magnetite stoichiometry on the binding of emerging organic contaminants. Soumis à *Environ. Sci. Technol.*
1. A. Schnurr, T. Rabung, J. Lützenkirchen, F. Riedera, **R. Marsac**, J. Miehé-Brendlé, Horst Geckeis. Cm(III)/Eu(III) sorption onto clay minerals in saline solutions: Impact of different background electrolytes. Soumis à *Geochim. Cosmochim. Acta.*

II. Bilan des activités de recherche

1. Introduction générale

De nombreux contaminants (exemple : métaux lourds, radionucléides, arsenic, pesticides, hydrocarbures) se trouvent actuellement dans les environnements de surface continentaux comme les eaux de surface ou souterraines, les sédiments et les sols. Compte tenu de leur utilisation intensive et de la menace qu'ils représentent pour la santé humaine, la vie aquatique et l'environnement, le comportement et le devenir de ces contaminants sont particulièrement préoccupants. De plus, les progrès dans l'industrie, l'agriculture, la médecine, etc. conduisent également à l'apparition de contaminants émergents tels que des composés pharmaceutiques (exemple : des antibiotiques de type quinolone) (Kolpin et al., 2002; Lapworth et al., 2012; Gothwal et Shashidhar, 2015) et des éléments technologiquement critiques (exemple : les terres rares, REE pour « rare earth elements ») (Pagano et al., 2015; Merschel et Bau, 2015; Pagano et al., 2016) dont les effets négatifs sur l'environnement et la santé humaine sont à prévoir, si cela n'est pas déjà avéré.

La spéciation d'un contaminant, c'est à dire sa distribution entre différentes espèces chimiques (Nordberg et al., 2004), affecte largement sa biodisponibilité et biotoxicité (van Hullebusch et al., 2005; Worms et al., 2006). En effet, il est largement admis que certaines formes chimiques d'un élément sont plus facilement assimilables par les organismes vivants que d'autres. Un exemple bien connu est celui du mercure (Hg). L'espèce méthylée (CH_3Hg^+) est beaucoup plus toxique que l'ion aqueux (Hg^{2+}) car, étant amphiphile, elle traverse plus facilement les membranes biologiques (Röderer, 1983). La spéciation joue également un rôle clé dans le transport des contaminants dans les milieux naturels. Par exemple la formation d'espèces chimiques adsorbées sur les surfaces des particules immobiles ralentit la migration des contaminants. Le développement de modèles numériques capables de prédire la spéciation des contaminants est une approche particulièrement puissante pour comprendre et prédire la mobilité, la biodisponibilité ou biotoxicité des contaminants; un enjeu majeur dans le contexte de la gestion des ressources naturelles que sont l'eau et le sol et des services écosystémiques associés (préservation de la qualité des sols et des eaux, remédiation...). Ces modèles ont en effet déjà démontré leur utilité en apportant de précieuses informations dans ces thématiques (Parkhurst et Appelo, 1999; Stockdale et al., 2010; Flynn et al., 2014) et peuvent être utilisés comme support d'évaluation des risques ou afin de définir des stratégies de remédiation des systèmes contaminés.

Les processus à l'interface solide-liquide jouent un rôle clé dans les cycles biogéochimiques des éléments, que ce soit dû à des mécanismes de piégeage ou de mobilisation des contaminants dans les eaux. L'adsorption des contaminants sur les particules des sols ou des sédiments est un des principaux mécanismes de piégeage des contaminants. A l'inverse, les contaminants ne sont pas seulement mobilisés par l'eau en tant qu'espèces dissoutes, mais sont aussi largement associés aux phases colloïdales. Les colloïdes regroupent l'ensemble des objets de taille généralement comprise entre 1 nm à 1 μm qui ne

sédimentent pas en l'absence d'agrégation. Les colloïdes sont omniprésents dans l'environnement et peuvent être transportées sur de grandes distances. Leur très petite taille leur confère une grande surface réactive. Les colloïdes sont alors reconnus comme parmi les principaux vecteurs d'éléments/molécules chimiques (Stumm et Morgan, 1996; Kretzschmar et Schäfer, 2005; Cheng et al., 2017). Le transport colloïdal est notamment l'un des principaux mécanismes expliquant le transfert d'éléments peu solubles (Fe, Al, Cu, Pu...) des sols vers les eaux, que ce soit dans les régions tropicales (Allard et al., 2004), tempérées (Neal et al., 2008) ou subarctiques (Pokrovsky et al., 2005). Il est donc incontournable d'identifier les mécanismes de contrôle des interactions entre contaminants et colloïdes naturels. Cependant, la nature de ces interactions est mal connue à ce jour, et le développement de modèles géochimiques capables de prédire la spéciation des contaminants reste un défi majeur.

Les mécanismes d'adsorption des contaminants sur des (nano)particules dépendent principalement de la nature du contaminant (exemple : cation ou anion, organique ou inorganique), des conditions physico-chimiques du milieu (pH, force ionique, potentiel redox, température, etc...), de la présence d'autres éléments ou molécules dans le milieu qui peuvent induire des effets coopératifs ou compétitifs, mais également de la nature de la phase adsorbante. Or, le compartiment colloïdal est extrêmement hétérogène. Les colloïdes naturels sont produits sous l'influence de facteurs géochimiques, biologiques et hydrologiques (induisant des changements dans le débit d'eau, l'humidité dans les sols, la température, le pH, les conditions redox, la force ionique, etc.) (Perret et al., 2000; Allard et al., 2004; Pokrovsky et al., 2005; Neal et al., 2008; Pokrovsky et al., 2016) et, directement ou indirectement, anthropiques tels que l'agriculture ou les activités menant au changement climatique (variations de température, inondations, etc.) et l'acidification du sol (due aux pluies acides, aux changements de végétation, etc.). Les études conduites sur les colloïdes naturels montrent alors une large diversité de composition, de tailles, de structures et de morphologies en lien avec les conditions du milieu (exemples : Perret et al., 2000; Allard et al., 2004; Pokrovsky et al., 2005; Eusterhues et al., 2008; King et Jarvie, 2012; Solomon et al., 2012; Guénet et al., 2017). Ces aspects (composition, taille, structure et morphologie) contrôlent à la fois la mobilité des colloïdes naturels dans l'environnement, mais aussi leur réactivité vis-à-vis des contaminants (Tipping, 1998; Tournassat et al., 2004; Koopal et al., 2005; Hiemstra et van Riemsdijk, 2007; Bradbury et Baeyens, 2009; Groenenberg et Loftis, 2014; Mikutta et al., 2014; Guénet et al., 2017). Leur petite taille et leur forte hétérogénéité rendent difficile leur caractérisation puisque cela requiert le couplage de techniques sophistiquées. Ces verrous technologiques compliquent donc très clairement la prédiction de la dynamique des contaminants dans l'environnement.

Mes travaux de recherche ont pour but de développer des modèles numériques capables de prédire la spéciation des contaminants dans l'environnement, et qui prennent en compte les interactions des contaminants avec des colloïdes organiques et/ou minéraux naturels. Mon approche tient également compte des effets liés aux conditions physicochimiques (pH, salinité, conditions redox...) et aux mécanismes de compétition/coopération entre adsorbats. Elle couple l'expérimentation, la spectroscopie et

la modélisation numérique. J'utilise *in fine* la modélisation afin de relier les observations faites en conditions contrôlées de laboratoire aux conditions naturelles, et ce, afin de résoudre des questions environnementales. Au cours de ma carrière, j'ai abordé différentes problématiques comme celle de la spéciation des cations métalliques ou des radionucléides dans les eaux riches en matière organique, celle du potentiel stockage souterrain des déchets radioactifs dans le sous-sol ou encore celle du devenir des contaminants organiques émergents dans l'environnement, qui correspondent, respectivement, à mes activités de recherches en doctorat, en post-doctorat au KIT-INE et à l'ENSCR. Ces études m'ont également permis d'acquérir des connaissances théoriques et des compétences techniques (chimie analytique, spectroscopie) pour mettre en évidence les mécanismes régissant les interactions entre cations et matière organique naturelle, cations et minéraux, et molécules organiques et minéraux. Ainsi, le projet de recherche proposé dans ce manuscrit, intitulé « impact des colloïdes organo-minéraux sur la dynamique des contaminants » et qui vise à développer un modèle capable de prédire les interactions entre divers contaminants et des assemblages complexes entre matière organique et minéraux présents dans de nombreux milieux naturels, est en lien direct avec mes précédents travaux.

2. Complexation des cations métalliques par les acides humiques

2.1. Propriétés complexantes des acides humiques

Les substances humiques, comme les acides humiques (HA), sont omniprésentes dans l'environnement. Ce sont des colloïdes organiques qui jouent un rôle majeur dans la spéciation, la biodisponibilité/biotoxicité et le transport de la plupart des cations métalliques (par exemple : Fe, Cu, Th,..) (Artinger et al., 2003; Hiemstra et van Riemsdijk, 2006a; Neal et al., 2008; Flynn et al., 2014) dans l'environnement car ils sont solubles dans l'eau et possèdent une grande quantité de groupements fonctionnels complexants. Ainsi, de nombreuses études ont eu pour but de déterminer des constantes de complexation entre cations métalliques et HA dans des conditions environnementales (Benedetti et al., 1995; Tipping, 1998; Kinniburgh et al., 1999; Milne et al., 2001; Milne et al., 2003; Iglesias et al., 2003). Cependant, les mécanismes de complexation restent encore mal connus à ce jour, notamment à cause de l'extrême hétérogénéité des HA et des phénomènes de compétition entre cations.

Pour illustrer l'effet de l'hétérogénéité des HA sur leur propriétés complexantes, prenons par exemple le cas du cuivre (Cu^{2+} ; données de Benedetti et al., 1995). La Figure 1 présente l'évolution de la concentration en Cu complexé par gramme de ligand en fonction de la concentration en Cu libre en solution (appelée isotherme de complexation du Cu par les HA). La présentation en log-log est en fait une manière d'interpréter une isotherme en utilisant une forme linéarisée de l'équation de Freundlich :

$$\log [\text{CuL}]/[\text{L}] = \log [\text{Cu}]_{\text{aq}} + n \log(\text{K}_F) \quad (1)$$

$[\text{CuL}]/[\text{L}]$ est la quantité de Cu (moles) complexé à HA (ou à un ligand L) par gramme de HA, $[\text{Cu}]_{\text{aq}}$ est la concentration à l'équilibre en Cu dissous (mol L^{-1}), K_F est la constante de Freundlich et n est un

paramètre, normalement compris entre 0 et 1 lors de la formation de complexes simples, qui témoigne du comportement non-idéal d'un adsorbant/complexant et donc de son hétérogénéité. Les isothermes de complexation du Cu avec deux ligands hypothétiques, dont les logarithmes des constantes de complexation ($\log K$) sont égaux à 4 et 6, sont également comparées pour une concentration en ligand total de 1 mmol par gramme de molécule. La pente de l'isotherme en log-log pour les ligands hypothétique est égale à 1 (isotherme linéaire) lorsque la concentration en cuivre dissous est faible (le plateau observé pour des concentrations élevées en Cu n'est pas traité par l'équation de Freundlich). L'isotherme de complexation du Cu avec les acides humiques est non linéaire, elle présente une pente égale à 0.43. Cette différence illustre l'hétérogénéité des groupements complexants des acides humiques et leur influence sur la complexation du Cu. En fait, pour des concentrations élevées en Cu dissous, les acides humiques se comportent globalement comme des ligands plus faibles que lorsque la concentration en Cu dissous est faible. Cette observation montre que les acides humiques présentent une grande quantité de ligands faibles et une faible quantité de ligands forts. Cependant, la notion de sites forts/faible peut correspondre à différents types de mécanisme de complexation des cations par les HA, comme décrit ci-dessous.

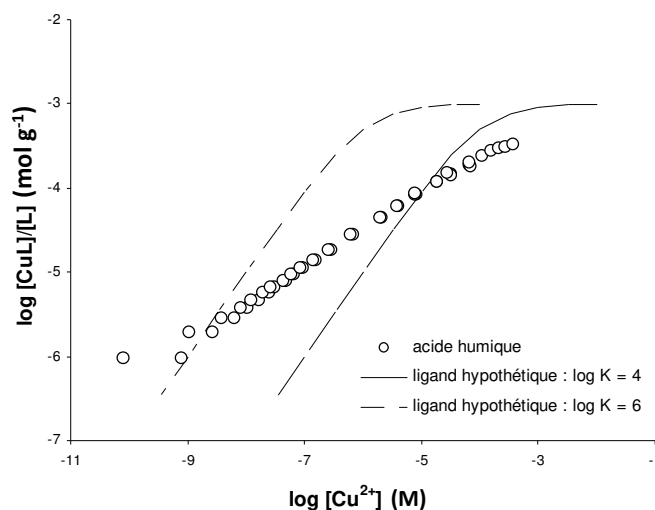


Figure 1. Isotherme de complexation du Cu par des acides humiques à pH = 4. Comparaison entre les acides humiques (Benedetti et al., 1995) et deux ligands hypothétiques avec $\log K(\text{Cu-ligand}) = 4$ ou 6.

Propriétés acido-basiques. Les principaux groupements fonctionnels complexants des HA sont des groupements carboxyliques et phénoliques (Milne et al., 2001; Ritchie et Perdue, 2003). L'absence de points d'inflexion distinct sur la courbe de titration d'une solution d'acide humique montre que les groupements acido-basiques portés par les substances humiques couvrent une large gamme de constantes d'acidité (K_a) (Ritchie et Perdue, 2003). Etant donné la complexité de la structure moléculaire des substances humiques, des groupements de même nature peuvent se retrouver dans des environnements chimiques très différents, expliquant ainsi la gamme étendue des constantes d'acidité observées expérimentalement. Cela se répercute directement sur la complexation entre cations et HA, qui dépend des propriétés acido-basiques des HA et donc du pH. Le $pK_a (= -\log K_a)$ des groupements

carboxyliques étant inférieur à celui des phénoliques, ces derniers sont des sites de complexation plus forts pour les cations. Les groupements carboxyliques sont souvent considérés comme des sites faibles.

Complexes cation:ligand 1:n et chélates. Les cations peuvent se complexer à plusieurs groupements fonctionnels à la fois. Lorsque « n » mono-ligands (noté R-OH) se complexent à un cation M de charge +z (noté M^{z+}), ce dernier sert alors de pont cationique entre ces ligands. C'est le cas, par exemple, de l'acide acétique :



Ce cas de figure pourrait se présenter lorsque deux groupements carboxyliques sont localisés sur deux molécules distinctes de HA. Si plusieurs groupements fonctionnels complexants sont présents sur le même ligand (noté R-(OH)_n), un complexe multidentate ou chélate est formé. C'est le cas, par exemple, de l'acide oxalique :



En fait, ce complexe est plus stable que son équivalent avec deux ligands mono-carboxyliques (exemple : (CH₃COO)₂M^(z-2)). Ce phénomène de stabilisation est appelé « effet de chélation » et s'explique par une variation d'entropie de la réaction (ΔS) de formation du complexe R-(O)_nM^(z-n) supérieure à celle du complexe (R-O)_nM^(z-n) (Smith et al., 1985; Martell et Hancock, 1996). La probabilité de former des chélates est limitée par la distribution des groupements complexants dans l'espace. Ils représentent donc une faible proportion de sites complexants des HA et peuvent donc expliquer la non-linéarité des isothermes de complexation cation-HA.

Autres groupements complexants. Les HA sont constitués principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène mais également, dans de moindres proportions, d'azote, de phosphore et de soufre. Ainsi, les cations peuvent se complexer à d'autres groupements des HA que des carboxyliques et phénoliques comme, par exemple, des groupements amines, phosphates et thiols. Cela augmente encore le nombre de type de site complexants des HA pour les cations. D'après le principe d'acides et de bases durs et mous (HSAB pour « Hard and Soft Acids and Bases ») de (Pearson, 1963), les acides durs de Lewis (exemples : alcalino-terreux, lanthanides, etc...) se complexent préférentiellement à des bases dures de Lewis (exemple : ligands avec des oxygènes comme les carboxyliques et phénoliques) en formant des liaisons à caractère ionique dominant, tandis que les acides mous (exemple : Ag⁺, Hg²⁺) se complexent préférentiellement à des bases molles (exemple : ligands avec des soufres comme les thiols) en formant des liaisons avec un caractère covalent plus important (Hesterberg et al., 2001). Les ligands azotés (exemples : amines) et les cations divalents de transition de la première ligne du tableau périodique (Fe²⁺-Zn²⁺) ont un comportement intermédiaire (Carbonaro et al., 2011). Par conséquent, tous les cations ne se complexent pas nécessairement aux mêmes sites des HA, ce qui complique la prédiction des effets de compétition entre cations. Néanmoins, la présence d'autres groupements complexants, mais peu abondants, pour les cations permet d'expliquer la présence de sites forts au sein des HA.

2.1. Modélisation

L'hétérogénéité des groupements complexants les cations métalliques peut être modélisée soit par une distribution continue de constantes de stabilité soit par un grand nombre de constantes de stabilité présentant des valeurs discrètes. Ces deux concepts ont été appliqués dans les modèles spécifiques de complexation des cations métalliques par les substances humiques comme, par exemple, NICA-Donnan (Kinniburgh et al., 1996; Koopal et al., 2005) et Model VI (Tipping, 1998), qui reproduisent tous deux les résultats obtenus en laboratoire de manière satisfaisante. Ces modèles tiennent également compte des effets électrostatiques sur la complexation cation-HA.

2.2. Complexation des terres rares par les acides humiques (travaux de thèse)

2.2.1. Introduction

La demande mondiale en terres rares (REE pour « Rare Earth Elements ») a considérablement augmenté ces dernières années en raison de leur utilisation pour diverses applications de haute technologie. En effet, les composés à base de REE ont des propriétés catalytiques, magnétiques, optiques, électroniques et opto-électroniques intéressantes. Par exemple, elles interviennent dans la confection de catalyseurs, de lasers, de diodes électroluminescentes, d'éoliennes, d'agents contrastants en imagerie médicale, etc... En raison de la forte demande en REE par rapport aux quantités extraites par l'activité minière, les REE sont qualifiées d'éléments technologiquement critiques. A cause de leur utilisation intensive, ce sont également devenus des contaminants émergents dans l'environnement démontrés toxiques pour les organismes vivants (Pagano et al., 2015; Merschel et Bau, 2015; Pagano et al., 2016).

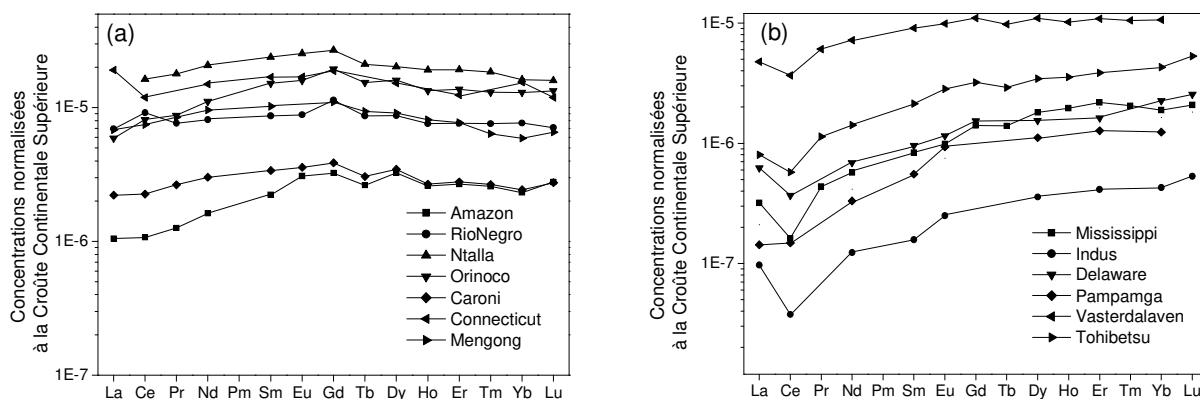


Figure 2. Spectres de REE (concentrations normalisées à la Croûte Continentale Supérieure) d'eaux de rivières montrant (a) un enrichissement en REE légères à intermédiaires, pour des eaux à pH acide, et (b) un enrichissement en REE lourdes, pour des eaux neutres à basiques (Goldstein et Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1995; Deberdt et al., 2002).

En l'absence de contamination, les REE sont naturellement présentes à l'état de traces dans l'environnement. Elles forment une famille de 15 éléments chimiques (du La au Lu) du groupe IIIA dans la classification périodique des éléments, du numéro atomique 57 au 71. Le Pm (numéro atomique 61) n'étant pas présent naturellement, seuls 14 éléments sont généralement étudiés. Les REE sont fréquemment subdivisées en trois groupes : les REE légères (La-Nd), intermédiaires (Sm-Tb) et lourdes

(Dy-Lu). La chimie des REE est caractérisée par la prédominance du degré d'oxydation +III. Les cations REE ont une structure électronique de type $[Xe]4f^n$ avec $[0(La) < n < 14(Lu)]$. Comme les électrons de la couche électronique 4f sont des électrons de couche interne, les REE forment des composés présentant des liaisons à caractère ionique dominant. Ceci explique les propriétés chimiques similaires des REE. Le remplissage progressif de la couche électronique 4f et la diminution du rayon ionique du La au Lu induise une évolution cohérente de la réactivité chimique d'une REE à l'autre. Les REE sont alors souvent étudiées simultanément sous forme de spectres dont la forme dépend de la source en REE dans les eaux mais également des réactions chimiques (complexation en solution, adsorption à la surface des particules et des colloïdes...). Le spectre traduit un fractionnement des REE entre deux compartiments (solution/roche, solution/colloïdes ; Sholkovitz, 1992) ou entre deux espèces chimiques (ion REE^{3+} aqueux/complexe REE-ligand ; Lee et Byrne, 1992; Byrne et Li, 1995). Selon le contexte ou les objectifs scientifiques, les spectres de REE peuvent être représentés sous forme de concentrations normalisées par rapport à un réservoir de référence, de coefficients de partition entre deux phases (K_d) ou de constantes de complexation avec un ligand (K ou β). Il en résulte une grande variabilité de spectres due aux différences de composition chimique des eaux naturelles. Cette variabilité de spectres permet aux REE de tracer les circulations d'eau ou les processus biogéochimiques (sorption, redox, précipitation...) pouvant affecter le transport des éléments entre les différents réservoirs de l'hydrosphère, tels que les eaux souterraines, les lacs, les rivières et les fleuves, les océans et les mers (exemples : Goldstein et Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Viers et al., 1997; Gruau et al., 2004; Johannesson et al., 2004). Cependant, une solide connaissance théorique des différents processus pouvant induire un fractionnement entre REE est nécessaire pour utiliser de façon appropriée ces propriétés de traçage.

Les REE sont fortement complexées par les matières organiques dissoutes. Ainsi, dans les eaux riches en matière organique (teneur en Carbone Organique Dissous ou COD $> 5 \text{ mg L}^{-1}$), des études par ultrafiltration montrent que les REE sont majoritairement associées à la phase colloïdale (Tanizaki et al., 1992; Viers et al., 1997; Dia et al., 2000; Gruau et al., 2004; Pokrovsky et al., 2005). Cependant, deux types de spectre de REE sont rencontrés dans ces eaux (Elderfield et al., 1990). Le premier est généralement observé dans des eaux acides ($\text{pH} < 6$) et présente une forme convexe, c'est-à-dire un enrichissement relatif en REE intermédiaires (Figure 2a). Ce comportement est attribué au contrôle de la spéciation des REE par les substances humiques présentes dans ces eaux, lesquelles ont, d'après certains auteurs, une plus forte affinité pour les REE intermédiaires (Goldstein et Jacobsen, 1988; Tang et Johannesson, 2003; Pourret et al., 2007). Le second type est généralement observé dans des eaux neutres à basiques et présente un enrichissement relatif en REE lourdes (Figure 2b). Longtemps attribué à la complexation des REE par les carbonates (Elderfield et al., 1990), une étude plus récente a démontré que les substances humiques pouvaient également avoir une plus forte affinité pour les REE lourdes (Sonke et Salters, 2006). L'objectif de ma thèse a donc été d'expliquer la variabilité des spectres de REE dans les

eaux riches en matière organique, en apportant une meilleure compréhension des mécanismes de complexation des REE par les substances humiques.

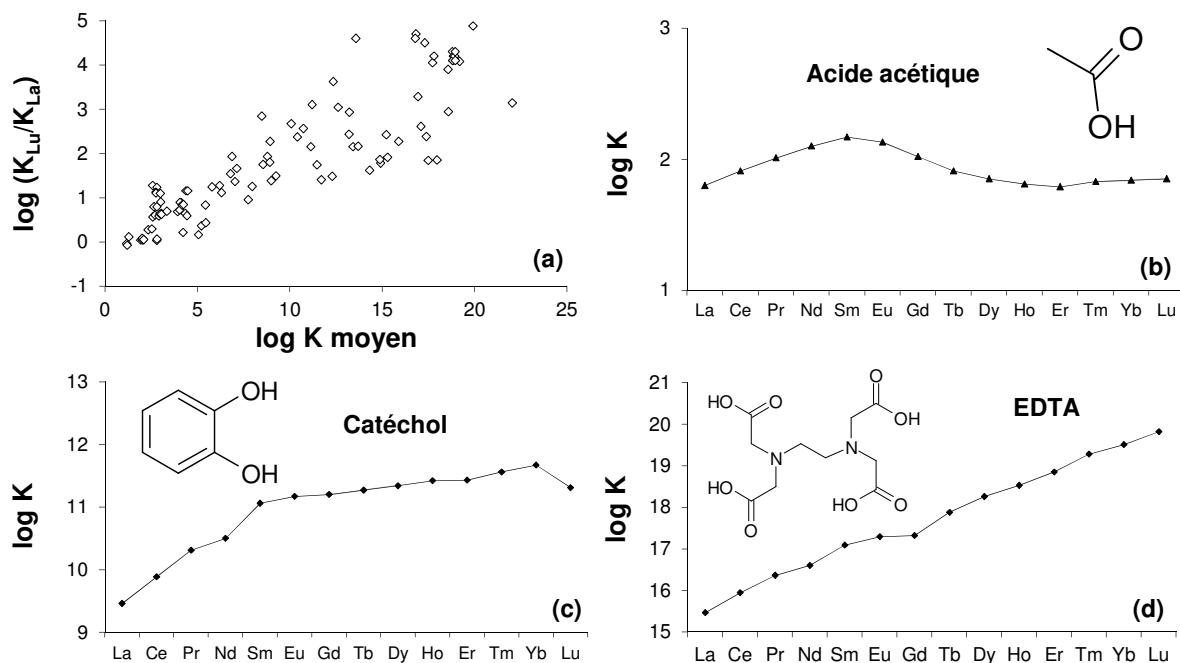


Figure 3. (a) Logarithme du ratio des constantes de complexation du La et du Lu avec des ligands organiques ($\log(K_{Lu}/K_{La})$) en fonction de la valeur du $\log K$ moyen pour l'ensemble des REE. Spectres des constantes de complexation des terres rares par (b) l'acide acétique, (c) le catéchol et (d) l'EDTA.

La Figure 3a présente le logarithme du rapport des constantes de complexation du La et du Lu avec des ligands organiques ($\log(K_{Lu}/K_{La})$) en fonction de la valeur du $\log K$ moyen pour l'ensemble des REE (Byrne et Li, 1995). Ce ratio témoigne de la forme du spectre de complexation des REE. Lorsque la valeur du $\log K$ moyen est faible, $\log(K_{Lu}/K_{La})$ est faible et le spectre a une forme convexe (exemple : acide acétique, Figure 3b). La valeur de $\log(K_{Lu}/K_{La})$ augmente avec le $\log K$ moyen, c'est-à-dire que le spectre est de plus en plus croissant à mesure que le ligand devient plus fort, comme illustré pour le catéchol et l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) (Figure 3c,d). Pour expliquer la variabilité des spectres de REE dans les eaux riches en matière organique, j'ai émis l'hypothèse que les spectres de REE n'étaient pas simplement contrôlés par la matière organique mais, plus précisément, par les sites de complexation de la matière organiques dominants leur spéciation dans des conditions physico-chimiques données.

2.2.2. Rôle de la charge en métaux

(Marsac et al., 2010) : Des expériences de complexation REE-HA ont été réalisées à $\text{pH} = 3$ pour différents rapports de concentrations entre REE et HA ($4 \times 10^{-4} \leq \text{REE/HA} \leq 2.7 \times 10^{-2}$ mol REE/mol carbone). Ces expériences ont été réalisées en réacteurs fermés. Une solution multi-REE a été ajoutée à une solution de HA, mis sous agitation pendant 48h en maintenant un pH constant. La solution a ensuite été filtrée à 5kDa et le filtrat a été analysé par ICP-MS. Comme généralement observé pour d'autres cations (exemple de la Figure 1), les isothermes de complexation REE-HA ne sont pas linéaires,

traduisant l'hétérogénéité des HA, comme illustré pour le La et le Lu (Figure 4a). Cela se traduit par une augmentation du coefficient de partition des REE entre la solution et HA (K_d , en $L\ kg^{-1}$) lorsque le rapport REE/HA diminue (Figure 4b). Le K_d est exprimé de la manière suivante :

$$K_d = \frac{[REE]_{tot} - [REE]_{aq}}{[REE]_{aq} \times COD} \quad (4)$$

où $[REE]_{tot}$ et $[REE]_{aq}$ sont les concentrations en REE totales (initiales) et dans le filtrat (en $mol\ L^{-1}$) et COD est la concentration en carbone organique dissous (en $kg\ L^{-1}$). Cependant, la pente des isothermes REE-HA diffère selon la REE (exemple : 0.39 pour le La et 0.33 pour le Lu ; Figure 4a), qui se traduit par un changement de forme du spectre : convexe, augmentant pour les REE intermédiaires (REE/HA élevé), vers un spectre croissant du La au Lu (REE/HA faible) (Figure 4b). Si ces spectres sont comparés à des spectres de constantes de complexation REE-ligands organiques modèles (Byrne et Li, 1995), il apparaît que (a) pour un rapport REE/HA élevé, HA se comporte comme un ligand carboxylique (exemple : acide acétique, Figure 3b), et (b) pour un faible rapport REE/HA, comme un ligand chélate (exemple : EDTA, Figure 3d). La modélisation des données expérimentales avec WHAM 6/Model VI (Tipping, 1998) a confirmé que l'hétérogénéité des sites de complexation des acides humiques contrôlait les spectres de complexation des REE. Dans ce modèle, un spectre de type « acide acétique » a été appliqué pour le paramètre contrôlant la complexation des REE par les sites faibles des HA et un spectre de type « EDTA », pour le paramètre contrôlant la complexation des REE par les sites forts des HA.

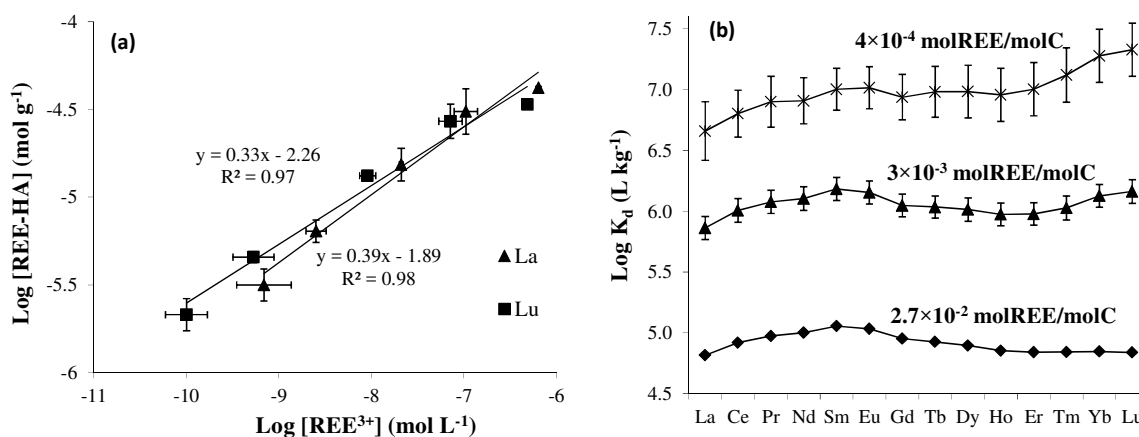


Figure 4. (a) Isothermes de complexation du La et du Lu par HA. (b) Spectres du coefficient de partition des REE entre la solution et HA (K_d) en fonction du rapport REE/HA, à $pH = 3$.

2.2.3. Etude des interactions REE-HA via le couplage des modèles PHREEQC et Model VI

(Marsac *et al.*, 2011) : Bien que WHAM 6/Model VI ait permis de reproduire la variation des spectres de complexation REE-HA dans les conditions expérimentales précédentes ($pH=3$), il ne reproduisait pas de façon satisfaisante l'ensemble des données disponibles dans la littérature, notamment pour un faible rapport REE/HA et une valeur de pH élevée (Sonke et Salters, 2006). En fait, certaines contraintes sur les paramètres du modèle conduisent à la définition de sites avec des spectres de complexation des REE incohérents. Les spectres de REE sur les sites carboxyliques et phénoliques des HA ont notamment la même forme à cause d'une relation linéaire entre leurs paramètres de

complexation imposée dans le modèle. Ceci est en désaccord avec les spectres de complexation des REE avec des ligands modèles comme l'acide acétique et le catéchol (Figure 3a,c) qui ont une forme différente. Model VI a alors été introduit dans le programme de spéciation PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), techniquement plus flexible que WHAM 6, et de nouvelles contraintes sur les paramètres de complexation REE-HA, plus cohérentes avec les données disponibles pour des ligands modèles (Byrne et Li, 1995), ont pu être imposées. PHREEQC/Model VI est maintenant capable de prédire la complexation REE-HA et, donc, les spectres de complexation des REE sur une large gamme de pH et de rapport REE/HA, notamment : en fonction du pH à pour un rapport REE/HA élevé (données de Pourret et al., 2007 ; Figure 5a,d), à pH = 3 en fonction du rapport REE/HA (données de Marsac et al., 2010 ; Figure 5b,e) et en fonction du pH à pour un faible rapport REE/HA (données de Sonke et Salters, 2006 ; Figure 5c,f).

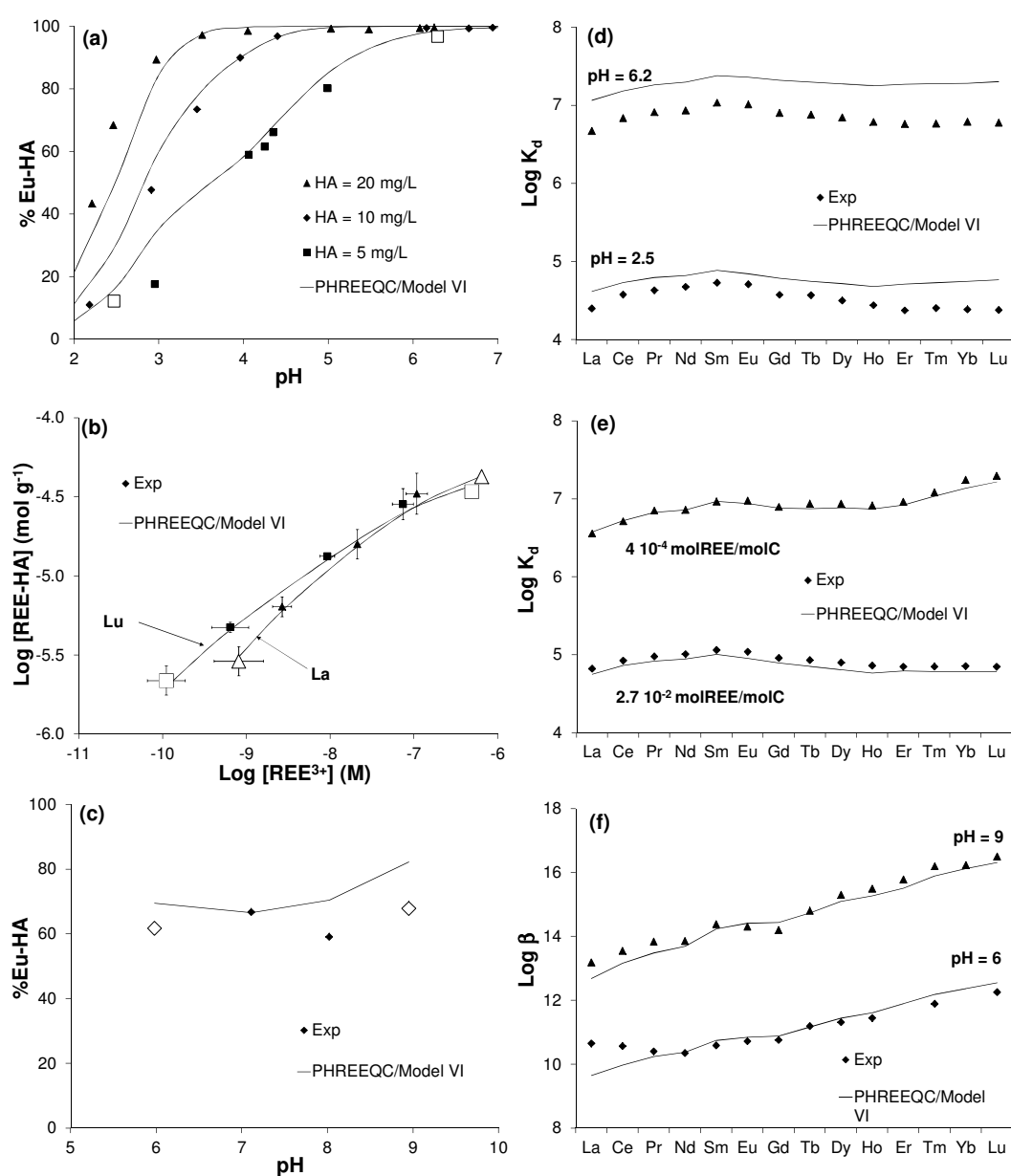


Figure 5. Comparaison entre les données expérimentales de complexation REE-HA de la littérature et les simulations obtenues avec PHREEQC/Model VI. Les données expérimentales proviennent de Pourret et al. (2007) (a,d), Marsac et al. (2010) (b,e) et Sonke et Salters (2006) (c,f). A droite (d,e,f), les spectres de REE sont montrés pour les conditions correspondantes aux larges symboles blancs sur la figure de gauche (a,b,c).

De plus, l'introduction de Model VI dans PHREEQC permet désormais d'accéder à la spéciation des REE au sein même des HA. Cela m'a permis de faire trois principales déductions et hypothèses qui ont largement influencé l'orientation de mes travaux de thèse :

- (1) La nature des sites forts des HA reste vague. Si les sites forts sont très probablement des chélates, le fait qu'ils contiennent ou non d'autres groupements que des carboxyliques et phénoliques n'est pas renseigné explicitement par le modèle (Tipping, 1998). De plus, PHREEQC/Model VI prédit que, même pour un rapport REE/HA très élevé, les sites monodentates des HA ne jouent aucun rôle sur la complexation des REE. Les sites faibles sont en fait décrits comme des sites bidentates non-chélates, qu'il est également envisageable de considérer comme des complexes 1:2 (dans lesquels la REE joue le rôle de pont cationique entre deux molécules de HA) (Smith et al., 1985).
- (2) Le rapport REE/HA des eaux naturelles est extrêmement faible puisque les REE sont présentes à l'état de trace. En ne tenant compte que des REE, PHREEQC/Model VI ne prédit aucune variabilité des spectres de complexation REE-HA dans ces conditions : les spectres sont systématiquement croissants du La au Lu. Dans les eaux naturelles, les REE sont en compétition avec d'autres cations pour leur complexation par les HA, ce qui permettrait d'aboutir à une charge en métaux suffisante pour observer un spectre de forme convexe. La modélisation de la spéciation des REE au sein des HA a permis d'émettre une hypothèse plus fine. La Figure 6 montre en effet la spéciation des REE dans les HA en fonction du pH et du rapport REE/HA. PHREEQC/Model VI prédit que les REE légères et REE lourdes se complexent préférentiellement à différents types de sites : principalement carboxyliques pour les légères (Figure 6), une plus forte proportion de phénoliques (exemple : à pH = 6 ; Figure 6b) mais aussi une densité plus élevée pour les lourdes (exemple : pH = 3 ; Figure 6a,c ; cela est le cas quel que soit la valeur du pH pour un faible rapport REE/HA). Ainsi, la présence d'autres cations pourrait produire une plus grande variabilité de spectres de complexation REE-HA, selon leur compétition préférentiellement avec les légères ou les lourdes. Ceci expliquerait la variabilité des spectres de REE dans les eaux riches en matière organique, l'objectif principal de mes travaux de thèse.
- (3) La connaissance théorique des sites préférentiels de complexation des HA pour les REE légères et lourdes pourrait permettre de déterminer les sites de complexation préférentiels pour d'autres cations en réalisant des expériences de compétition REE-cation : l'effet d'un cation compétiteur sur la forme du spectre des REE nous renseignerait sur la nature des sites de complexation préférentiels du cation.

En réponse au point 1, une étude spectroscopique a alors été menée afin de mieux comprendre les mécanismes de complexation entre REE et HA. En réponse aux points 2 et 3, des études de compétition entre REE et d'autres cations ont été menées.

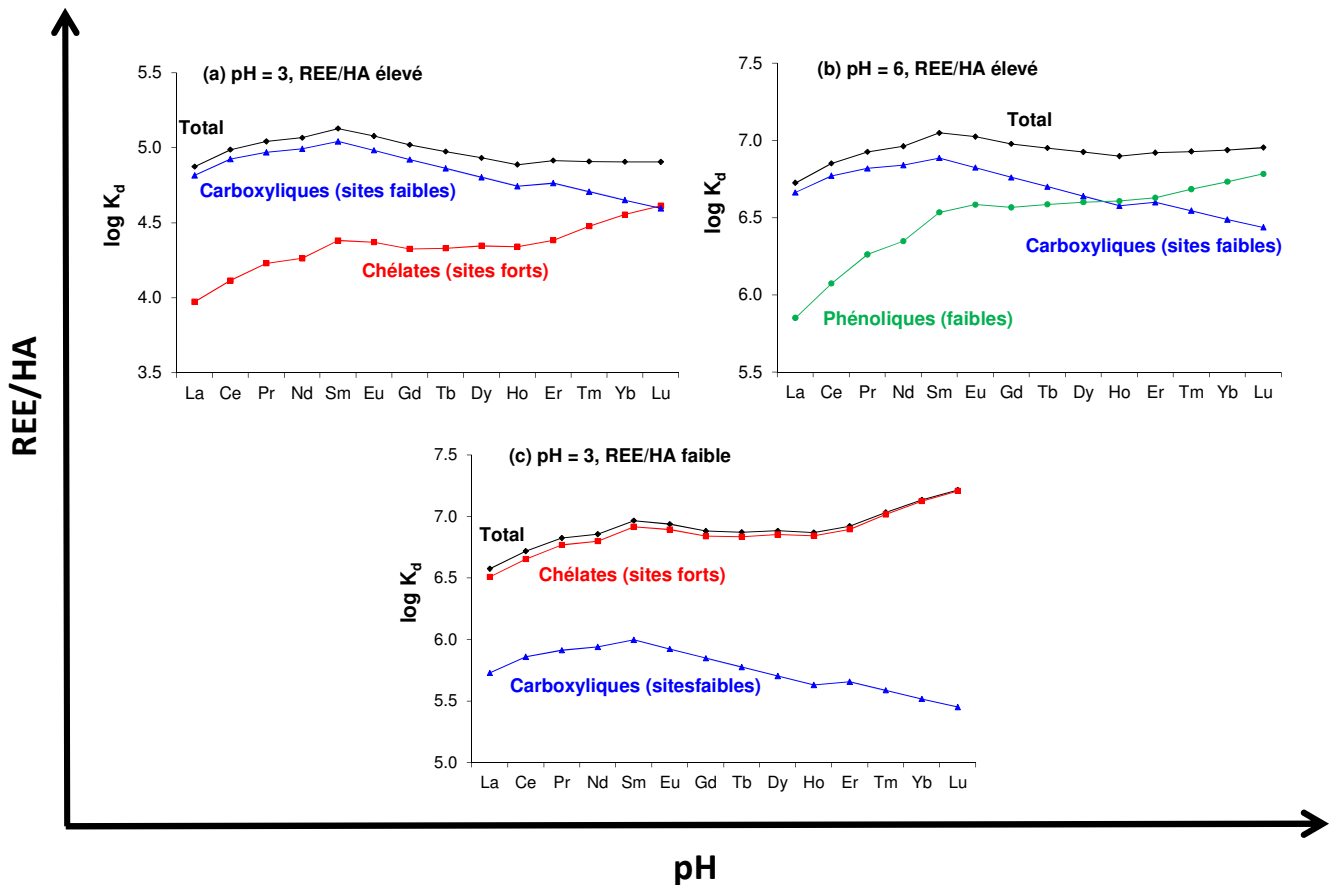


Figure 6. Simulations des spectres du coefficient de partition des REE entre la solution et HA (K_d) en fonction du pH et du rapport REE/HA avec PHREEQC/modèle VI. La spéciation des REE dans les HA est également montrée. Les conclusions obtenues pour un faible rapport REE/HA à pH = 3 (en c) sont transposables à des valeurs de pH plus élevées.

2.2.1. Étude spectroscopique de la complexation REE-HA

(Marsac et al., 2015c) : L'effet du chargement en métaux sur la structure des complexes REE-HA (REE = Yb et Sm, respectivement, une REE lourde et une intermédiaire) a été étudié au moyen d'une technique spectroscopique par absorption des rayons X (EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Cependant, la mesure expérimentale, plus difficile pour Sm, n'a pas permis de conclure de manière aussi précise que pour Yb. Seuls les résultats pour l'Yb seront discutés ici.

L'échantillon est placé dans un faisceau de rayons-X dont on fait varier la longueur d'onde dans le but d'exciter les électrons de cœur de l'atome. Lorsque l'énergie d'ionisation (E_0) est atteinte, un saut d'absorption (mesuré par transmission ou par fluorescence) est observé. Il est dû à l'absorption d'un photon X et à l'éjection d'un photoélectron. Ce domaine d'énergie correspond au XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et le spectre d'absorption est sensible, entre autre, au degré d'oxydation de l'élément et à la géométrie du complexe. Au-delà du seuil d'absorption, des oscillations sont observées. En fait, le photoélectron, qui peut être vu comme une onde (dualité onde-corpuscule), est diffusée par les atomes environnants. Il y a alors interférence entre l'onde sortante de l'atome central, et cette même onde, après diffusion par les atomes voisins. Ces interférences tantôt constructives tantôt destructives forment les oscillations EXAFS. Il existe des phénomènes de diffusion simple et multiple, c'est-à-dire que l'interférence résulte de l'effet d'un ou de plusieurs atomes voisins. En pratique, le

signal EXAFS dépend de la masse molaire (donc de la nature) et du nombre (N) d'atomes voisins ainsi que leur distance (R) par rapport à l'élément étudié. Cette technique permet donc de déterminer l'environnement chimique local autour d'un élément. Plusieurs travaux ont eu pour but de déterminer celui des REE dans des complexes en solution (Narita et al., 2001; Mathur et al., 2006; Denecke et al., 2007) et à la surface de bactéries ou de minéraux (Ohta et al., 2009; Takahashi et al., 2010).

Model VI considère que les sites forts des HA sont des sites multicarboxyliques/phénoliques, qui arborent potentiellement des groupements azotés (exemple : amines) voire sulfurés (exemple : thiols). Pour vérifier cette hypothèse, un complexe REE-HA préparé pour un faible rapport REE/HA (condition dans laquelle les sites forts jouent un rôle prépondérant) ainsi que des complexes de référence ont été analysés. Pour le complexe Yb-HA, la distance Yb-O moyenne ($\sim 2.32 \text{ \AA}$), la présence de C à $\sim 3.26 \text{ \AA}$ et de O à $\sim 4.49 \text{ \AA}$ (diffusion multiple) montrent que plusieurs groupements carboxylates sont coordonnés à Yb via un seul de leurs oxygènes (monodentate). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour des complexes de référence REE-aminocarboxylates (ETDA, NTA : acide nitrilotriacétique, IDA : acide iminodiacétique) en solution aqueuse ainsi que des données obtenues par diffraction des rayons-X sur le complexe Yb-EDTA sous forme cristallisée (Janicki et al., 2008). Cependant, la présence de N au voisinage de Yb dans le complexe Yb-HA n'a pas pu être mise en évidence, contrairement au cas de complexes de référence ($R(\text{Yb-N}) \sim 2.50 \text{ \AA}$). La présence de S n'a pas été non-plus été observée. Ce résultat suggère que les sites forts des HA pour les REE sont des chélates qui ne font pas nécessairement intervenir des amines ou des thiols.

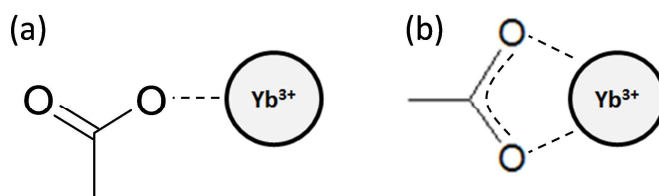


Figure 7. Modes de coordination (a) monodentate et (b) bidentate d'un carboxylate pour un complexe Yb-acétate.

Un groupement carboxylate peut se coordiner de deux manières différentes à un métal. Soit il forme un complexe monodentate en ne se liant au métal que via un seul de ses oxygènes (l'électron du carboxylate est localisé sur un de ses oxygènes ; Figure 7a), comme c'est le cas pour les ligands de référence et du complexe Yb-HA précédemment étudiés ($R(\text{Yb-O}) \sim 2.27 \text{ \AA}$, d'après la structure cristallographique du $\text{Yb}(\text{formate})_3$) (Furmanova et al., 1983). Soit il forme un complexe bidentate en se liant au métal via ses deux oxygènes (l'électron du carboxylate est délocalisé entre ses deux oxygènes ; Figure 7b). Dans le deuxième cas, la distance Yb-O est nettement plus longue ($\sim 2.40 \text{ \AA}$) (Furmanova et al., 1983), ce qui a pu être observé lorsque l'Yb est complexé à de l'acétate greffé sur une résine (résine échangeuse d'ions, Amberlite IRC-86). Pour un rapport Yb/HA élevé, deux distances Yb-O ($\sim 2.29 \text{ \AA}$ et $\sim 2.43 \text{ \AA}$) ont été identifiées dans la première sphère de coordination de Yb. Cela montre qu'au moins un groupement carboxylate est coordonné à Yb via ses deux oxygènes.

Les résultats obtenus pour Yb démontent que la variabilité des spectres REE-HA en fonction du chargement en métaux est bien due à différents types de sites de complexation de HA, en accord avec les hypothèses de Model VI. En revanche, Model VI considère que tous les cations sont en compétition pour les sites forts des HA. La capacité de prédiction de la compétition entre acides durs et mous de Lewis pour les HA par Model VI pourrait être limitée puisque la présence de N ou de S dans la première sphère de coordination des REE n'a pas pu être mise en évidence alors que, par exemple, les sites forts pour le Hg^{2+} sont des thiols (Hesterberg et al., 2001). Pour une forte charge en métaux, les sites faibles contrôlent la complexation REE-HA et sont décrits comme des sites bi-ligands sans effet de chélation. En fait, les constantes de stabilité des complexes 1:1 REE-ligands mono-carboxylate (exemple : $REE(acétate)^{2+}$; Figure 8) sont trop faibles pour décrire la complexation REE-HA. Les constantes de stabilité des complexes 1:2 (exemple : $REE(acétate)_2^+$; Figure 8) sont plus élevées et le spectre de complexation des REE est similaire (Smith et al., 1985). Ainsi, pour une forte charge en métaux, les REE pourraient se lier à deux molécules de HA distinctes, jouant le rôle de pont cationique. Ces observations pourraient avoir des conséquences quant à la prédiction de la spéciation des métaux dissous dans les eaux riches en matière organique.

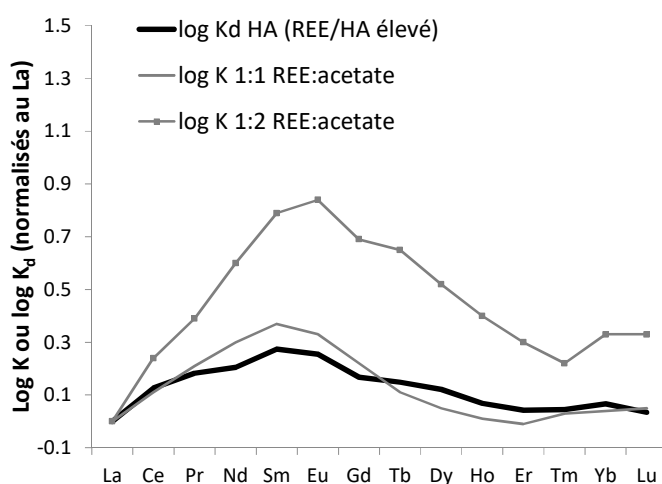


Figure 8. Spectre des $\log K_d$ pour des complexes REE-HA (pour un rapport REE/HA élevé) ou des $\log K$ pour des complexes 1:1 et 1:2 REE:acetate. Les valeurs sont normalisées par rapport à celle du La pour faciliter la comparaison de la forme des spectres.

2.2.2. Rôle de la compétition avec d'autres cations (Al(III), Fe(III))

(Marsac et al., 2012; Marsac et al., 2013) : La présence de cations compétiteurs pourrait avoir un effet important sur la forme des spectres de complexation des REE par les HA. L'Al(III) et le Fe(III), deux acides durs de Lewis trivalents comme les REE et présents à des concentrations élevées dans les eaux naturelles, sont potentiellement de forts compétiteurs des REE (Kinniburgh et al., 1999; Tipping et al., 2002; Milne et al., 2003; Tipping, 2005). Des expériences de compétition entre REE et Al ou Fe pour les sites de HA ont été réalisées en fonction du pH et $\Sigma[REE] = [Fe \text{ ou } Al]$. La Figure 9 montre les spectres REE-HA obtenus en présence et en l'absence d'Al(III) ou de Fe(III) à pH = 3 (Figure 9a) et 6 (Figure 9b). À pH acide, Fe^{3+} et Al^{3+} prédominent en solution et sont de forts compétiteurs des REE. Le

Fe(III) se complexe plus fortement que l'Al(III) comme généralement observé pour des ligands organiques plus simples que les HA. De plus ces deux éléments sont de plus forts compétiteurs pour les REE lourdes que pour les légères, comme le montrent les spectres de REE sur la Figure 9a (pH = 3). Ceci suggère que Fe^{3+} et Al^{3+} se complexent plus fortement aux sites forts des HA que les REE. A pH proche du neutre, soumis à une forte hydrolyse, l'effet de compétition de l'Al et du Fe est limité par leur faible solubilité. Comme le Fe(III) est moins soluble que l'Al(III), son effet de compétition sur les REE est moindre. Il est intéressant de noter qu'à pH = 6, le Fe(III) est en compétition de manière égale avec les REE légères et lourdes tandis que l'Al(III) devient un plus fort compétiteur des légères (Figure 9b). Ces résultats suggèrent que l'ion AlOH^{2+} se complexe préférentiellement aux sites carboxyliques de la matière organique tandis que l'ion FeOH^{2+} (ainsi que des trimères de Fe(III), stabilisés par les HA) se complexe aussi bien aux carboxyliques que phénoliques (Figure 9b). La formation de trimères de Fe(III) sera discutée dans la section 2.3.

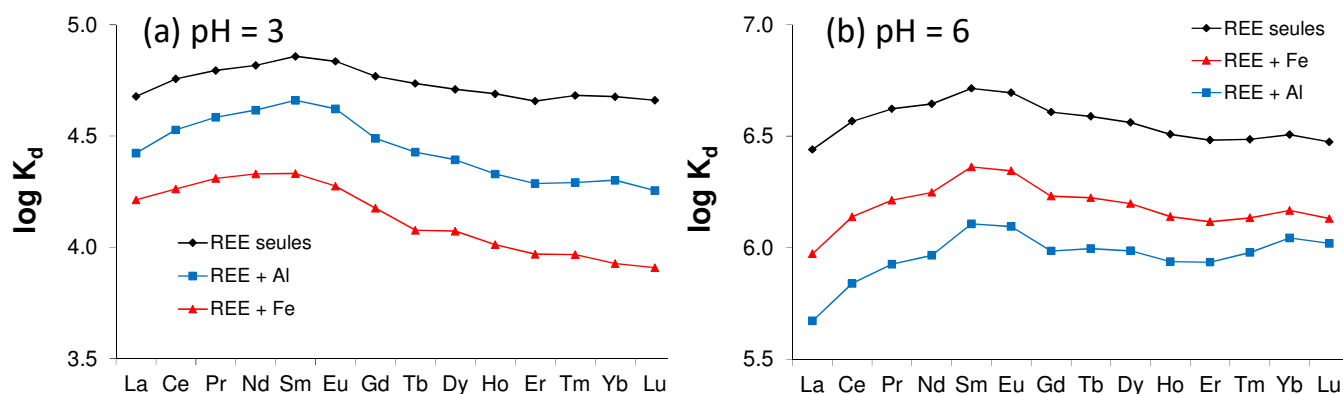


Figure 9. Spectres du coefficient de partition des REE entre solution aqueuse et acides humiques (K_d) en l'absence de cation compétiteur et en présence d'Al(III) ou de Fe(III) (a) à pH = 3 et à (b) pH = 6.

L'utilisation des spectres de REE pour tracer les processus de complexation de l'Al(III) et du Fe(III) par les HA a permis de calibrer PHREEQC/Model VI afin qu'il puisse prédire la complexation de ces deux derniers éléments ainsi que leur effet de compétition sur les REE. Des simulations prédictives dans une eau naturelle riche en matière organique typique (« eau de rivière moyenne mondiale ») (Tang et Johannesson, 2003) ont finalement été réalisées, en considérant la solution à l'équilibre avec des hydroxydes de Fe(III) et d'Al(III) amorphes. La Figure 10 montre les spectres de complexation REE-HA calculés en fonction du pH, normalisés par rapport au La, pour faciliter la comparaison de la forme des spectres. A pH neutre ou légèrement basique, Al et Fe ne peuvent empêcher le développement de spectre de complexation REE-HA croissant du La au Lu. Ceci est dû à la fois aux mécanismes de complexation des ions hydrolysés de ces deux éléments par les HA mais aussi à leurs faibles concentration en solution à cause de leur faible solubilité. Ce résultat explique donc pourquoi les eaux naturelles riches en matières organique sont enrichies en REE lourdes à pH neutre ou légèrement basique (Figure 2b). A pH acide, des teneurs élevées en Fe(III) et Al(III) sont mesurées, à cause de leur solubilité accrue, et leur effet de compétition empêchent le développement de spectres de complexation REE-HA croissant du La au Lu.

Ceci explique donc pourquoi les eaux naturelles riches en matière organiques sont enrichies en REE intermédiaires à pH acide (Figure 2a).

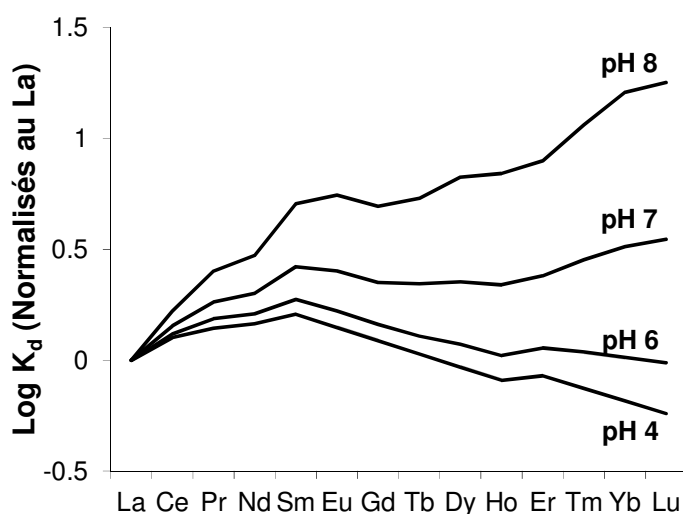


Figure 10. Simulation des spectres de complexation REE-HA ($\log K_d$), normalisés par rapport au La (pour faciliter la comparaison de la forme des spectres), en fonction du pH dans « l'eau de rivière moyenne mondiale » (Tang et Johannesson, 2003), en considérant la solution à l'équilibre avec des hydroxydes de Fe(III) et d'Al(III) amorphes.

2.2.3. Conclusions

Mes travaux de doctorat ont ainsi permis de mieux comprendre, décrire et prédire les mécanismes impliqués dans la complexation des REE par les acides humiques. Cette compréhension permet d'apporter des éléments de réponse quant à l'origine et à la signification de la variabilité des spectres de REE observés dans les eaux naturelles riches en matière organique; origine et signification qui étaient jusqu'ici largement méconnues. Ce travail a montré que le spectre de complexation des REE par les acides humiques présentait des variations reflétant la forte hétérogénéité de groupements fonctionnels au sein des substances humiques. La compétition entre les REE et des cations ayant une très forte affinité pour les acides humiques, tels que l'Al(III) et le Fe(III), s'est avérée être un facteur majeur de contrôle de la forme des spectres de complexation des REE par les acides humiques.

Une meilleure connaissance des processus pouvant induire un fractionnement entre REE permet d'exploiter de manière plus précise leurs propriétés de traçage. En laboratoire, l'utilisation de l'outil "sonde de spéciation" que représentent les changements de forme des spectres de REE en présence d'un cation compétiteur, a permis de mieux comprendre les mécanismes de complexation de Fe et Al par les substances humiques. Mes travaux de thèse permettent donc de mieux prédire la spéciation de ces deux éléments majeurs dans les eaux riches en matière organique. Dans ces eaux, mes travaux de thèse démontrent que le spectre de REE reflète les propriétés de complexation de la matière organique, cette dernière dépendant du pH et de sa charge en métaux.

2.3. Stabilisation de polycations métalliques par les acides humiques

(Marsac *et al.*, 2013; Marsac *et al.*, 2014) : De nombreuses études montrent que les HA sont capables d'inhiber la précipitation de minéraux et de stabiliser des polycations métalliques de très petite taille (typiquement des dimères ou des trimères ; de taille inférieure à 1 nm). Ce phénomène a principalement été observé pour des éléments peu solubles, qui s'hydrolysent facilement comme le Fe(III) (Gustafsson *et al.*, 2007; Karlsson et Persson, 2010; Mikutta et Kretzschmar, 2011), le Cr(III) (Gustafsson *et al.*, 2014) ou le Pu(IV) (Dardenne *et al.*, 2009). Ce mécanisme de complexation peut accroître la mobilité de ces éléments via une solubilisation accrue induite par les substances humiques, comme démontré pour le Cr(III) (Löv *et al.*, 2017). Ces polycations métalliques sont également capables de complexer des anions comme l'As(V) (Mikutta et Kretzschmar, 2011), qui interagissent peu avec la matière organique seule, et donc d'affecter leur spéciation et leur transport dans les milieux naturels. Finalement, ces polycations sont susceptibles de jouer un rôle majeur dans la formation de colloïdes organo-minéraux, par exemple, comme intermédiaires réactionnels entre le complexe monomérique cation métallique-matière organique et le nano-hydroxyde piégé dans la matière organique, voire comme constituant à part entière de ces colloïdes (Guénet *et al.*, 2017). Bien qu'observée par spectroscopie, la stabilisation de polycations métalliques par les substances humiques a peu été étudiée via des expériences de complexation, nécessaires pour développer des modèles numériques capables de prédire leur formation dans les milieux naturels. Une difficulté majeure dans la modélisation de la stabilisation de polycations métalliques par les HA réside dans la présence simultanée d'espèces monomériques, polymériques et de la formation de précipités d'hydroxydes métalliques, dont la valeur du produit de solubilité ($K_s = [\text{Fe}^{3+}]/[\text{H}^+]^3$; dans le cas du Fe(III)) est inconnu. Cela conduit à un nombre important de paramètres ajustables et, donc, à un modèle peu contraint. Il est donc nécessaire de mieux comprendre comment ces polycations métalliques sont formés.

Comme affirmé dans une section précédente, la formation d'espèces polynucléaires du Fe(III) a été observée lors de l'étude de compétition entre REE et Fe(III). La spéciation théorique du Fe(III) en présence et en l'absence de HA ($[\text{Fe}] = 10 \mu\text{M}$; $\text{HA} = 0$ ou 12 mg L^{-1}) est tracée en fonction du pH sur la Figure 11. La valeur de $\log K_s$ de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ est généralement comprise entre 2 et 5 (Yu *et al.*, 2002; Bonneville *et al.*, 2004; Majzlan *et al.*, 2004). En l'absence de HA (Figure 11a), du $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ amorphe ($\log K_s = 5$) se forme pour $\text{pH} \geq 3.5$. Les espèces hydrolysées, monomériques, du Fe(III) prédominent à $\text{pH} < 4$ et deviennent insignifiantes à $\text{pH} > 5$. La Figure 11b montre la fraction de Fe(III) retenue par ultrafiltration à 5kDa lors d'expériences de compétition entre Fe(III) et REE pour la complexation par les HA. Cette fraction comprend à la fois les complexes Fe-HA mais également les formes précipitées de Fe(III) (qui ne peuvent pas être dissociés par ultrafiltration à 5 kDa). La Figure 11b montre également la spéciation simulée du Fe(III) au sein des HA. En présence de HA, les monomères (Fe^{3+} et FeOH^{2+}) sont stabilisés sur une beaucoup plus large gamme de pH, étant complexés aux HA. $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ne se forme que pour des valeurs de $\text{pH} > 4.5$, ce qui montre que la présence de HA limite la formation d'hydroxydes

métalliques. De plus, (1) une valeur de $\log K_s$ de 5.4 a été déterminée, et (2) des polycations (ici modélisés comme des trimères de Fe(III)) sont formés. Tout ceci montre que les HA inhibent la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ en stabilisant des polycations tandis que des hydroxydes plus amorphes, et généralement de plus petite taille (Schindler, 1967), sont formée. Dans cette précédente étude, l'effet du Fe(III) sur la complexation des REE par les HA (notamment la forme du spectre des REE) s'est avéré être une donnée particulièrement intéressante, qui a apporté une contrainte supplémentaire lors du développement du model.

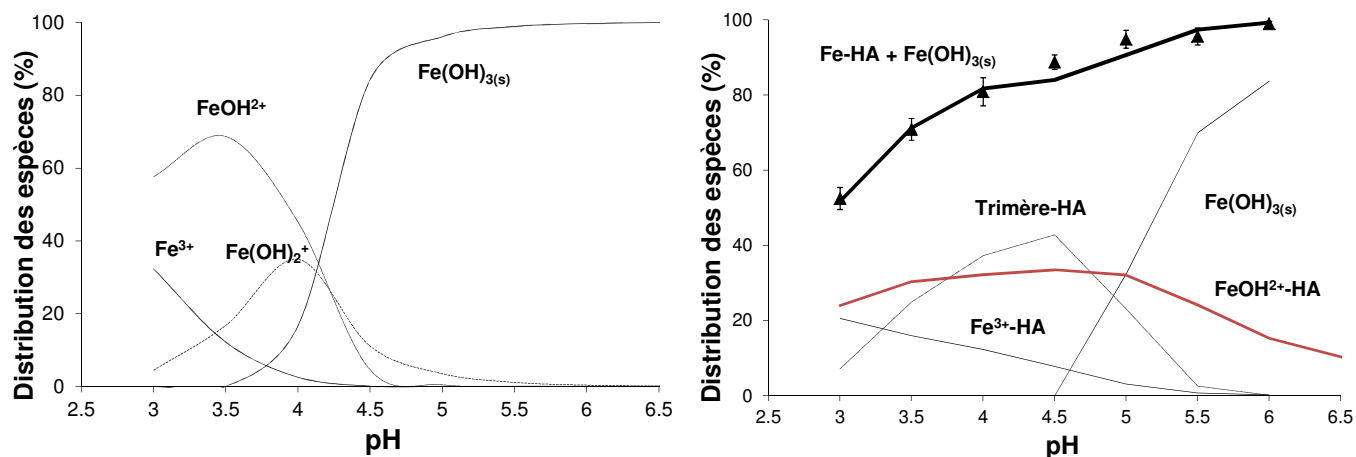


Figure 11. Spéciation du Fe(III) ($[\text{Fe}(\text{III})] = 10 \mu\text{M}$, $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$) en fonction du pH (a) en l'absence et (b) en présence de 12 mg L^{-1} de HA. Les symboles sont les résultats expérimentaux (complexation du Fe(III) par les HA et précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ qui ne peuvent pas être différenciés par ultrafiltration).

Au cours de mon postdoctorat au KIT-INE, j'ai voulu mieux comprendre comment se formaient ces polycations en me penchant sur un autre élément peu soluble, le Pu(IV). En fait, les polycations sont formés dans des conditions physico-chimiques proches de la limite de solubilité du cation métallique. Tout comme dans l'exemple ci-dessus, la plupart des études approchent cette limite de solubilité pour une concentration en métal constante et en augmentant le pH. Une autre manière d'approcher la limite de solubilité du métal est de réaliser des expériences à pH constant mais en fonction de la concentration en métal dissous. Dans une nouvelle étude, des isothermes de complexation ont ainsi été mesurées pour des teneurs en Pu(IV) en dessous de l'indice de saturation du $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ ($\log(Q/K_s)$, Q : produit d'activité ionique, K_s : produit de solubilité). Les expériences n'ont pu être réalisées que pour de faibles valeurs de pH (pH = 1.8 ; 2.5 et 3) à cause de la très faible solubilité du Pu(IV). Ainsi, pour un faible rapport $[\text{Pu}(\text{IV})]/[\text{HA}]$, un comportement « classique » de complexation non-idéale est observé (la pente de l'isotherme présentée sur une double échelle logarithmique est inférieure à 1). Cependant, au voisinage de l'indice de saturation, la pente de l'isotherme devient environ égale à 4 (Figure 12). Même si de nombreuses espèces polynucléaires du Pu(IV) pourraient être formées simultanément, cela démontre qu'en moyenne des tétramères de Pu(IV) sont stabilisés par les HA. Grâce à ces données, les paramètres de complexation Pu(IV)-HA pour Model VII (Tipping et al., 2011), une version plus récente que Model VI, ont pu être déterminés, en incluant la formation de tétramères de Pu(IV). Des simulations prédictives

montrent que la formation de ce type d'espèce pourrait fortement augmenter la solubilité et donc la mobilité du Pu dans les eaux riches en matière organique.

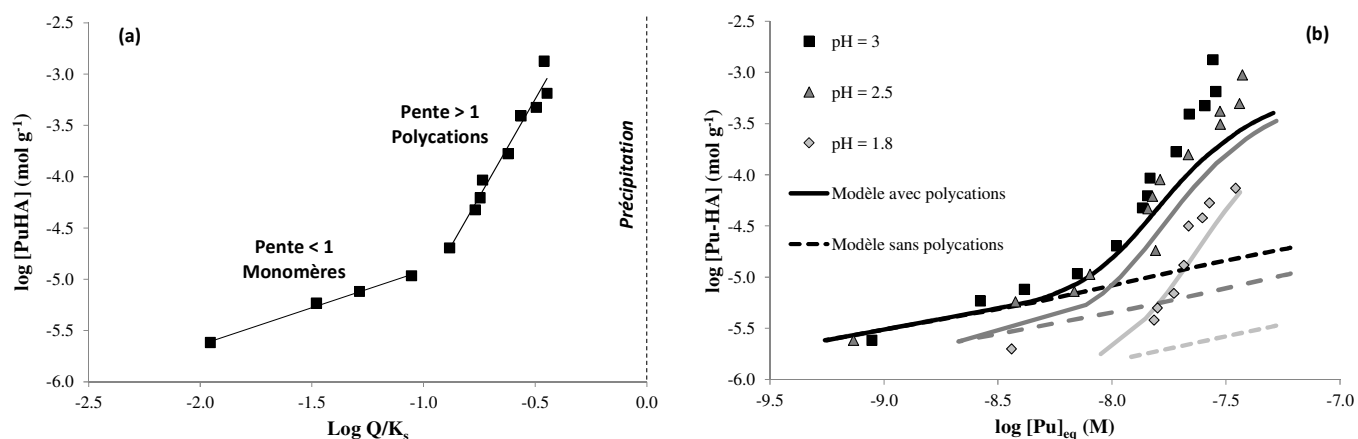


Figure 12. (a) Isotherme de complexation du Pu(IV) par HA à pH = 3 et $[\text{NaClO}_4] = 0.1 \text{ M}$. La concentration aqueuse en Pu à l'équilibre est convertie en indice de saturation par rapport au $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ ($\log(Q/K_s)$). (b) Résultats expérimentaux et calculés avec Model VII (avec ou sans polycations) pour les isothermes de complexation Pu(IV)-HA à pH = 1.8, 2.5 et 3.

2.4. Complexation des cations par les HA : des eaux douces aux eaux hypersalines

(Marsac et al., 2017a) : Même si de nombreuses études de complexation des métaux dissous ont été réalisées, la salinité de l'eau de mer n'est que très rarement dépassée. Pourtant, des dômes de sel souterrains, des roches sédimentaire ou argileuses comportant des eaux interstitielles hypersalines sont considérés comme de potentiels sites de stockage définitif pour les déchets nucléaires, par exemple au Canada, en Allemagne et aux USA (Fritz et Frapce, 1982; Mühlenweg et al., 1997; Wall et Choppin, 2003). Il est donc nécessaire de prédire la complexation des radionucléides par la matière organique naturelle dans des conditions hypersalines. Dans cette étude, une compilation des données de complexation radionucléide-HA disponibles de la littérature a fait apparaître des divergences dans l'amplitude des effets de la force ionique, qui pourraient dépendre de la nature du radionucléide ou de l'origine des HA (Czerwinski et al., 1996; Labonne-Wall et al., 1999; Kurk et Choppin, 2000; Wall et al., 2002; Szabó et al., 2010). Cependant, des différences significatives dans les conditions expérimentales et les calculs appliqués pour déterminer les constantes de complexation entravent la comparaison directe entre ces données. En fait, dans les travaux originaux, les données n'ont été traitées qu'au moyen de modèles empiriques qui ne prennent pas en compte les effets du pH et de la charge en métaux. Les effets électrostatiques ne sont pas non plus pris en compte explicitement. Dans cette étude, deux modèles différents de complexation des cations par les substances humiques : Model VII (Tipping et al., 2011) et NICA-Donnan (Koopal et al., 2005), qui prennent en compte tous ces effets ont été utilisés afin (1) de tester, pour la première fois, leur validité pour des forces ioniques élevées ($1 < I < 4 \text{ mol kg}^{-1}$; la « molalité », en mole par kilogramme d'eau, étant plus pertinente que la « molarité », en mol L^{-1} , pour étudier les systèmes salins) et (2) d'expliquer les divergences observées entre les données de la littérature.

Dans Model VII, les HA sont considérés comme des sphères imperméables sur lesquelles s'accumulent les cations. Le modèle électrostatique est similaire à ceux utilisés pour décrire les effets électrostatiques à la surface des solides. NICA-Donnan considère les HA comme des sphères perméables. Un modèle de Donnan est utilisé pour décrire l'accumulation des cations dans le volume décrit par les HA. Malgré leurs différences conceptuelles, ces deux modèles produisent des résultats similaires de complexation des cations par les HA. Ceci a, encore une fois, été vérifié dans cette étude. En effet, Model VII s'approche d'un modèle non-électrostatique lorsque I tend vers 1 mol kg^{-1} (le potentiel électrostatique est constant et nul). NICA-Donnan demeure un modèle électrostatique même pour des conditions hypersalines. Cependant, le potentiel électrostatique dans le volume de Donnan est quasi-constant pour $I > 1 \text{ mol kg}^{-1}$. Le potentiel électrostatique est donc invariant dans les deux cas pour $I > 1 \text{ mol kg}^{-1}$. Pour des forces ioniques élevées, Model VII et NICA-Donnan peuvent prédire précisément les propriétés de complexation des HA vis-à-vis de différents cations (H^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , Cm^{3+} , Am^{3+} , Pu^{4+}), en appliquant un correctif approprié sur les coefficients d'activité en solution (exemple : théorie SIT, pour « Specific Ion Interaction Theory ») (Ciavatta, 1980). A titre d'exemple, la Figure 13 compare les constantes de complexation apparentes ($\log \beta$) Pu^{4+} -HA à $\text{pH} = 4$ (Szabó et al., 2010) en fonction de I et les simulations prédictives avec Model VII (Marsac et al., 2014). En fait, les divergences observées entre les données de la littérature s'expliquent principalement par des effets dus au pH et à la charge en métaux. Model VII et NICA-Donnan sont donc de puissants outils de prédiction de la complexation des cations par les HA, même dans des conditions hypersalines.

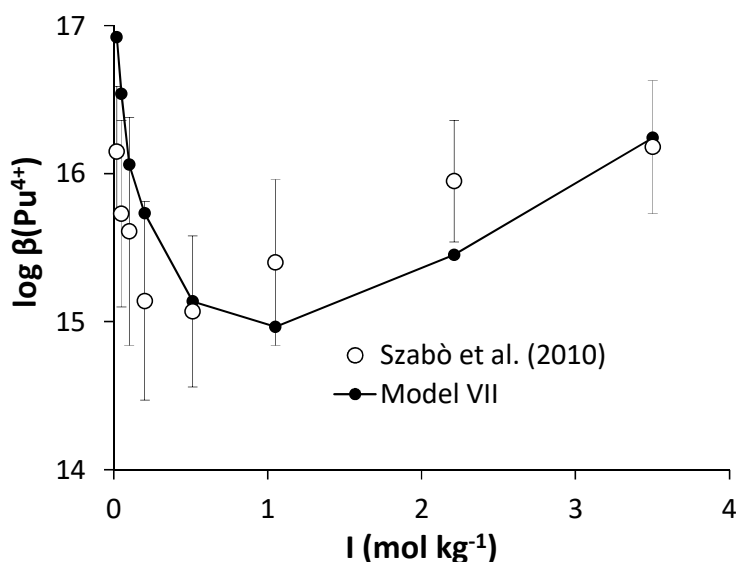


Figure 13. Constantes de complexation apparentes entre Pu^{4+} et HA ($\beta(\text{Pu}^{4+})$) à $\text{pH} = 4$ en fonction de la force ionique (I ; avec NaClO_4 comme sel de fond). Les résultats expérimentaux ont été obtenus par (Szabó et al., 2010). Prédiction réalisée avec Model VII (Tipping et al., 2011) et les paramètres de complexation Pu(IV) -HA déterminés par (Marsac et al., 2014).

3. Spéciation des actinides dans les milieux argileux

3.1. Introduction

J'ai été recruté en tant que postdoctorant à l'institut sur le stockage des déchets radioactifs, Institut Technologique de Karlsruhe en Allemagne (KIT-INE) dans le cadre du projet national BMWi « HATT » qui visait à quantifier l'adsorption des actinides sur des argiles. Plusieurs aspects ont été développés dans ce projet, en lien direct avec la variabilité des conditions physico-chimiques rencontrée entre les différents sites de stockage potentiels (pH, salinité, potentiel redox, présence de matière organique...). Mes travaux ont eu pour but de développer des outils de description et de prédiction (1) des interactions entre les actinides et des molécules organiques susceptibles d'accroître la mobilité des actinides (dont les résultats ont été présentés dans les sections précédentes), (2) des interactions actinides-argiles dans des conditions hypersalines et (3) de la spéciation redox des actinides qui contrôle fortement la dynamique de ces éléments dans l'environnement.

3.1.1. Le stockage des déchets radioactifs dans le sous-sol

L'élimination des déchets radioactifs est actuellement un défi majeur. Faute d'alternatives viables (notamment économiques), de nombreux pays envisagent le stockage des déchets de haute activité dans le sous-sol. Il est nécessaire d'isoler ces déchets de la biosphère pendant des centaines de milliers voire des millions d'années, à cause de la longue durée de vie de certains isotopes radioactifs. En plus du conditionnement des déchets (barrière technique), le choix du milieu souterrain pour le stockage est crucial car il fait office de barrière géologique. L'eau étant le principal vecteur des radionucléides dans l'environnement, les déchets ne doivent pas (ou le moins possible) être en contact avec l'eau pendant la durée du stockage. Par rapport au stockage dans des dômes de sel ou les roches cristallines (exemple : granite), les avantages incontestés des argiles sont : 1) l'étanchéité et l'auto-scellage de fractures par gonflement des argiles en cas d'infiltration d'eau, 2) le comportement plastique sous contrainte tectonique, et 3) l'important pouvoir d'adsorption en cas de fuites de radionucléides. Beaucoup de travaux ont donc été portés sur l'adsorption des radionucléides sur les argiles comme la kaolinite, l'illite ou la montmorillonite afin de prédire leur diffusion dans des argiles (Bradbury et Baeyens, 2005; Bradbury et Baeyens, 2006; Banik et al., 2007; Buda et al., 2008; Tertre et al., 2008; Bradbury et Baeyens, 2009; Amayri et al., 2011; Zavarin et al., 2012), dans un scénario de libération des radionucléides dans le milieu (dégradation de la barrière technique). Cependant, peu d'études ont eu pour but de décrire et de prédire l'adsorption des radionucléides sur des argiles dans des conditions hypersalines (Vilks, 2011). Pourtant, certaines roches argileuses envisagées comme potentiels sites de stockage des déchets radioactifs présentent des eaux interstitielles hypersalines, notamment en Allemagne ou au Canada (Fritz et Frapet, 1982; Mühlenweg et al., 1997).

3.1.2. Mécanismes d'adsorption des radionucléides sur les argiles

Les argiles comme la kaolinite, l'illite ou la montmorillonite sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets. Ces feuillets sont construits par empilement de couches tétraédriques (T : contenant principalement du Si^{4+}) et octaédriques (O : contenant principalement de l' Al^{3+}). La kaolinite est une argile de type 1:1 (empilement TO), tandis que l'illite et la montmorillonite sont des argiles de type 1:2 (empilement TOT). Dans les sites tétraédriques, le Si^{4+} peut être substitué par des ions trivalents comme l' Al^{3+} . Dans les sites octaédriques, l' Al^{3+} peut être substitué par des ions divalents comme le Fe^{2+} ou le Mg^{2+} . Il en résulte une charge permanente négative qui est neutralisée par des cations situés à l'extérieur de la structure cristalline. Ces cations sont soit situés dans les espaces interfoliaires soit sur les faces basales des particules d'argile. Ces cations sont adsorbés via des attractions purement électrostatiques et sont, pour une partie d'entre eux, échangeables par d'autres cations comme ceux des radionucléides. L'adsorption des radionucléides via de l'échange d'ion dépend donc principalement de la nature et de la concentration en cations majeurs (exemple : Na^+ , Mg^{2+}). Ce mécanisme peut être prédit en utilisant, par exemple, le formalisme de Gaines et Thomas (1953). La réaction d'échange entre le Na^+ et un cation M de charge +n sur un site échangeur « X », la constante d'échange (K_{ech}) et le coefficient de sélectivité (${}^M_{\text{Na}}K_c$) sont exprimés de la manière suivante :



$$K_{\text{ech}} = \frac{N_M}{(N_{\text{Na}})^n} \times \frac{f_M}{(f_{\text{Na}})^n} \frac{[\text{Na}^+]^n}{[\text{M}^{n+}]} = {}^M_{\text{Na}}K_c \times \frac{f_M}{(f_{\text{Na}})^n} \quad (6)$$

N_{Na} est la fraction équivalente de Na^+ , f_M et f_{Na} sont des coefficients d'activité de surface et les crochets représentent, dans cette équation, l'activité des ions en solution.

Les bords des argiles présentent des groupement silanos (Si-OH) et aluminols (Al-OH) (Tertre et al., 2008; Bradbury et Baeyens, 2009). Ces groupements sont amphotères, c'est-à-dire qu'ils sont capables de se protoner ou de se déprotoner selon les réactions suivantes (où $\equiv\text{SOH}$ est un site de surface générique):



Les cations (ainsi que leurs formes hydrolysées) peuvent également se complexer à la surface des argiles :



L'adsorption des radionucléides via leur complexation sur les bords des argiles dépend alors principalement du pH. Comme la surface des argiles est chargée électriquement, les phénomènes d'adsorption des radionucléides sont sensés dépendre de phénomènes électrostatiques. Pourtant de nombreuses études montrent que ce phénomène peut être négligé car des modèles non-électrostatiques sont capables de prédire précisément l'adsorption des cations sur les argiles (Bradbury et Baeyens, 2005; Bradbury et Baeyens, 2006; Bradbury et Baeyens, 2009).

3.1.3. Le comportement géochimique des actinides

Les actinides (An) sont situés juste en dessous des REE dans le tableau périodique et constituent le bloc 5f. Lorsqu'ils sont sous le même degré d'oxydation, leurs propriétés chimiques sont très proches de celles des REE et sont souvent étudiés comme analogues. Par exemple, mes collègues et moi-même avons démontré que la structure des ion aqueux An^{4+} légers est similaire ($An(H_2O)_9$; An = Th, Pa, U, Np, Pu) et la distance $An^{4+}-OH_2$ décroît de manière monotone avec le rayon ionique, comme démontré par des calculs de chimie quantique (montré sur la Figure 14) mais également par EXAFS (Banik et al., 2016b). Une étude similaire suggère que le Ce^{4+} (un des éléments REE) a un comportement analogue au Np/Pu^{4+} (Marsac et al., 2017d) (Figure 14).

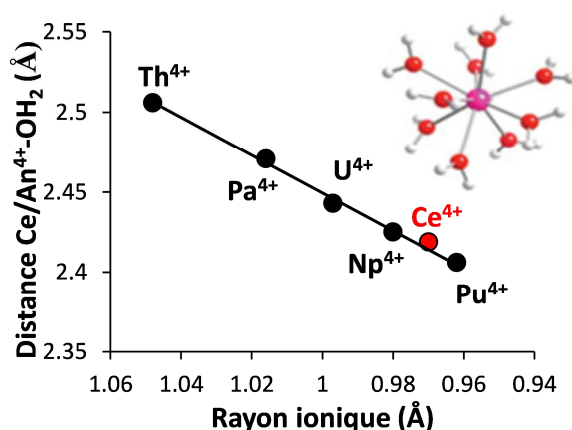


Figure 14. Distance théorique (DFT) $Ce/An^{4+}-OH_2$ en fonction du rayon ionique du Ce^{4+} ou de l' An^{4+} pour des complexes $Ce/An(H_2O)_9^{4+}$ (Marsac et al., 2017d).

En revanche, contrairement aux REE parmi lesquelles seuls le Ce et l'Eu peuvent être présents sous un autre degré d'oxydation que +III (Ce(IV) et Eu(II)) dans des milieux naturels, la chimie rédox des An est variée. Selon l'An, les degrés d'oxydation +III, +IV, +V, +VI sont très couramment observés dans l'environnement (Geckeis et al., 2013; Altmaier et al., 2013). Mes travaux de recherches se sont principalement portés sur le plutonium (Pu) et le neptunium (Np). Le Pu est le plus complexe des An car on le retrouve sous ces quatre degrés d'oxydation. Le Pu(III) et le Pu(IV) prédominent dans des conditions réductrices rencontrées dans le sous-sol. Le Pu(V) et le Pu(VI) prédominent dans des conditions oxydantes comme les environnements de surface oxygénés. Le Np est, quant à lui, principalement stable sous forme de Np(IV) et de Np(V). Etudier un élément sous différents degrés d'oxydation s'apparente à l'étude de différents éléments tant ses propriétés chimiques varient. La capacité des actinides à s'hydrolyser ne suit pas le degré d'oxydation mais $An(IV) > An(VI) > An(III) > An(V)$. En fait, les An(V) et An(VI) sont des dioxocations (respectivement AnO_2^+ et AnO_2^{2+}). Les deux oxygènes doublement liés à l'An (sur le même axe $O=An=O$) neutralisent partiellement sa charge. La capacité des actinides à s'hydrolyser suit en fait la charge effective du cation : $+4 > +3.3 > +3 > +2.2$ (Geckeis et al., 2013; Altmaier et al., 2013). Cette différence de réactivité chimique selon le degré d'oxydation est également prononcée du point de vue de la complexation des An par des ligands, leur solubilité et leur adsorption sur des minéraux. Cela a donc un effet majeur sur le comportement géochimique de l'An. Il est

donc nécessaire de prendre en compte la spéciation redox des actinides pour prédire leur devenir dans l'environnement.

En fait, cette sensibilité aux conditions redox complexifie énormément l'étude des An, notamment leur adsorption sur des minéraux. Bien qu'introduit sous un seul degré d'oxydation, un mélange est souvent observé dans une suspension aqueuse d'un minéral. Par exemple, après ajout de Pu(VI) ou de Pu(V) sous atmosphère ambiante ($P_{O_2} = 0.2 \text{ atm}$), le Pu(V) prédomine en solution à la fin de l'expérience, mais du Pu(IV) est formé à la surface de l'hématite, de la goéthite, de la magnétite (Powell et al., 2004; Powell et al., 2005; Romanchuk et al., 2011; Romanchuk et al., 2013; Hixon et Powell, 2014), du quartz, de la silice (Kumar et al., 2012; Hixon et al., 2013) ou de la montmorillonite (Zavarin et al., 2012). A l'inverse, après réaction du Pu(IV) avec la kaolinite sous atmosphère ambiante suivit d'une étape de filtration, du Pu(III), du Pu(IV) ou du Pu(V) est observé dans la solution selon le pH (Banik et al., 2007).

Face à cette complexité, la communauté tente de comprendre les mécanismes conduisant à ce comportement redox du An notamment via des études cinétiques de l'adsorption et de la transformation redox des An. Or, dans l'optique du stockage des déchets radioactifs dans le sous-sol, les effets cinétiques peuvent être négligés et il est nécessaire de développer des modèles thermodynamiques pour prédire le devenir des actinides (Geckeis et al., 2013; Altmaier et al., 2013). Un objectif majeur de ce travail a été de développer le premier modèle capable de prédire, à l'équilibre, l'adsorption et la spéciation redox des actinides à la surface des minéraux, notamment des argiles.

3.1. Prédiction de l'adsorption et de la spéciation redox des actinides à la surface des minéraux : aspects théoriques

(Marsac et al., 2015a)

3.1.1. Notion de K_d total et intrinsèque à un degré d'oxydation.

Le K_d est une grandeur très fréquemment utilisée pour quantifier l'adsorption des An (notamment du Pu) sur les minéraux. C'est un paramètre parfaitement conditionnel, qui dépend des conditions physico-chimiques (exemple : pH, force ionique, T, taux de recouvrement de la surface, présence de ligands dissous, etc...). Il peut s'exprimer de la manière suivante :

$$K_d = \frac{[Pu]_{\text{surf}}}{[Pu]_{\text{aq}}} \quad (10)$$

où $[Pu]_{\text{surf}}$ et $[Pu]_{\text{aq}}$ sont les concentrations adsorbées et dissoutes, respectivement en mol par kg d'adsorbant (ou en mol par m^2 de surface réactive) et en mol L^{-1} . Cette expression du K_d ne fait pas de différence entre les différents degrés d'oxydation présents soit en solution soit à la surface du minéral. Ce K_d peut donc être qualifié de « total » (noté alors $K_{d,\text{tot}}$). Si un seul degré d'oxydation (noté X) du Pu est présent dans le système (donc en solution et à la surface d'un minéral) :

$$K_d(X) = \frac{[Pu(X)]_{\text{surf}}}{[Pu(X)]_{\text{aq}}} \quad (11)$$

$K_d(X)$ peut donc être qualifié de K_d intrinsèque à un degré d'oxydation. Il ne va donc pas varier en fonction du potentiel redox. Dans le cas du Pu, différents degrés d'oxydation peuvent coexister à la surface du minéral ($[Pu]_{surf} = \sum [Pu(X)]_{surf}$) et en solution ($[Pu]_{aq} = \sum [Pu(X)]_{aq}$). $K_{d,tot}$ peut donc être exprimé par :

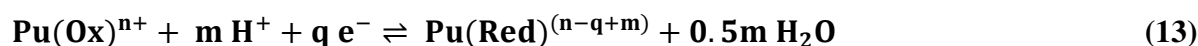
$$K_{d,tot} = \frac{\sum [Pu(X)]_{surf}}{\sum [Pu(X)]_{aq}} = \frac{\sum K_d(X) \times [Pu(X)]_{aq}}{\sum [Pu(X)]_{aq}} \quad (12)$$

Dans cette équation, les valeurs de K_d pour chaque An(X) doivent strictement correspondre aux mêmes conditions physico-chimiques. En pratique, la valeur d'un K_d peut être prédite au moyen d'un modèle d'adsorption.

3.1.2. Construction d'un diagramme de prédominance pH-pe pour les espèces dissoutes

NB : par soucis de simplicité, dans cette section, les constantes thermodynamiques correspondent à une force ionique donnée. Les équilibres chimiques sont traités en faisant intervenir des concentrations (et non des activités).

L'équation générique pour la transformation d'une forme oxydée du Pu (Pu(Ox)) en une forme plus réduite (Pu(Red)) et la constante de réaction correspondante peuvent s'écrire de la manière suivante :



$$K_{Ox/Red} = \frac{[Pu(Red)^{(n-q+m)}]}{[Pu(Ox)^{n+}][H^+]^m[e^-]^q} \quad (14)$$

où « n » est la charge du cation Pu(Ox), « m » et « q » sont respectivement le nombre de protons et d'électrons mis en jeu. Cette équation n'est pas totalement équilibrée car les oxygènes des ions PuO_2^{+2+} n'apparaissent pas. En fait, cela est implicitement pris en compte dans le calcul via la valeur de « m ». La loi d'action de masse peut être réarrangée pour donner :

$$pe = \log K_{Ox/Red}/q + \log \left(\frac{[Pu(Ox)^{n+}]}{[Pu(Red)^{(n-q+m)}]} \right) / q - m/q \times pH \quad (15)$$

où $pe = -\log a_{e^-}$ (activité apparente de l'électron) qui est directement lié au potentiel redox ($pe = 16.9 \times E_h$, à 25°C, où E_h est le potentiel redox vs SHE) et est donc équivalente à l'équation de Nernst. En fait, cette dernière équation ne considère que les concentrations des ions aqueux libres. Les hydrolyses du Pu affectent les équilibres redox et doivent être prises en compte :

$$\begin{aligned} [Pu(X)]_{tot,aq} &= [Pu(X)^{n+}] + \sum_i [Pu(X)(OH)_i^{n-i}] = [Pu(X)^{n+}] \times \left(1 + \sum_i \frac{{}^{OH}K_{X,i}}{[H^+]^i} \right) \\ &= [Pu(X)^{n+}] \times \alpha_X \end{aligned} \quad (16)$$

Où ${}^{OH}K_{X,i}$ est la constante correspondant à la « i-ème » hydrolyse du Pu(X). α_{pu} peut être qualifié de coefficient de réactions secondaires. Il dépend, ici, seulement du pH mais il peut être complété pour prendre en compte d'autres ligands dissous. L'équation 15 peut donc être modifiée :

$$pe = \log K_{Ox/Red} / q + \log \left(\frac{[Pu(Ox)]_{aq}}{[Pu(Red)]_{aq}} \times \frac{\alpha_{Red}}{\alpha_{Ox}} \right) / q - m/q \times pH \quad (17)$$

En solution, la transition redox entre Pu(Ox) et Pu(Red) (notée $\{Ox/Red\}_{aq}$; lorsque $[Pu(Ox)]_{aq} = [Pu(Red)]_{aq}$) se trouve donc pour une valeur de pe égale à :

$$\{Ox/Red\}_{aq} = pe = \log K_{Ox/Red} / q + \log \left(\frac{\alpha_{Red}}{\alpha_{Ox}} \right) / q - m/q \times pH \quad (18)$$

Cette équation permet de tracer un diagramme de prédominance pH-pe simplifié (Figure 15b) qui, contrairement à des diagrammes plus classiques (Figure 15a), ne fait pas apparaître les différentes espèces chimiques d'un degré d'oxydation du Pu. Ce diagramme est propre à la solution aqueuse et ne tient pas compte de la formation de précipités. Il est donc valable (1) à des concentrations suffisamment faibles en Pu ou (2) lorsque la phase solide est exclue de la discussion (Kölling et al., 2000).

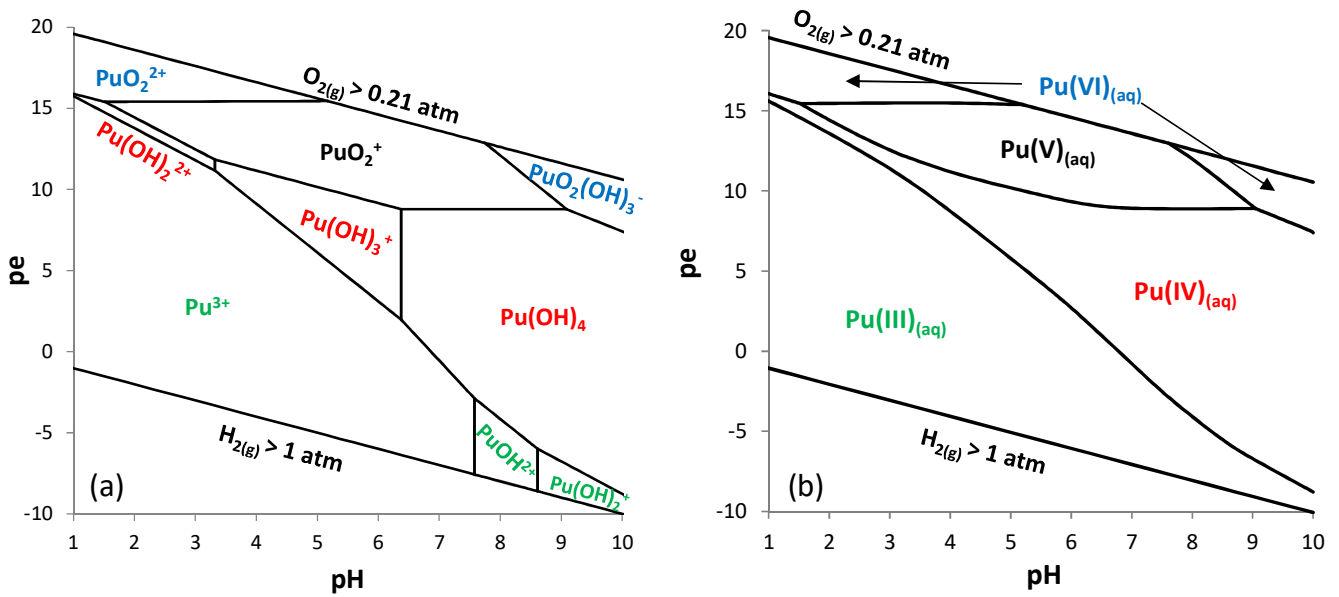


Figure 15. Diagrammes de prédominance pH-pe pour le Pu (a) montrant toutes ses espèces aqueuses et (b) simplifié, montrant seulement sont degré d'oxydation prédominant.

3.1.3. Construction d'un diagramme de prédominance pH-pe à la surface d'un minéral

En incluant l'expression du K_d pour les deux degrés d'oxydation ($K_d(Ox)$ et $K_d(Red)$) dans l'équation 17 :

$$pe = \log K_{Ox/Red} / q + \log \left(\frac{[Pu(Ox)]_{surf}}{[Pu(Red)]_{surf}} \times \frac{\alpha_{Red}}{\alpha_{Ox}} \times \frac{K_d(Red)}{K_d(Ox)} \right) / q - m/q \times pH \quad (19)$$

La transition redox entre les espèces adsorbées de Pu(Ox) et Pu(Red) (notée $\{Ox/Red\}_{surf}$; lorsque $[Pu(Ox)]_{surf} = [Pu(Red)]_{surf}$) se trouve donc pour une valeur de pe égale à :

$$\{Ox/Red\}_{surf} = \{Ox/Red\}_{aq} + (\log K_d(Red) - \log K_d(Ox)) / q \quad (20)$$

La transition redox à la surface est donc fonction (1) de celle en solution, (2) de l'adsorption relative des deux degrés d'oxydation du Pu sur le minéral et (3) du nombre d'électrons mis en jeu. Cette équation permet de tracer un diagramme de prédominance pH-pe pour le Pu à la surface d'un minéral.

Contrairement à des diagrammes pH-pe plus classiques, qui mélangent espèces dissoutes et adsorbées, ce diagramme est propre à la surface et doit être superposé à celui en solution. Il est intéressant de noter que ces équations semblent génériques car (1) elles peuvent être adaptée à un autre élément que le Pu et (2) elles ne font pas intervenir explicitement une phase adsorbante particulière.

3.1. Application du modèle : adsorption et spéciation redox du Pu à la surface de la kaolinite

(Marsac *et al.*, 2015a) : Cette approche a tout d'abord été testée pour la kaolinite, en raison du nombre important de données disponibles dans la littérature pour cette argile. Les données d'adsorption ($K_d(X)$) intrinsèques à chaque degré d'oxydation du Pu ne sont pas disponibles. Une approximation est alors faite : comme les actinides ont des propriétés chimiques très proches, l'adsorption du Pu(III/IV/V/VI) sur la kaolinite est considérée égale, respectivement, à celle de l'Am(III) (Buda *et al.*, 2008), du Th(IV) (Banik *et al.*, 2007), du Np(V) et de l'U(IV) (lorsque ces deux derniers sont étudiés dans des conditions strictement oxydantes ; Schmeide *et al.*, 2003). Toutes ces précédentes études ont été réalisées dans des conditions expérimentales très proches (4 g L⁻¹ de kaolinite, [NaClO₄] = 0.1 M, [An]_{tot} ≤ 10⁻⁶ M). Un modèle couplant un module d'échange d'ions et un module de complexation de surface non-électrostatique (approche composite généralisée) (Tertre *et al.*, 2008) a été calibré sur ces données expérimentales pour pouvoir prédire l'adsorption du Pu(III/IV/V/VI) sur la kaolinite en fonction du pH (Figure 16). Le Th/Pu(IV) s'hydrolyse fortement et a donc une forte affinité pour les sites -OH de surface. Le mécanisme d'échange d'ions est négligeable. L'échange d'ion est relativement faible pour l'U(VI) et le Np(V) probablement à cause de l'encombrement stérique généré par leurs oxygènes, limitant leur pénétration dans les espaces interfoliaires des argiles. Ils s'adsorbent donc principalement sur les bords de la kaolinite via un mécanisme de complexation de surface. A pH < 4, l'Am(III) s'adsorbe sur la kaolinite via un mécanisme d'échange d'ions et via de la complexation sur les sites -OH de surface à pH > 4. A pH < 2, la kaolinite est probablement partiellement dissoute, ce qui expliquerait la plus faible adsorption de l'Am(III). Ce mécanisme, plus complexe, n'est cependant pas pris en compte et l'adsorption de l'Am(III) est prédite en considérant la compétition H⁺-Am³⁺ pour les sites d'échange. En fait, pour atteindre les objectifs de cette étude, la connaissance exacte des mécanismes d'adsorption n'est pas nécessaire. Seul un modèle numérique capable de décrire les variations des $K_d(X)$ en fonction du pH est nécessaire. Une équation empirique (exemple : une fonction sigmoïdale) aurait tout aussi bien pu être utilisée, comme cela a été testé lors d'une étape préliminaire de ce projet.

Le modèle d'adsorption a été pris en compte dans l'équation 20 pour tracer le diagramme de prédominance pH-pe du Pu sur la kaolinite. Sur la Figure 17a, la superposition des diagrammes de prédominance pH/pe du Pu en solution (en noir) et à la surface de la kaolinite (en gris) suggère que : (1) le couple Pu(IV)/Pu(III) est peu affecté par l'adsorption pour pH > 6 et (2) le Pu(V) n'est jamais prédominant à la surface même lorsqu'il prédomine en solution, à cause de sa très faible adsorption. De manière générale, le Pu(IV), qui s'adsorbe fortement sur la kaolinite, est stabilisé à la surface au détriment

des autres degrés d'oxydation. Ces résultats sont qualitativement en accord avec les observations faites pour d'autres minéraux que la kaolinite (Powell et al., 2004; Powell et al., 2005; Romanchuk et al., 2011; Kumar et al., 2012; Zavarin et al., 2012; Hixon et al., 2013; Romanchuk et al., 2013; Hixon et Powell, 2014).

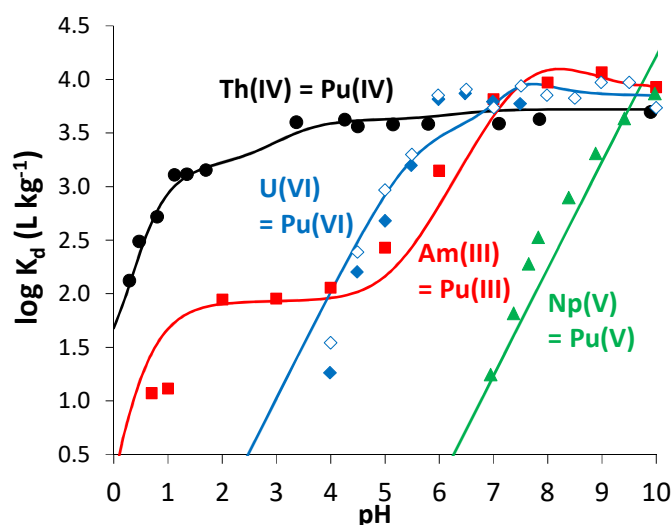


Figure 16. Adsorption de l'Am(III), du Th(IV), du Np(V) et de l'U(VI) sur la kaolinite (4 g L^{-1} , $[\text{NaClO}_4] = 0.1\text{M}$), pris comme analogues du Pu(III/IV/V/VI). Les points correspondent aux données expérimentales de la littérature et les lignes sont résultats obtenus avec le modèle (approche composite généralisée ; Tertre et al., 2008).

Il apparaît que sans le potentiel redox, il est impossible de prédire l'adsorption du Pu sur la kaolinite. Or, sa détermination est difficile et associée à de larges incertitudes expérimentales dans des conditions environnementales, même simplifiées au laboratoire. C'est probablement pour cette raison qu'aucune tentative de mesure du potentiel redox n'est faite dans la quasi-totalité des études sur l'adsorption d'éléments sur des minéraux. L'approche développée ici n'a pu être testée qu'au moyen des données de Banik et al. (2007). Ces auteurs ont déterminé, pour trois valeurs de pH différentes, la spéciation redox du Pu dans la solution en contact avec la kaolinite au moyen d'une technique d'extraction liquide-liquide. La spéciation redox du Pu est la suivante ($\pm 10\%$ d'erreur analytique) : (i) à $\text{pH} = 1$, 38% de Pu(III) et 48% de Pu(IV), (ii) à $\text{pH} = 4$, 75% de Pu(V) et 14% de Pu(IV) et (iii) à $\text{pH} = 9$, 100% de Pu(IV). La valeur du p_e a alors pu être calculée à $\text{pH} = 1$ ($p_e \approx 15.7$) et à $\text{pH} = 4$ ($p_e \approx 11.6$), ce qui donne des conditions redox presque constantes ($\text{pH} + p_e$ constant ≈ 16.2). La droite $\text{pH} + p_e = 16.2$ est montrée sur la Figure 17a. Dans ces conditions, le Pu(IV) prédomine à la surface de la kaolinite quel que soit le pH. En revanche, en solution, le Pu(III), le Pu(IV), le Pu(V) puis, de nouveau le Pu(IV) prédominent successivement à mesure que le pH augmente. Le pourcentage d'adsorption du Pu sur la kaolinite a finalement été calculé en utilisant le modèle calibré dans cette étude pour $\text{pH} + p_e = 16.2$ et est comparé aux données expérimentales de Banik et al. (2007) (Figure 17b). L'adsorption du Pu déterminée par Banik et al. (2007) (initialement introduit sous forme de Pu(IV)) est tout à fait inhabituelle car elle devrait, théoriquement, augmenter avec le pH avant d'atteindre un plateau. Ceci est dû au changement du degré d'oxydation du Pu en solution (l'espèce prédominante en solution est également rappelée sur la Figure 17b). Malgré les nombreuses approximations faites dans cette étude, l'accord entre les données

d'adsorption expérimentales et théoriques montre que cette approche permet tout de même de prédire précisément l'adsorption et la spéciation redox du Pu sur la kaolinite.

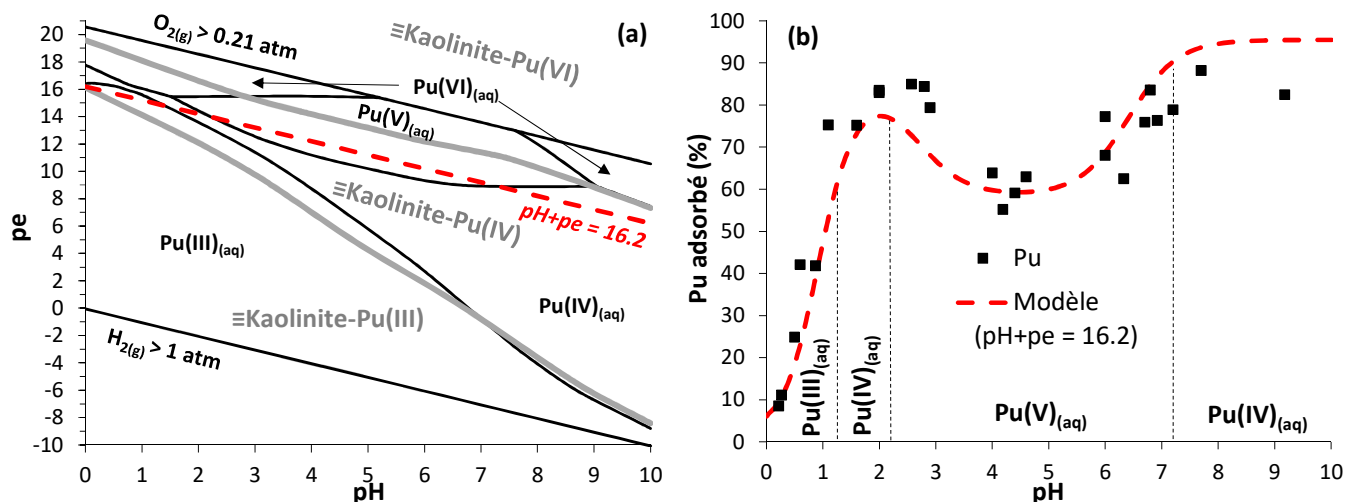


Figure 17. (a) Diagrammes de prédominance pH/pe du Pu en solution (noir) et à la surface de la kaolinite (gris, en gras). (b) Pourcentage d'adsorption expérimental et calculé (pour pH+pe = 16.2 ; montré en pointillé en (a)) du Pu sur la kaolinite en fonction du pH. Le degré d'oxydation prédominant du Pu en solution est précisé sur le graphique.

3.2. Adsorption et spéciation redox du Np à la surface de l'illite : le couple An(V)/An(IV)

(Marsac *et al.*, 2015b ; Graser *et al.*, 2015) : Dans certaines couches géologiques envisagées pour le stockage des déchets radioactifs en Europe (e.g. argile à Opalinus, Mont Terri, Suisse ; (Bradbury et Baeyens, 2011)), la kaolinite est à la fois moins abondante et adsorbante que des argiles comme l'illite. Des études expérimentales sur l'illite sont donc nécessaires.

L'adsorption du Np(V) sur une illite purifiée dans 0.1 M NaCl a été étudiée sous atmosphère d'Ar (O₂ < 1ppm). Entre 7 et 64 jours, aucune évolution de l'adsorption n'est observée. Cependant, le Np montre un comportement d'adsorption intermédiaire entre le Np(V) (étudié en conditions oxydantes) et le Th(IV) (Bradbury et Baeyens, 2009) (Figure 18a ; log K_d versus pH). Une analyse de la spéciation redox du Np par extraction liquide-liquide dans le surnageant montre exclusivement la présence de Np(V). Ceci a également été vérifié par couplage entre électrophorèse capillaire et ICP-MS (CE-ICP-MS) (Graser *et al.*, 2015), une technique développée dans le cadre de la thèse de Carl-Heinrich Graser (Université de Karlsruhe) dans le but de déterminer la spéciation redox du Np en solution à de très faibles concentrations (limite de détection de l'ordre de 10⁻¹² M). Les calculs thermodynamiques confirment que le Np(V) est l'état redox prédominant, comme montré sur un diagramme pH/pe du Np en solution (Figure 18b, en noir). Les valeurs de pe expérimentales (Figure 18b) ont été obtenues au moyen d'une électrode de platine combinée à une électrode de référence (Ag/AgCl) plongée dans la suspension d'illite.

En revanche, des analyses spectroscopiques XANES ainsi que des analyses par extraction liquide-liquide après désorption du Np montrent la présence de Np(IV) à la surface de l'illite. Le Fe(II) présent dans l'illite apparaît comme le partenaire redox le plus probable pour le Np. Les données expérimentales ont été utilisées pour calibrer le modèle 2SPNE SC/CE pour le Np(IV). Pour expliquer les observations expérimentales, un autre diagramme pH/pe pour le Np ne considérant que les espèces à surface de l'illite

est construit et est superposé au diagramme propre à la solution (Figure 18b, en gris). Le domaine de stabilité du Np(IV) est élargi à la surface car il forme des complexes de surface beaucoup plus stables que le Np(V). Ainsi, dans les conditions redox étudiées, les deux états redox du Np coexistent, l'un à la surface (Np(IV)), l'autre en solution (Np(V)), ce qui explique le comportement d'adsorption intermédiaire observé. Finalement, il est possible de prédire l'adsorption totale du Np sur l'illite (Figure 18a, en pointillés), comme illustré en réalisant une simulation pour des conditions redox constantes ($pH+pe = 12$), similaires aux conditions redox expérimentales (Figure 18b).

Ces résultats confirment l'approche théorique développée précédemment pour une autre argile que la kaolinite (l'illite) et pour un autre actinide que le Pu (le Np).

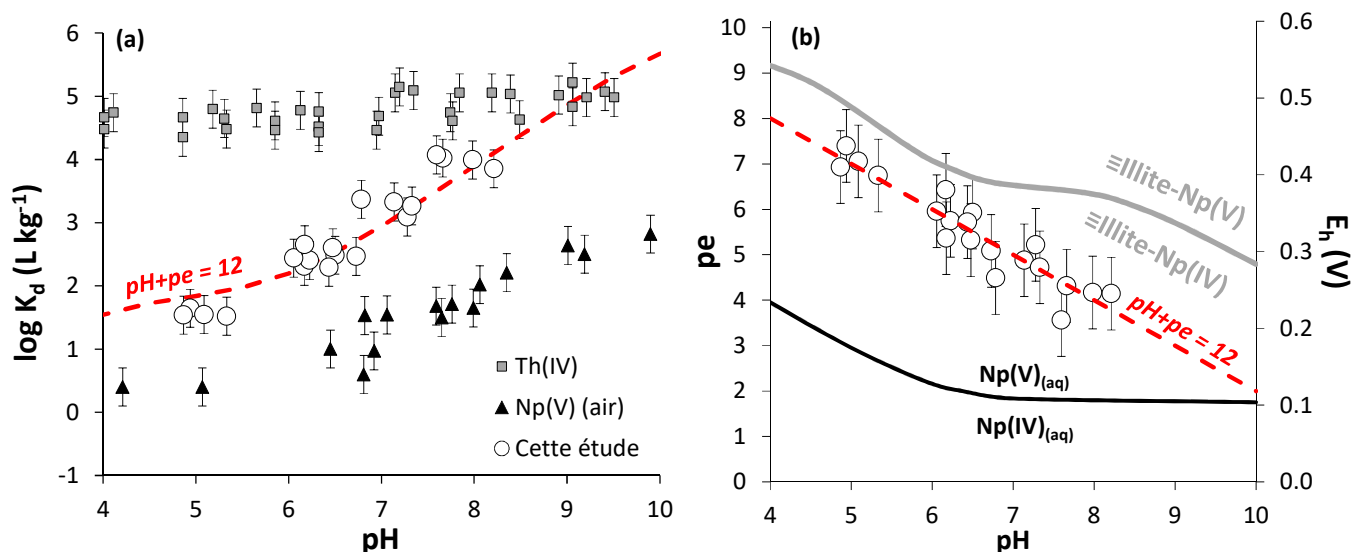


Figure 18. (a) Comparaison de l'adsorption ($\log K_d$) du Th(IV) et du Np(V) dans des conditions oxydantes (Bradbury et Baeyens, 2009) en fonction du pH et sous atmosphère d'argon (cette étude ; $[NaCl] = 0.1 M$, $[Np]_{tot} = 10^{-7} M$, $2 g L^{-1}$ d'illite). Le trait pointillé est une simulation de l'adsorption du Np sur l'illite pour des conditions redox constantes ($pH+pe = 12$). (b) Superposition du diagramme de prédominance pH/pe (la correspondance $pe-E_h$ est donnée via l'axe des y secondaire) du Np en solution (noir) et à la surface de l'illite (gris).

3.1. Adsorption et spéciation redox du Pu à la surface de l'illite : le couple An(IV)/An(III)

(Banik *et al.*, 2016a) : Les résultats expérimentaux de Banik *et al.* (2007) impliquent principalement (sauf à pH très acide) le couple Pu(V)/Pu(IV) que l'on rencontre dans des conditions oxydantes, alors que les conditions réductrices rencontrées au sein de couches argileuses dans le sous-sol devraient faire intervenir le couple Pu(III)/Pu(IV). L'étude précédente porte également sur le couple +V/+IV du Np. L'adsorption et la spéciation redox du Pu à la surface de l'illite a alors été étudiée sous atmosphère d'argon ($O_2 < 1 ppm$) dans 0.1 M de NaCl. Introduit sous le degré d'oxydation +IV, le Pu est partiellement réduit en Pu(III) pour $pH < 6$ et reste sous forme de Pu(IV) pour $pH > 6$, d'après une analyse de sa spéciation redox en solution par extraction liquide-liquide. Ceci est en accord avec les résultats présentés sur la Figure 19a, qui montre le diagramme de prédominance pH-pe du Pu en solution (en noir), ainsi que valeurs de pe mesurées dans cette étude. En utilisant l'Eu(III) et le Np(IV) (Marsac *et al.*, 2015b) respectivement comme analogues du Pu(III) et du Pu(IV) et en appliquant la même approche que pour la kaolinite (Marsac *et al.*, 2015a) mais cette fois en utilisant le modèle 2SPNE SC/CE (2 Sites

Protolysis Non-Electrostatic Surface Complexation and Cation Exchange ; Bradbury et Baeyens, 2009), l'adsorption totale du Pu sur l'illite peut être prédite en fonction du pH et du pe lorsque le Pu(III) et le Pu(IV) coexistent. En effet, à $\text{pH} < 6$, l'adsorption du Pu est intermédiaire à celle du Pu(III) et du Pu(IV) (Figure 19b). Ceci s'explique par le fait que le Pu(IV) prédomine à la surface de l'illite (en se référant à la courbe rouge sur la Figure 19a) tandis que du Pu(III) peut être présent en solution (courbe noir). Une simulation pour $\text{pH}+\text{pe} = 11.8 \pm 1.0$ (correspondant aux conditions redox expérimental ; Figure 19a) prédit le comportement d'adsorption intermédiaire du Pu (Figure 19b).

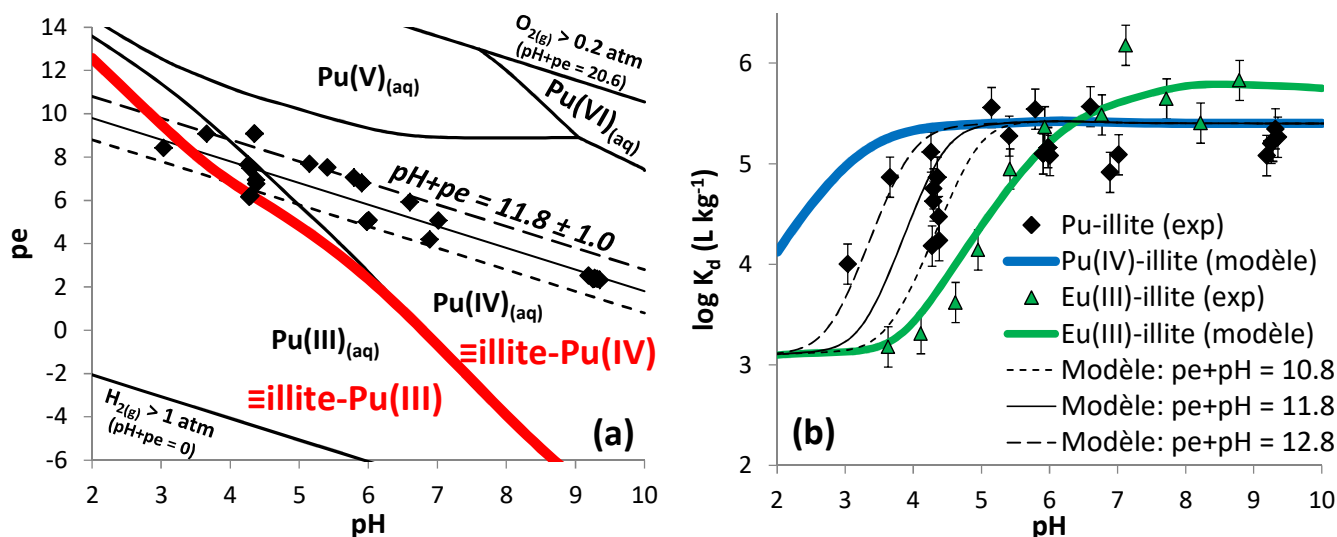


Figure 19. (a) Diagrammes de prédominance pH/pe du Pu en solution (noir) et à la surface de l'illite (rouge, seule la transition Pu(IV)/Pu(III) est montrée). (b) Adsorption expérimentale et calculée du Pu (tous degrés d'oxydation confondus ; en noir) et de l'Eu(III) (en vert) sur l'illite en fonction du pH. L'adsorption calculée du Pu(IV) est également montrée (en bleu).

3.1. Adsorption de l'euprium(III) et du curium(III) sur les argiles pour des forces ioniques élevées

(Schnurr et al., 2015) ; (Schnurr et al., soumis à *Geochim. Cosmochim. Acta*)

Une partie de la thèse d'Andreas Schnurr (Université de Karlsruhe) s'est portée sur l'adsorption de l'Eu(III), analogue du Cm(III) ou de l'Am(III) (deux autres actinides, stables principalement sous le degré d'oxydation +III dans l'environnement), sur une illite et une smectite purifiées en fonction de la molalité du proton ($-\log [\text{H}^+]$) et de la concentration en NaCl ($0.1\text{-}4 \text{ mol kg}^{-1}$). La spéciation de surface du Cm(III) a été étudiée par TRLFS (Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy). Lorsque l'adsorption de l'Eu/Cm(III) sur l'illite ou la smectite est contrôlée par un mécanisme de complexation de surface (quand l'échange d'ions est négligeable), elle est indépendante des phénomènes électrostatiques généralement rencontrés à l'interface solide-liquide. Ce comportement est, ici, vérifié dans des conditions extrêmes puisque, ni l'adsorption de l'Eu(III), ni la spéciation de surface du Cm(III) n'évoluent pour $0.1 < [\text{NaCl}] < 4 \text{ mol kg}^{-1}$, lorsque le pH est supérieur à 6 pour les deux argiles étudiées (Figure 20; Eu-illite). Il est possible de prédire l'adsorption de Eu(III) sur les argiles avec le modèle 2SPNE SC/CE en appliquant un correctif approprié sur les coefficients d'activité en solution au moyen de la théorie SIT (Ciavatta, 1980) ou l'équation de Pitzer (Pitzer, 1991). Une récente étude (Schnurr et al., soumis à *Geochim. Cosmochim.*

Acta) montre qu'il est également possible de prédire l'effet de différents sels de fond ($0.06 < [\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}] < 4 \text{ mol kg}^{-1}$) sur l'adsorption de l'Eu/Cm(III) sur l'illite et la smectite.

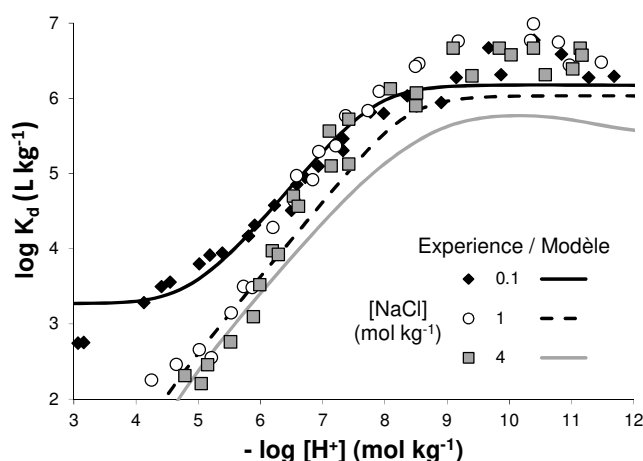


Figure 20. Adsorption expérimentale et calculée de l'Eu(III) sur l'illite en fonction du pH corrigé ($-\log [\text{H}^+]$).

3.2. Adsorption et spéciation redox du Np et du Pu à la surface de l'illite pour des forces ioniques élevées

(Marsac et al., 2017b; Banik et al., 2017) : Deux études ont été dédiées à l'adsorption et la spéciation redox (1) du Np et (2) du Pu à la surface de l'illite pour des forces ioniques élevées ($0.1 < [\text{NaCl}] < 3.2 \text{ mol kg}^{-1}$) sous atmosphère d'argon ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$). Comme observé dans les études limitées à $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ M}$, quelle que soit la force ionique, une réduction partielle (1) du Np(V) en Np(IV) pour $3 < \text{pH} < 10$, et (2) du Pu(IV) en Pu(III) pour $\text{pH} < 6$ a été observée. L'adsorption du Np(V) ou du Pu(III) sur l'illite n'est affectée par la force ionique que pour $\text{pH} < 6$. En revanche l'adsorption du Np(IV) et du Pu(IV) est indépendante de la force ionique. En prenant en compte l'effet de la force ionique sur l'adsorption de chacun des degrés d'oxydation du Np et du Pu, ainsi que les valeurs expérimentales du pH et du pe, le modèle 2SPNE SC/CE permet de prédire l'adsorption totale du Np et du Pu. La Figure 21 montre en effet la correspondance (ligne 1:1 ; trait plein) entre $\log K_d$ expérimentaux et calculés pour l'ensemble des conditions étudiées en présence d'illite (donc pour le Np et le Pu, $3 < \text{pH} < 10$ et $0.1 < [\text{NaCl}] < 3.2 \text{ m}$). L'écart entre $\log K_d$ expérimental et calculé excède rarement 1 unité (montré par des lignes discontinues). Une analyse de sensibilité du modèle montre que cet écart peut simplement s'expliquer par une incertitude de 1 unité pe (60 mV sur une échelle d' E_h), équivalente à l'incertitude expérimentale. En effet, comme pour les études précédentes, les simulations de l'adsorption du Np/Pu sur l'illite sont extrêmement sensibles à la valeur de l' E_h . Ainsi, ces travaux démontrent qu'il est possible de prédire l'adsorption des actinides sur les argiles en fonction du pH, de l' E_h et de la force ionique. Si cette approche de modélisation est démontré applicable pour les transitions redox entre les An(III/IV/V), il est très probable que ce soit aussi le cas pour les An(VI).

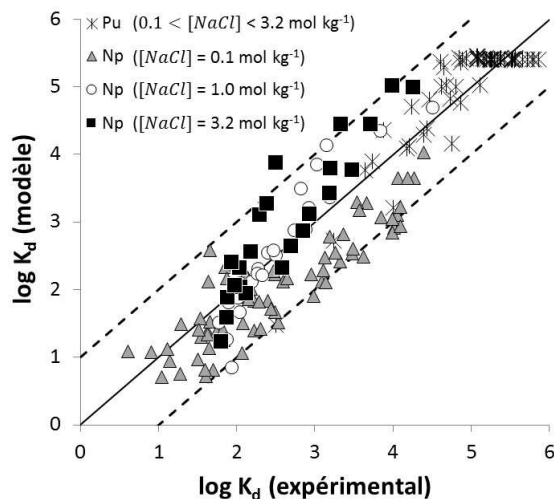


Figure 21. Coefficient de distribution ($\log K_d$) calculé en fonction du $\log K_d$ expérimental pour le Np et le Pu en contact avec l'illite pour $0.1 < [NaCl] < 3.2 \text{ mol kg}^{-1}$ et $3 < \text{pH} < 10$. La droite 1:1 (trait plein) montrant l'accord entre modèle et expérience est associée à une incertitude de ± 1 sur le $\log K_d$ calculé (traits pointillés).

3.3. Conclusions

Mes travaux de post-doctorat au KIT-INE ont permis la levée d'importants verrous et apporté de précieux outils de prédiction de la spéciation des actinides. Les travaux sur la spéciation redox des actinides à la surface des argiles ont d'importantes conséquences sur la mobilité de ces deux actinides dans l'environnement puisque cette dernière est fortement dépendante de leur spéciation redox. L'importance de l'état d'oxydation +III du Pu dans des conditions réductrices (comme rencontrées sur les sites de stockage souterrains) est confirmée. Dans des conditions plus oxydantes, le Pu(IV) est fortement stabilisé à la surface des argiles. Dans l'environnement, cela pourrait, soit accroître la mobilité du Pu, notamment dans les milieux advectifs propices à la mise en suspension des colloïdes, soit diminuer sa mobilité, comme dans des couches géologiques argileuses compactes où les colloïdes d'argiles sont peu mobiles. Il en est de même pour le Np, mais pour une gamme de conditions redox plus étroite que le Pu (par exemple pour $E_h < 0.4 \text{ V}$ à $\text{pH} = 7$). Ces travaux démontrent que la mesure du potentiel redox est nécessaire pour prédire la spéciation des actinides(III/IV/V) et leur adsorption sur les argiles. Cette approche thermodynamique de la spéciation redox des actinides est particulièrement pertinente, notamment dans un contexte de stockage définitif des déchets radioactifs.

Les travaux dédiés aux conditions hypersalines montrent que les modèles actuels d'adsorption sur les argiles et de complexation par la matière organique, développés pour $[NaCl] < 0.1 \text{ M}$, peuvent être utilisés pour prédire la mobilité des actinides dans milieux souterrains hypersalins, à condition que les coefficients d'activité en solution soient calculés de manière appropriée (exemple : avec SIT). En fait, la concentration en NaCl, lorsqu'elle est supérieure à 0.1 M, affecte peu l'adsorption des actinides pour des pH proches du neutre, comme rencontré dans certaines couches argileuses souterraines envisagées pour le stockage des déchets radioactifs.

4. Interactions entre contaminants organiques émergents et (oxyhydr)oxydes de fer

4.1. Introduction

De nombreux contaminants organiques sont retrouvés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les sols et les sédiments, tels que des composés pharmaceutiques, des pesticides et d'autres composés organiques d'origine anthropiques (Kolpin et al., 2002; Lapworth et al., 2012; Gothwal et Shashidhar, 2015). Ces substances appelées «contaminants émergents» sont très préoccupantes en raison de la menace qu'elles représentent pour la vie aquatique et la santé humaine. Elles peuvent être libérées dans l'environnement de différentes manières, notamment via l'élevage (traitement médicamenteux des animaux), l'agriculture (épandage), les activités industrielles et le rejet des eaux usées. De très nombreuses études ont détecté leur présence dans l'environnement, par exemple dans des nappes phréatiques exploitées pour l'approvisionnement en eau potable aux États-Unis (Fram et Belitz, 2011). Bien que l'élimination des contaminants émergents à partir de matrices contaminées ait été largement étudiée au cours des 20 dernières années, les processus physico-chimiques susceptibles de contrôler le comportement de ces composés (notamment le transport et leur transformation) dans les milieux aquatiques sont moins bien connus (Das et al., 2004; Tanis et al., 2008; Rusch et al., 2010; Paul et al., 2014; Usman et al., 2014; Martin et al., 2015). Tout comme pour les métaux et les métalloïdes, les interactions entre les contaminants organiques et les surfaces minérales contrôlent leur devenir dans l'environnement. Il est donc urgent de déterminer les interactions entre ces contaminants et des surfaces environnementales qui peuvent affecter leur comportement dans les milieux naturels et de développer des modèles prédictifs de ce comportement.

4.1.1. Mécanismes régissant les interactions entre contaminants organiques émergents et minéraux

Les composés organiques hydrophobes interagissent faiblement avec les minéraux (Keiluweit et Kleber, 2009). En revanche, les molécules présentant des groupements acido-basiques (qu'il est possible de qualifier de ligands) sont capables, sous leur forme anionique, de former des complexes à la surface des minéraux, tout comme elles sont capables de former des complexes avec des métaux dissous. Leur adsorption est favorisée à lorsque la surface est chargée positivement (à pH généralement acide) et diminue lorsque le pH augmente. Les techniques spectroscopiques vibrationnelles comme les techniques infrarouges (IR) ont permis de mieux comprendre les mécanismes régissant les interactions entre ligands organiques et les surfaces minérales. Différents mécanismes, sont illustrés dans le cas de l'acétate (CH_3COO^- ; Figure 22, adaptation de la Figure 2 dans Norén et Persson, 2007). Le groupement $-\text{COO}^-$ peut directement se coordiner à un métal (ou deux métaux; Figure 22a), formant un complexe de sphère interne (ou MB pour «metal-bonded») à la surface du minéral, ce qui a un effet prononcé sur les fréquences de vibration des liaisons C-O. Il peut interagir avec la surface via des liaisons hydrogènes (complexe HB pour «hydrogen-bonded») avec les sites de surface protonés (Figure 22b). Cette structure étant moins contrainte, un élargissement des bandes d'absorption correspondantes aux vibrations C-O est

observé dans l'eau. En réalisant la même expérience avec le D₂O comme solvant (au lieu de H₂O), cette large bande disparaît car la formation de liaisons deutérium, plus lourd que l'hydrogène, n'a pas le même effet sur les fréquences de vibration des liaisons C-O. Le complexe HB peut être qualifié de complexe de sphère externe (ou OS pour « outersphere ») puisque le ligand n'interagit pas directement avec le métal à la surface. Cependant, il ne sera pas appelé OS ici. En effet, la Figure 22c montre un troisième type de complexe purement de sphère externe (appelé ici OS). Le ligand garde sa première sphère d'hydratation si bien que le spectre IR de l'ion adsorbé est identique à celui de l'ion dissous. Le ligand est alors adsorbé via des attractions purement électrostatiques.

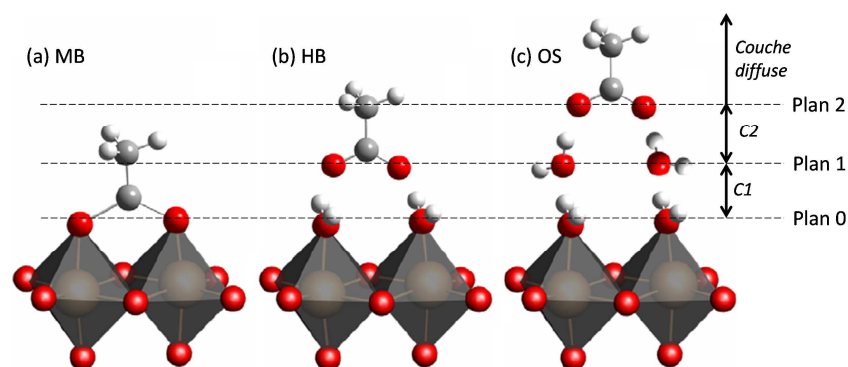


Figure 22. Structure des complexes de l'acétate à la surface d'un (hydr)oxyde métallique. (a) MB pour « metal-bonded », (b) HB pour « hydrogen-bonded », (c) OS pour « outersphere » (Norén et Persson, 2007). La structure de l'interface d'après le modèle triple plan est également présentée (voir aussi la Figure 24).

4.1.2. Le modèle MUSIC

Le modèle MUSIC (pour « Multi Site Complexation ») permet de décrire de manière mécanistique les processus à l'interface minéral/solution (Hiemstra et al., 1996; Hiemstra et van Riemsdijk, 2006b). Il se base sur la théorie de la liaison de valence (Pauling, 1929). Dans un (hydr)oxyde métallique (exemple la goethite, α -FeOOH), l'ion O^{2-} a une coordinance de 4. L'ion Fe^{3+} a une coordinance de 6 et partage donc +0.5 charge avec chacun de ses 6 O voisins. A la surface, O^{2-} peut être simplement ($\equiv FeO^{-1.5}$; $\equiv FeOH^{-0.5}$; $\equiv FeOH_2^{+0.5}$), doublement ($\equiv Fe_2O^{-}$; $\equiv Fe_2OH^0$) ou triplement ($\equiv Fe_3O^{-0.5}$; $\equiv Fe_3OH^{+0.5}$) coordonné à un ou des ions Fe^{3+} . La Figure 23 (correspondant à la figure 1 dans Boily, 2012) montre que la surface de la goethite est représentée par les plans (021), (110), (010) et (100) (notation $Pbnm$). Le dernier plan n'est en fait observé que pour des goethites de taille micrométriques. En se référant à la structure cristallographique de l'oxyhydroxyde, et en identifiant les plans hkl prépondérants à sa surface, il est possible de calculer la densité de chacun de ces sites de surface. La détermination des distances Fe-O de surface permet également de prédire les constantes d'acidité des différents sites de surface. Il est toutefois possible de simplifier le modèle MUSIC. L'approximation est faite que seuls les sites simplement coordonnés forment des complexes de surface avec les contaminants, les autres sites intervenant uniquement dans le développement de la charge électrique de surface. Globalement, pour $2 < pH < 10$, les sites $\equiv FeOH^{-0.5}$ ou $\equiv FeOH_2^{+0.5}$; $\equiv Fe_2OH^0$; $\equiv Fe_3O^{-0.5}$ ou $\equiv Fe_3OH^{+0.5}$ prédominent. Les sites neutres $\equiv Fe_2OH^0$ peuvent donc être négligés. Finalement, l'approximation 1-pK peut-être adoptée (Boily et al., 2001), c'est-à-dire que les pK_a des oxygènes simplement et triplement

coordinés sont considérés égaux à la valeur de pH à laquelle la charge de surface est nulle (appelé point de charge nul), une valeur facilement obtenue expérimentalement.

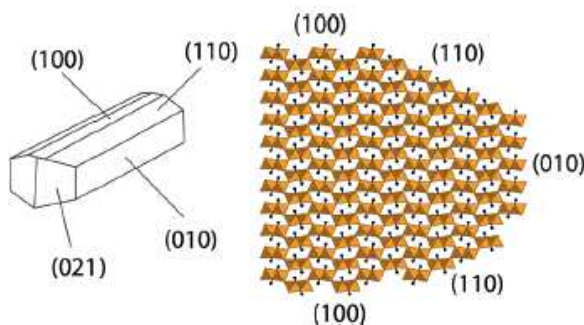


Figure 23. Illustration des plans hkl prépondérants à la surface de la goethite (Boily, 2012).

Le potentiel électrostatique (Ψ) induit par la charge de surface varie progressivement à l'interface solide/solution. Puisque les ligands peuvent se positionner à des distances différentes de la surface (Figure 22), les complexes MB, HB et OS ne subissent pas les mêmes effets électrostatiques. Le profil de potentiel électrostatique doit donc être décrit de manière détaillée. Pour cela, MUSIC fait intervenir un modèle électrostatique triple plan (TPM pour « triple plane model ») (Hiemstra et van Riemsdijk, 2006b). Les ions peuvent s'accumuler directement à la surface (plan 0), sur un plan 1, une position intermédiaire entre le plan 0 et le plan 2 qui, lui, est à la limite de la couche diffuse, et dans la couche diffuse. L'interface solide/solution est alors conceptualisée comme la combinaison de deux condensateurs en série, de capacités C_1 et C_2 , et d'une couche diffuse. Le profil de potentiel (Ψ) en fonction de la distance par rapport à la surface (x) est présenté sur la Figure 24. La structure de l'interface est également montrée sur la Figure 22. Les complexes MB, HB et OS sont placés, respectivement sur les plans 0, 1 et 2 (Figure 22), leur adsorption étant donc affectés par une valeur de potentiel électrostatique Ψ_0 , Ψ_1 et Ψ_2 (Figure 24). L'adsorption des électrolytes de fond (exemple : Na^+ , Cl^-) est également prise en compte. Selon les auteurs, ils sont placés soit au plan 1 soit au plan 2. Finalement, la version CD-MUSIC (CD pour « charge distribution ») fait intervenir un terme qui permet de distribuer la charge d'un ion entre deux plans ($0 \leq \text{CD} \leq 1$). Cependant, l'introduction d'un paramètre ajustable additionnel (CD) pour les ligands est discutable puisqu'une valeur proche de 1 est souvent déterminée (Paul et al., 2012; Paul et al., 2014; Gu et al., 2015).

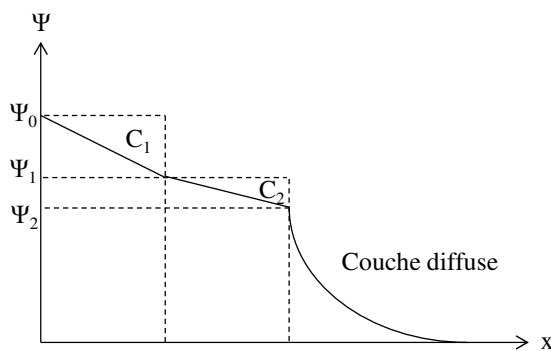


Figure 24. Profil de potentiel électrostatique (Ψ) en fonction de la distance par rapport à la surface du minéral (x) selon le modèle triple plan.

4.2. Adsorption de l'acide oxolinique sur la goethite et l'akaganéite

(Marsac *et al.*, 2016) : Des teneurs élevées en acide oxolinique (OA) sont retrouvées dans les sédiments marins en raison de son utilisation comme antibiotique en aquaculture. L'adsorption de l'acide oxolinique sur différents types de sédiments marins a été étudiée (Pouliquen et Le Bris, 1996). L'OA n'est transformé dans les sédiments, ni par des processus abiotiques, ni par des processus biotiques, mais il est adsorbé sur des surfaces minérales réactives. Parmi ces surfaces réactives, les oxyhydroxydes de Fe(III) comme la goethite (α -FeOOH) et l'akaganéite (β -FeOOH) sont omniprésents dans les milieux marins (Burns et Burns, 1981; Font et Abrajevitch, 2014). Dans une première étude (Marsac *et al.*, 2016), afin de mieux prédire le devenir de l'OA dans les sédiments marins, son adsorption sur ces deux oxyhydroxydes de Fe(III) a été étudiée en fonction du pH, de la concentration en NaCl (entre 10 et 1000 mM) et de la concentration en OA (entre 1 et 100 μ M). La structure des complexes de surface formés a été déterminée par spectroscopie infrarouge (IR) et un modèle de type MUSIC capable de prédire l'adsorption de l'OA sur ces oxyhydroxydes a été développé.

L'adsorption de l'OA sur les deux oxyhydroxydes est indépendante de la force ionique (Figure 25a), ce qui est dû, d'après la spectroscopie IR, à la complexation de l'OA directement sur des atomes de Fe de surface (MB, pour des pH acides, Figure 25b) et à la formation de liaisons hydrogènes fortes (Johnson *et al.*, 2004) avec les groupements $-OH$ de surface (HB, pH neutres à basiques, Figure 25b). Ces complexes de surface font intervenir un oxygène du carboxylate ainsi que l'oxygène du groupement carbonyle, en β du carboxylate (Figure 25b). Bien que généralement moins abondante dans les sédiments marins que la goethite, l'akaganéite a un point de charge nulle supérieur à celui de la goethite (9.6-10 contre 9.1-9.4) (Kozin et Boily, 2013), qui favorise la complexation de surface de l'OA sur les faces dominantes de l'akaganéite (faces (100) et (001)). De plus, en bout de particule, l'akaganéite possède des molécules d'eau géminales (des sites $\equiv Fe(OH_2)_2^+$ sur les faces (010)) facilement substituables par l'OA et, donc, des sites forts d'adsorption supplémentaires par rapport à la goethite (Figure 25b). Ainsi, les oxyhydroxydes de Fe(III) pourraient être des adsorbants majeurs pour l'OA en particulier en contexte marin (pH~8, $I = 0.7$ M).

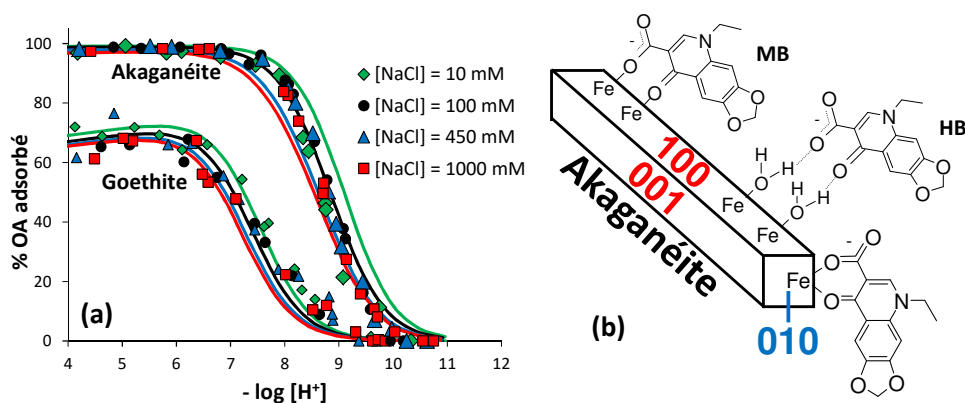


Figure 25. (a) Adsorption expérimentale et calculée de l'acide oxolinique (OA) sur la goethite et l'akaganéite en fonction du pH corrigé ($-\log [H^+]$) et de la concentration en NaCl. Conditions expérimentales : $50 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ de goethite ou d'akaganéite, $[OA]_{\text{tot}} = 10 \mu\text{M}$. (b) Complexes de surface proposés pour l'OA sur les faces (100)/(001) (MB : « metal-bonded » ; HB : « hydrogen-bonded ») et (010) de l'akaganéite (β -FeOOH).

4.3. Co-adsorption des acides nalidixique et niflumique sur la goethite

(Xu et al., 2017a; Xu et al., 2017b) : La contamination des sols et des milieux aquatiques par les produits pharmaceutiques peut être multiple (Kolpin et al., 2002; Lapworth et al., 2012). Pourtant, peu d'études ont été consacrées aux effets de compétition et/ou de coopération entre les contaminants organiques émergents (Conkle et al., 2010). Ainsi, la (co)adsorption de l'acide nalidixique (NA), un antibiotique de type quinolone (chimiquement très proche de l'OA) et de l'acide niflumique (NFA), un anti-inflammatoire non-stéroïdien, sur la goethite a été étudiée. La Figure 26a présente les isothermes d'adsorption de NA et NFA, étudiés seuls ou simultanément (avec $[NA] = [NFA]$), sur la goethite (0.5 g L^{-1}) à $\text{pH} = 6$ et $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$. L'adsorption du NA est plus forte que le NFA (Figure 26a), en raison de la présence d'un groupement $\text{C}=\text{O}$ en β du groupement carboxylique du NA, qui entre en jeu dans le complexe de surface NA-goethite (comme observé pour l'OA). En revanche, lorsque les deux molécules sont en contact avec la goethite (avec $[NA] = [NFA]$), une adsorption plus importante des deux molécules est observée, et donc un effet coopératif (Figure 26a).

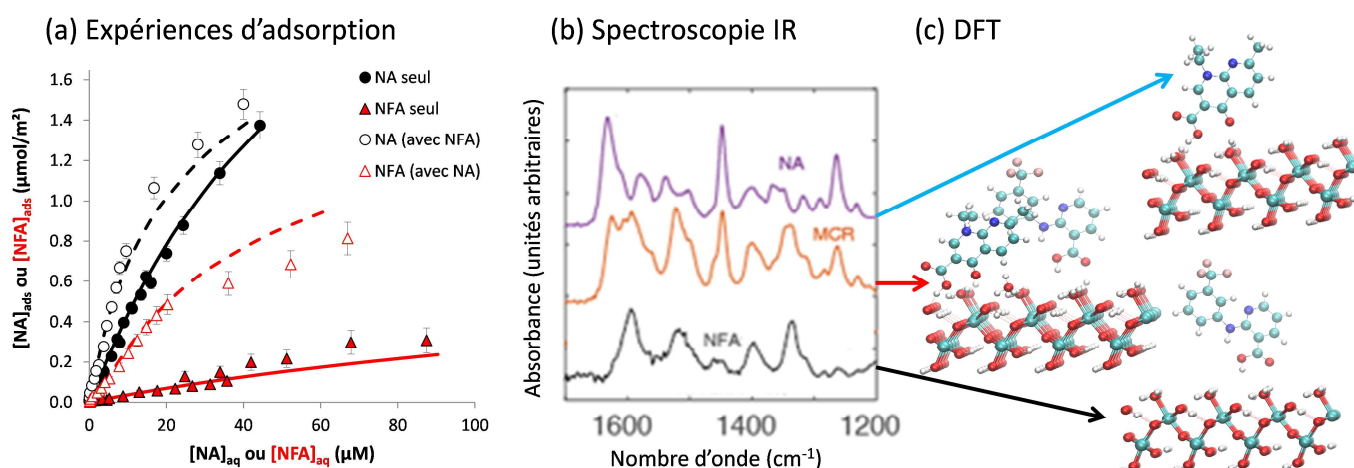


Figure 26. (a) Isothermes d'adsorption des acides nalidixiques (NA) et niflumique (NFA), étudiés seuls ou simultanément (avec $[NA] = [NFA]$), sur la goethite (0.5 g L^{-1}) à $\text{pH} = 6$ et $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$. Les lignes sont les résultats du modèle. (b) Spectres IR des complexes de surface du NA, du NFA et du dimère NA-NFA (déterminé par traitement statistique MCR). (c) Structure de ces trois complexes de surface étudiés par calculs de chimie quantique (DFT).

Une première étude a été dédiée à la mise en évidence d'un complexe inconnu entre NA et NFA à la surface de la goethite. L'analyse par spectroscopie IR des complexes de surface de NA, NFA et NA+NFA suivi d'un traitement statistique (MCR, pour « Multivariate Curve Resolution analysis ») a mis en évidence la formation d'un dimère NA-NFA à la surface de la goethite (noté « MCR » sur la Figure 26b). Des calculs de chimie quantique (DFT, pour « Density Functional Theory ») montrent que ce phénomène est dû à la formation d'un complexe NFA-NA favorisé à la surface (-0.5 eV par rapport au complexe en solution), principalement formé via des liaisons de van der Waals. La structure des complexes de surface de NA, NFA et du dimère NA-NFA utilisés pour les calculs DFT sont montrés sur la Figure 26c. Cette étude démontre que des contaminants organiques émergents ne sont pas nécessairement en compétition pour les sites de surface des minéraux mais que des effets coopératifs prononcés peuvent être observés. De plus, des résultats préliminaires montrent que l'adsorption

coopérative entre NA et NFA est non seulement observée sur une large gamme de pH pour la goethite, mais aussi pour différents oxydes de Fe (hématite, magnétite), hydroxyde d'Al (gibbsite), des argiles (kaolinite, montmorillonite) ou des oxydes de Ti ou de Mn. Ce phénomène de coopération sur la goethite est également observé en présence d'acides humiques, même si de fortes teneurs en HA diminuent l'adsorption de NA et de NFA.

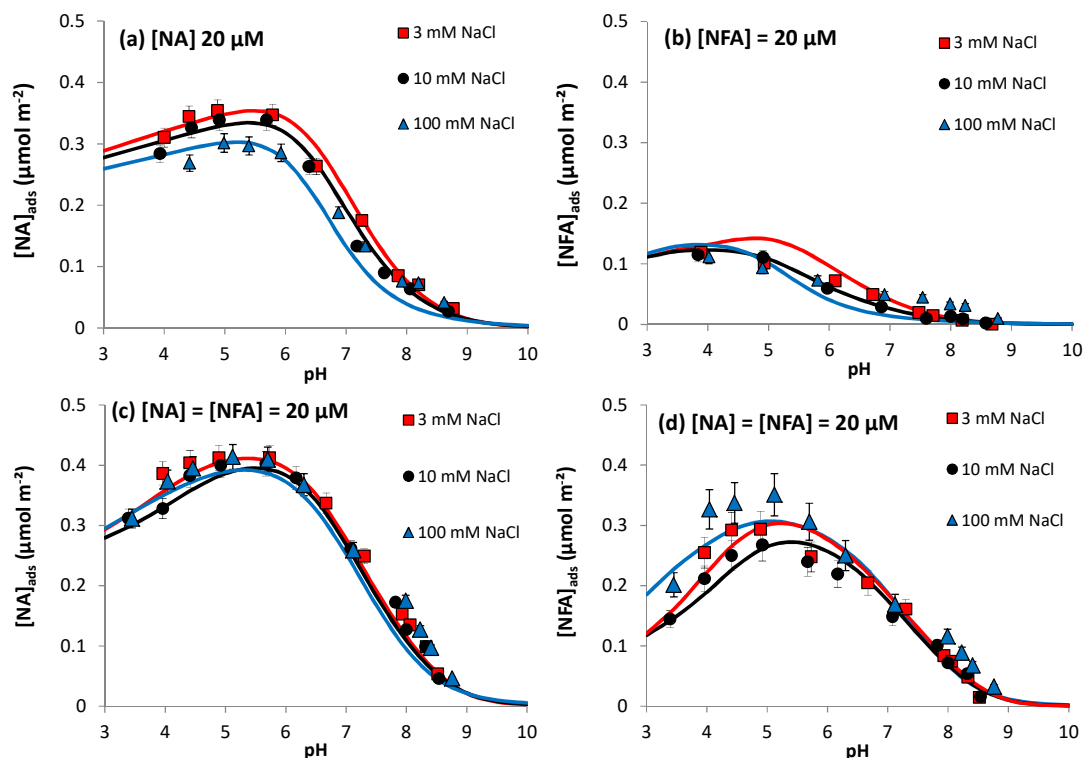


Figure 27. Adsorption de (a) NA et de (b) NFA seuls ($[NA]$ ou $[NFA] = 20 \mu\text{M}$) sur la goethite (0.5 g L^{-1}) en fonction du pH et de $[NaCl]$. Adsorption de (c) NA et de (d) NFA en présence des deux molécules ($[NA] = [NFA] = 20 \mu\text{M}$) dans les mêmes conditions que précédemment. Les lignes sont les résultats du modèle (de la même couleur que les symboles).

Pour prédire l'adsorption de molécules organiques dans des solutions à plusieurs composants, des modèles impliquant des équations empiriques d'isotherme d'adsorption sont généralement utilisés. Cependant, ces modèles macroscopiques ont un domaine d'applicabilité extrêmement limité (site-spécifique) et ne peuvent pas prédire avec précision le comportement des antibiotiques à l'interface minéral/eau sur une large gamme de conditions physico-chimiques (Limousin et al., 2007; Liu, 2015). Dans une seconde étude, un modèle mécanistique intégrant les informations précédemment obtenues à l'échelle moléculaire et capable de prédire la co-adsorption de NA et NFA sur la goethite a été développé. De nouvelles expériences d'adsorption de NA et NFA sur la goethite ont été réalisées afin de couvrir une large gamme de pH (4-11), de force ionique ($3 < [NaCl] < 100 \text{ mM}$) (Figure 27) et de taux de recouvrement de la surface de la goethite ($0.2 < [NA]$ et/ou $[NFA] < 100 \mu\text{M}$; pour 0.5 g L^{-1} de goethite; Figure 26a). L'adsorption de NA et de NFA (étudiés séparément) est prédite en faisant intervenir des complexes MB, HB, et OS (Figure 26a et Figure 27a,b). En prenant en compte la formation de complexes de surface NA-NFA, il est possible de prédire l'adsorption coopérative des deux composés. Dans ce modèle, le NA forme des complexes MB, HB et OS, tandis que le NFA s'adsorbe sur le NA à la surface en se plaçant au plan 2 (équivalent à un complexe OS pour le NFA) (Figure 26a et Figure 27c,d). Ces

découvertes ont de fortes implications dans l'évaluation et la prédiction du devenir des contaminants dans les milieux naturels, où de multiples contaminants sont présents, en invoquant une forme non traditionnelle d'interaction ligand-ligand dans ce type d'étude.

4.4. Rôle de la stœchiométrie de la magnétite sur l'adsorption de contaminants émergents

(Cheng et al., *Soumis à Environ. Sci. Technol.*) : La magnétite est principalement étudiée comme réducteur mais rarement comme phase adsorbante pour les contaminants organiques. Pourtant, si sa stœchiométrie (donc le rapport Fe(II)/Fe(III) dans la structure cristalline de la magnétite) joue un rôle prépondérant sur sa capacité à réduire les contaminants (Gorski et Scherer, 2009; Gorski et al., 2010; Latta et al., 2012; Huber et al., 2012), cela devrait aussi théoriquement affecter les proportions de sites de surface $\equiv\text{Fe(II)-OH}/\equiv\text{Fe(III)-OH}$ et, donc, sa capacité adsorbante pour les contaminants. Cette hypothèse a été testée en réalisant des expériences d'adsorption de NA sur des magnétites de stœchiométrie égale à 0.5, 0.44, 0.40, 0.33 et 0.24 (notées M0.5 ; M0.44 ; M0.40 ; M0.33 et M0.24, respectivement) en fonction du pH ([NaCl] = 10 mM) (Figure 28a). L'adsorption du NA varie très peu entre M0.24, M0.33 et M0.40. En revanche, l'adsorption augmente de manière drastique avec la stœchiométrie de la magnétite pour $\text{Fe(II)/Fe(III)} > 0.40$. L'approche composite généralisée (Tertre et al., 2008) a été utilisée pour modéliser l'adsorption du NA sur ces magnétites, en considérant la même densité de surface pour un site générique sur toutes les magnétites. La constante de complexation de surface du NA sur ce site générique ($\log^S K$) ainsi déterminée est tracée en fonction la stœchiométrie de la magnétite sur la Figure 28b. La valeur de $\log^S K$, constante pour $\text{Fe(II)/Fe(III)} < 0.40$, augmente de 4 unités entre $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 0.40$ et $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 0.50$. Cela démontre une plus forte réactivité des sites de surface $\equiv\text{Fe(II)-OH}$ que des sites $\equiv\text{Fe(III)-OH}$.

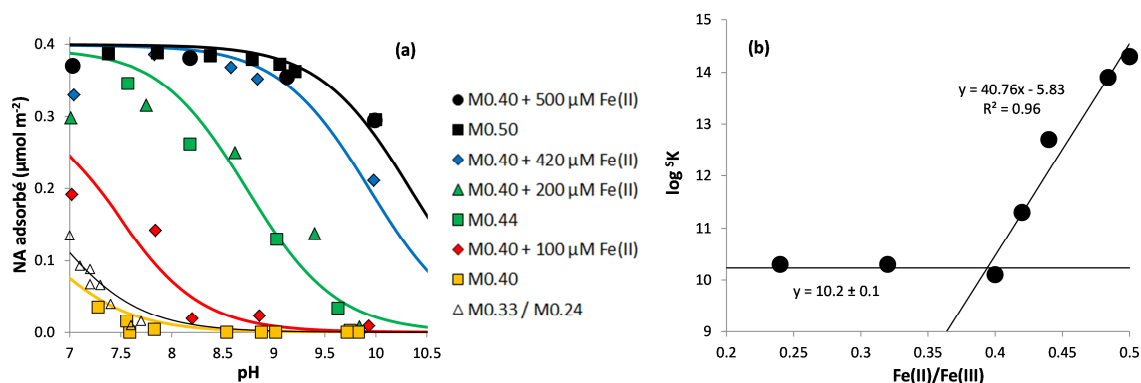


Figure 28. (a) Adsorption de l'acide nalidixique (NA) sur des magnétites (« M ») de différente stœchiométrie (Fe(II)/Fe(III) = 0.24, 0.33, 0.4, 0.44 et 0.50) ainsi que sur la magnétite 0.40 avec ajout de Fe(II) dissous. (b) Constante de complexation ($\log^S K$) de surface du NA sur la magnétite en utilisant l'approche composite généralisée (Tertre et al., 2008), en fonction de la stœchiométrie de la magnétite.

De précédentes études montrent également que des magnétites non-stœchiométriques peuvent (re)devenir stœchiométriques (ou « se (re)charger ») par ajout de Fe(II) dissous, (r)établissant ainsi leur réactivité redox vis-à-vis de contaminants (Gorski et Scherer, 2009). Ce phénomène a également été vérifié du point de vue de l'adsorption du NA. En effet, l'adsorption du NA augmente avec la quantité de

Fe(II) ajouté dans une suspension contenant M0.40 (Figure 28a). Pour un même rapport Fe(II)/Fe(III) total (en tenant compte du Fe(II) ajouté), l'adsorption du NA (et la valeur de $\log^S K$) sur M0.40+Fe(II) est identique à son adsorption sur M0.44/M0.50 (Figure 28a,b). Des effets comparables ont été observés sur l'adsorption de la fluméquine (un autre antibiotique, de type fluoroquinolone), de l'acide salicylique, des silicates et des HA, ce qui permet de généraliser ces résultats à de nombreux ligands présents dans l'environnement. De plus, bien que les HA et les silicates soient compétiteur du NA pour les sites d'adsorption à la surface de magnétites, un effet prononcé du rapport Fe(II)/Fe(III) sur l'adsorption de NA sur ces magnétites est toujours observé en présence de HA (10 mg L^{-1}) ou de silicates ($100 \mu\text{M}$). Ces derniers résultats suggèrent que l'adsorption du NA sur des magnétites dans des conditions naturelles pourrait également être influencée par le rapport Fe(II)/Fe(III) des magnétites.

Puisque des magnétites de stœchiométries différentes peuvent exister dans les milieux naturels en fonction des conditions redox locales, en particulier dans les environnements souterrains riches en Fe, les sols temporairement inondés ou soumis à des alternances de niveau de nappe (exemple : zones humides) (Haggstrom et al., 1978; White et al., 1994; Vandenberghe et al., 1998; Gorski et al., 2010), il est nécessaire de développer de nouveaux modèles capables de prendre en compte ces effets afin (1) de pouvoir prédire le devenir des contaminants organiques dans les environnements souterrains riches en Fe et (2) d'améliorer ou de développer de nouveaux procédés de décontamination à base de magnétite.

4.5. Réduction de composés nitroaromatiques par la magnétite et les titanomagnétites

(Marsac et al., 2017c) : Le rapport Fe(II)/Fe(III) de la magnétite peut être contrôlé via la substitution de Fe(III) par Ti(IV), formant alors de la titanomagnetite ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$), et peut même dépasser 0.5 ; le rapport Fe(II)/Fe(III) pour la magnétite stœchiométrique (Pearce et al., 2012). La titanomagnétite est alors présentée comme puissant réducteur pour des contaminants dans l'environnement ou pour l'ingénierie chimique (Liu et al., 2012; Pearce et al., 2012; Latta et al., 2013; Liu et al., 2013). Cependant, dans la littérature, les expériences mettent en jeu la même quantité de solide, si bien que les propriétés réductrices des titanomagnétites et des magnétites n'ont jamais été comparées pour une même quantité totale en Fe(II). Cette étude examine pour la première fois la cinétique de réduction de composés nitroaromatiques par de la titanomagnétite et de la magnétite, non substituée mais dans une solution riche en Fe(II). Il est démontré que la présence de Ti dans la magnétite augmente considérablement sa capacité à réduire le 4-Nitrophénol (4-NP) et le nitrobenzène (NB). Cependant, l'ajout de Fe(II) en présence de magnétite, pour la même quantité équivalente de Fe(II) total qu'avec la titanomagnétite correspondante, donne des constantes de vitesse de réduction plus élevées pour les deux molécules (NP et NB). Dans la titanomagnétite, l'occupation partielle des sites octaédriques par Ti peut modifier les interactions entre les cations octaédriques (par exemple Fe^{2+} et Fe^{3+} en cas de magnétite non substituée), qui affectent les propriétés de délocalisation des électrons ou de sauts d'électrons (Brabers, 1995). Par conséquent, le processus de transfert d'électrons à la fois dans la phase solide et à l'interface solide/eau, semble être

cinétiquement moins favorisé avec la titanomagnétite qu'avec magnétite+Fe(II). Comme il existe un intérêt croissant pour des procédés catalytiques respectueux de l'environnement basés sur des solides magnétiques porteurs de Fe(II), ces résultats peuvent avoir de fortes implications à la fois dans les domaines de la géochimie et de l'ingénierie chimique.

4.6. Conclusions

Mes travaux de post-doctorat à l'ENSCR ont permis de mieux comprendre, décrire et prédire les mécanismes régissant les interactions entre contaminants organiques émergents et des (oxyhydr)oxydes de Fe, dans différents contextes environnementaux. Les travaux dédiés à l'adsorption de l'OA sur des oxyhydroxydes de Fe(III) confirment l'existence d'un lien fort entre structure/taille/morphologie et réactivité de surface des minéraux et montrent qu'il est possible de prédire cette adsorption dans un contexte marin. Les travaux sur l'adsorption du NA et du NFA sur la goethite montre qu'une adsorption coopérative prononcée peut être observée entre contaminants. Ainsi, l'omission de ces phénomènes de coopération entre contaminants organiques pourrait limiter notre capacité à prédire le devenir de ces contaminants, puisque de multiples contaminants sont rencontrés simultanément dans l'environnement. Les travaux sur la magnétite montrent que sa recharge en Fe(II), pouvant se produire dans les milieux anoxiques, conduit à une forte augmentation à la fois de sa capacité réductrice mais aussi de sa capacité adsorbante pour les contaminants, ce qui pourrait avoir des effets importants sur le comportement des contaminants dans les milieux naturels riches en Fe(II). La magnétite rechargé en Fe(II) réduit même plus efficacement les contaminants que de la magnétite dopée en titane, qui augmente le rapport Fe(II)/Fe(III) dans ce minéral. Ces travaux pourraient également ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de l'ingénierie chimique.

III. Projet de recherche : Impact des colloïdes organo-minéraux sur la dynamique des contaminants

1. Etat de l'art

L'une des caractéristiques commune des sols et des sédiments est de mettre en présence une grande variété de phases minérales (oxydes métalliques, argiles...), organiques (exemple : substances humiques) et biologiques (virus, bactéries, champignons, plantes...). Ces différentes phases peuvent s'associer entre elles sous la forme d'associations hétérogènes organo-minérales (exemple : Figure 29). Certains milieux sont naturellement propices à la libération de colloïdes organo-minéraux dans les eaux comme les zones humides et les pergélisols. Ceci est dû, respectivement, à de fortes variations saisonnières des conditions d'oxydo-réduction, de pH, de température et de salinité (Pokrovsky et al., 2005; Pokrovsky et al., 2016; Guénet et al., 2017). Cependant, la compréhension et la prédiction de la spéciation des contaminants liés aux colloïdes organo-minéraux restent à ce jour un challenge majeur. En effet, à l'heure actuelle, le contrôle de la mobilité des contaminants, n'est souvent décrit qu'au travers de constantes de stabilité qui prédisent et décrivent de façon très imparfaite les interactions entre contaminants et colloïdes organo-minéraux (Vermeer et al., 1999; Weng et al., 2008; Reiller, 2012; Groenenberg et Lofts, 2014). Cet état de fait résulte de deux raisons majeures : (1) les constantes ont été déterminées non pas pour les colloïdes eux-mêmes, mais pour les phases pures, dont on pense qu'ils sont constitués et (2) les interactions entre les différents constituants de ces colloïdes ne sont pas toutes prises en compte. Ainsi, tous les processus de recouvrement entre matière organique et minéraux, d'évolution de taille, de structure, de morphologie et de composition des colloïdes sont partiellement ou totalement ignorés dans les modèles de spéciation et dans les études d'impact des colloïdes sur la dynamique des contaminants. Il est donc essentiel de mieux conceptualiser le compartiment colloïdal et sa dynamique structurale afin de mieux appréhender l'impact de leur hétérogénéité sur la dynamique des contaminants dans l'environnement.

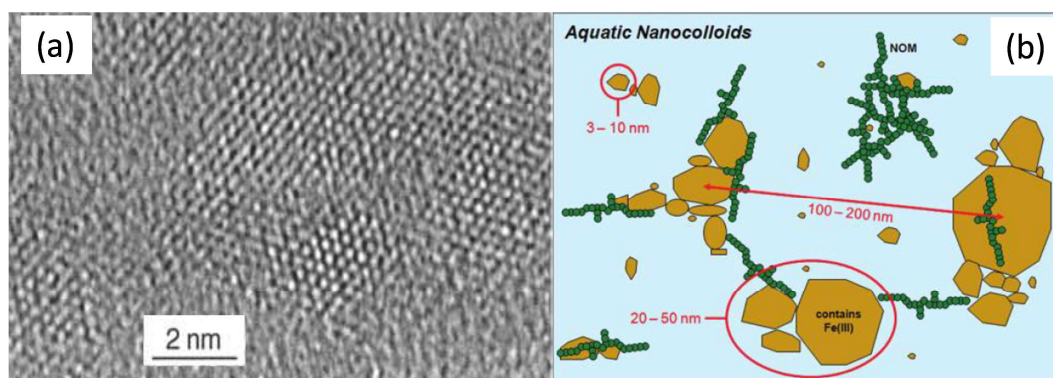


Figure 29. (a) Nano-(hydr)oxydes de Fe(III) piégés dans une matrice organique, observés par Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (HRTEM) dans des colloïdes du Rio Negro, Brésil (Allard et al., 2004). (b) Schéma conceptuel d'associations organo-minérales induites par la dispersion de particules de sédiments par de la matière organique naturelle (notée ici « NOM ») (King et Jarvie, 2012).

1.1. Modélisation des interactions entre contaminants et assemblages organo-minéraux

1.1.1. Le modèle additif

Dans un premier temps, les associations complexes ont été décomposées en systèmes simples ; une phase pure pouvant adsorber un élément chimique donné. On étudie alors (1) l'adsorption d'un contaminant sur un minéral, (2) sa complexation par la MO et (3) l'adsorption de la MO sur le minéral afin de déterminer les constantes thermodynamiques propres à chacun des systèmes dits « binaires ». Dans un deuxième temps, ce jeu de constantes est utilisé pour décrire le système « ternaire » où minéral, MO et le contaminant peuvent tous trois interagir. La règle d'additivité a tout d'abord été testée. L'hypothèse a été faite que l'adsorption d'un élément sur un solide composite était la somme de son adsorption (1) sur le minéral et (2) sur la fraction de la MO, elle-même adsorbée sur le minéral. C'est-à-dire que l'interaction entre MO et minéral ne modifie pas leurs propriétés d'adsorption propres. Dans de nombreux cas, le modèle additif ne permet pas de reproduire les données expérimentales (Vermeer et al., 1999; Saito et al., 2005; Lippold et Lippmann-Pipke, 2009; Janot et al., 2013). Cette observation est illustrée sur la Figure 2 pour l'adsorption du Cu^{2+} sur l'hématite en présence d'acides fulviques (Christl et Kretzschmar, 2001), où un comportement non-additif est observé. L'hypothèse de l'additivité n'est donc pas avérée, il est donc nécessaire de prendre en compte les interactions entre MO et minéral.

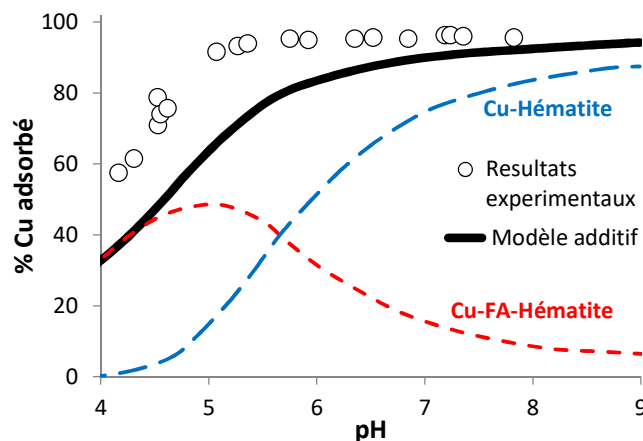


Figure 2. Adsorption de Cu^{2+} sur de l'hématite en présence d'acides fulviques (Christl et Kretzschmar, 2001), comparée avec les prédictions obtenues au moyen d'un modèle additif. La spéciation du Cu calculée à la surface de l'assemblage organo-minéral, c'est-à-dire en contact direct avec la surface de l'hématite (Cu-hématite) ou adsorbé via les FA (Cu-FA-hématite), est également présentée.

1.1.2. Causes possibles de la non-additivité

L'adsorption de molécules organiques à la surface d'un minéral modifie l'aire de contact avec la solution et influence la charge de surface du minéral (donc ses propriétés électrostatiques). La non-additivité pourrait s'expliquer par la modification des propriétés électrostatiques de l'assemblage (Vermeer et al., 1999; Saito et al., 2005). Comme la structure de la MO est flexible, le recouvrement des minéraux par la MO est également influencé par le pH, la force ionique et la concentration en métal dissous (Chen et al., 2007 ; Figure 30a). Il est alors nécessaire de tenir compte de la conformation de la MO sur le minéral pour prédire les propriétés électrostatiques de l'assemblage (Filius et al., 2003).

La MO naturelle est hétérogène de par sa composition et sa structure. Or, plusieurs mécanismes sont potentiellement responsables de l'adsorption de la MO sur des minéraux (Kang et Xing, 2008) : (1) l'attraction électrostatique entre leurs groupements polaires, (2) l'échange de ligands -OH (ou -O⁻) entre les groupements fonctionnels de la MO à la surface des minéraux et (3) les interactions hydrophobes. Matière organique et minéral peuvent également se lier via la formation de ponts hydrogènes. Sous l'effet de ces différents facteurs, l'interaction avec les minéraux peut engendrer un fractionnement du compartiment organique entre la solution et la surface des minéraux (Ghosh et al., 2009; Pérez et al., 2011; Galindo et Del Nero, 2014). D'un point de vue des contaminants métalliques, il a été démontré qu'une fraction plus réactive de la MO vis-à-vis du proton s'adsorbe sur l'alumine (Janot et al., 2012; Janot et al., 2013) ; ce qui pourrait expliquer le comportement non-additif d'autres cations (Figure 30b). Ce phénomène est également susceptible d'affecter les contaminants organiques interagissant avec les groupements hydrophobes de la MO (Aristilde et Sposito, 2013).

Minéral, métal et MO peuvent potentiellement former des complexes dits « ternaires » (Figure 30c), dans lesquels le métal joue le rôle de pont cationique entre minéral et MO (Wang et al., 2004). La non-prise en compte de ce mécanisme pourrait expliquer la sous-estimation des teneurs adsorbées. Il est également possible d'envisager la formation de complexes ternaires de type NA-NFA (Xu et al., 2017a; Xu et al., 2017b) entre un contaminant organique et la MO.

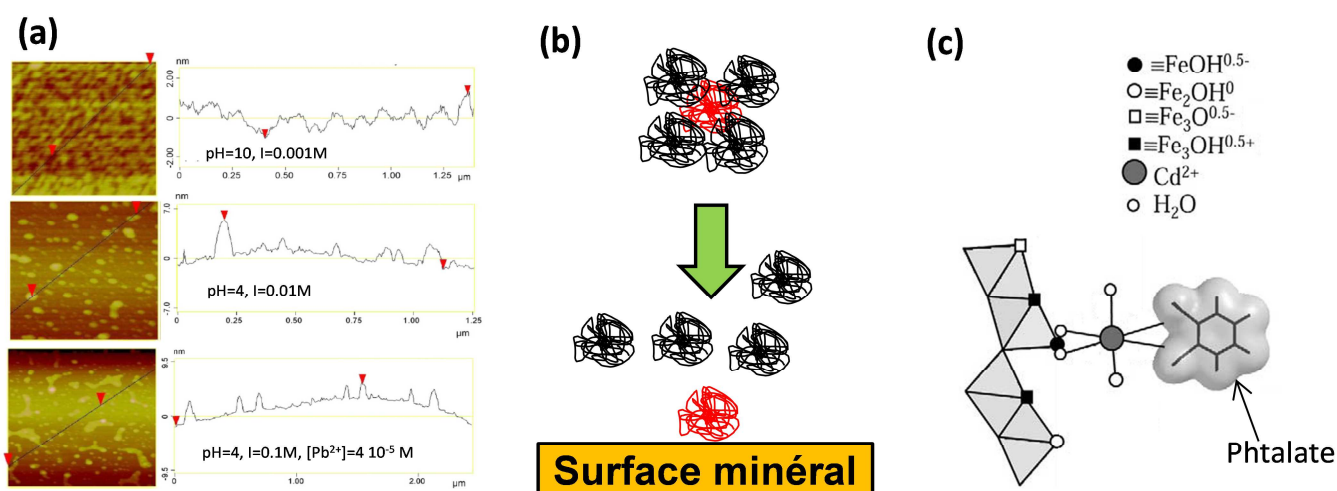


Figure 30. (a) Images obtenues par Microscopie à Force Atomique (AFM), tirées de Chen et al. (2007), après adsorption d'acides humiques sur du mica en fonction des conditions physico-chimiques (vue en deux dimensions, à gauche, et en coupe, à droite). (en haut) le pH élevé et la faible force ionique (*I*) conduisent à des agrégats hétérogènes de petite taille, (au centre) un pH plus faible et une *I* plus élevée conduisent à la formation de larges agrégats sphériques et (en bas) pour le même pH mais une *I* plus élevée et la présence de Pb²⁺ conduisent à de larges agrégats irréguliers. (b) Présentation schématique du fractionnement de la MO, en interaction avec un minéral. (c) Formation d'un complexe ternaire entre Cd²⁺, phtalate et un site de surface de la goéthite (Boily et al., 2005).

1.2. Quels sont les verrous actuels ?

1.2.1. La (non)additivité

Les raisons exactes de la non-applicabilité du modèle additif ne sont toujours pas clairement identifiées (Reiller et al., 2012). Si beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de l'adsorption

compétitive de contaminants entre deux surfaces, ils ont été réalisés avec différents minéraux, contaminants et de la MO d'origine (et donc de composition chimique) différente. De plus, les paramètres physico-chimiques classiques (pH, force ionique...), les concentrations relatives entre minéral, contaminant et MO sont également variables entre ces différents travaux. Or, la concentration en métaux dissous peut affecter la dynamique de la MO (Chen et al., 2007 ; Figure 30a), notamment via la formation de ponts cationiques entre molécules organiques. Tout ceci rend la comparaison difficile entre ces différents travaux sur les assemblages organo-minéraux.

Les effets électrostatiques, le fractionnement de la MO et la formation de complexes ternaires ont été proposés comme pouvant expliquer un comportement non-additif. Envisager un effet simultané de ces mécanismes et paramètres semblerait plus approprié mais les contraintes expérimentales pour déterminer leur effet respectif manquent. Il est donc nécessaire de caractériser de manière plus approfondie les colloïdes organo-minéraux afin de déterminer les liens entre composition/taille/structure des colloïdes et leur réactivité de surface vis-à-vis des contaminants.

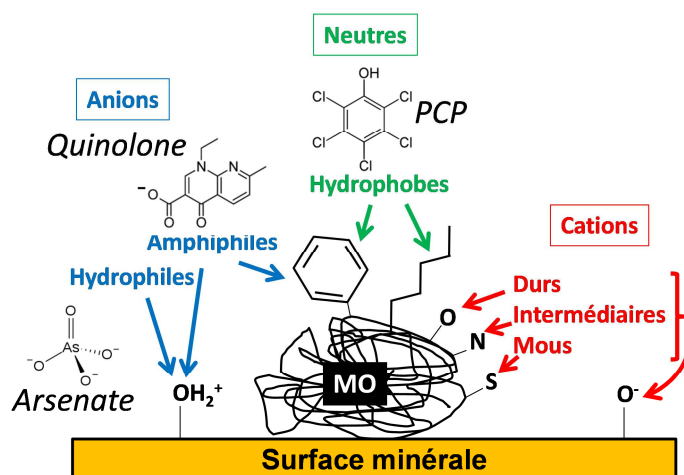


Figure 31. Principaux mécanismes d'adsorption de différents contaminants sur les colloïdes organo-minéraux.

Si la majorité des études sur les associations organo-minérales se sont focalisées sur un seul élément, les comparaisons inter-élément sont difficiles. Premièrement, il existe des contaminants de charge électrique différente (exemple : anions vs cations) qui ne subissent pas des effets électrostatiques de même ampleur. Deuxièmement, les sites complexants de la MO sont de nature diverse (carboxylates, phénolates, amines, thiols, groupements hydrophobes). D'après le concept des acide et des bases durs et mous de Lewis (Pearson, 1963), les acides durs (exemple : Ca^{2+}) se lient préférentiellement à des bases dures (exemple : carboxylates, phénolates), tandis que les acides mous (exemple : Hg^{2+}) et les bases moles (exemple : amines, thiols) interagissent préférentiellement. Les cations se lient à la fois à la MO et aux sites de surface des minéraux (Stumm et Morgan, 1996). Les anions hydrophiles (exemple : l'arsenic(V)) sont en concurrence avec la MO pour les sites de surface des minéraux et leur interaction avec la MO est négligeable (Weng et al., 2009; Mikutta et al., 2014). Les anions amphiphiles (exemple : les antibiotiques de type quinolone comme l'acide nalidixique) se lient aux sites de surface des minéraux, mais peuvent également interagir avec les groupements hydrophobes de la MO (Aristilde et Sposito,

2013). Les contaminants hydrophobes (exemple : le pentachlorophénol, PCP) ne se lient qu'aux groupements hydrophobes de la MO (Keiluweit et Kleber, 2009). Ces mécanismes sont illustrés sur la Figure 31. Puisque l'impact du fractionnement de la MO sur les proportions de ses différents sites retrouvés à la surface des minéraux est mal connu, on peut s'attendre à des effets non-additifs variables selon le contaminant étudié.

Finalement, les modèles de complexation de contaminants par la MO (exemple : NICA-Donnan ou Model VI) décrivent cette dernière comme des macromolécules et non comme des assemblages supramoléculaires. Les modèles actuels ne sont donc pas capables de décrire et prédire le fractionnement de la MO ou le recouvrement d'un minéral par la MO en fonction de sa conformation et/ou de la concentration en métaux. Le développement d'un modèle numérique capable de prendre en compte ces mécanismes correspond donc à la levée d'un verrou important dans la prédiction de la dynamique des contaminants.

1.2.2. Adsorption versus coprécipitation

La diversité des colloïdes organo-minéraux rencontrée dans l'environnement est en partie liée aux mécanismes de formation de ces colloïdes. La formation des colloïdes organo-minéraux met en jeu des processus d'agrégation/désagrégation et/ou de dissolution/précipitation en réponse à des forçages biologique et hydrologique induisant des changements de température, pH, conditions redox, force ionique, etc... Or, la quasi-totalité des études expérimentales sur les interactions entre contaminants et assemblages organo-minéraux mettent en jeu des minéraux formés en l'absence de MO et sur lesquels la MO vient s'adsorber. Des études récentes montrent que ces colloïdes pourraient ne pas être représentatifs des colloïdes formés par précipitation d'un minéral en présence de MO. En effet, la présence de certains complexants en solution, et notamment la MO, peut inhiber la cristallisation d'(hydr)oxydes métalliques et des nanoparticules amorphes et de petite taille sont produites, piégées dans une "gangue organique" et dont la structure diffère de ses analogues synthétiques formés en absence de MO (Eusterhues et al., 2008; Pédrot et al., 2011; Mikutta et al., 2014; Guénet et al., 2017) (Figure 32). De plus, le fractionnement de la MO diffère si elle est adsorbé sur un minéral ou si le minéral a précipité en présence de celle-ci (Eusterhues et al., 2011; Chen et al., 2014). Tout ceci a des conséquences sur la réactivité des colloïdes organo-minéraux formés par adsorption ou par coprécipitation de MO (Mikutta et al., 2014; Guénet et al., 2017). Les conditions propices à la formation de colloïdes « coprécipités » se retrouve, par exemple, dans les sols riches en fer et en MO qui sont périodiquement (fluctuation du niveau de la nappe : zones humides) ou exceptionnellement inondés (crues, inondations). En effet, des variations des conditions d'oxydo-réduction se produisent et entraînent la dissolution/précipitation des (hydr)oxydes de Fe(III) du sol. Il apparaît nécessaire de déterminer si la réactivité de surface des colloïdes formés par adsorption ou coprécipitation peut être décrite en s'appuyant sur des mécanismes similaires d'interaction entre MO et minéraux ou si de nouveaux mécanismes doivent être élucidés afin de pouvoir de prédire la dynamique des contaminants dans les sols périodiquement ou exceptionnellement inondés.

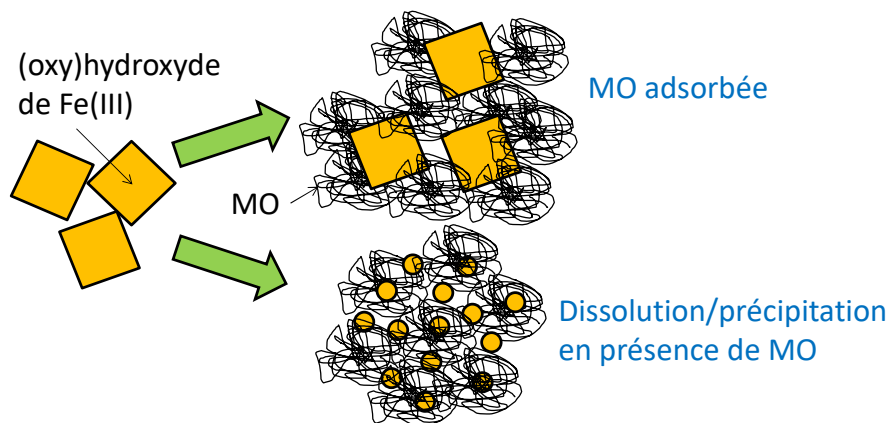


Figure 32. Formation des colloïdes organo-minéraux par adsorption de MO sur des (oxy)hydroxydes de Fe(III) (en haut) ou par précipitation des (oxy)hydroxydes de Fe(III) en présence de MO (en bas).

2. Objectifs

La compréhension de la dynamique des contaminants dans l'environnement nécessite une connaissance précise de la réactivité de surface des colloïdes organo-minéraux naturels, l'un de leurs vecteurs majeurs. Ceci étant, la description et la quantification des processus de complexation des contaminants par les colloïdes naturels n'est pas optimale. C'est pourquoi, l'objectif de mon projet est de conceptualiser et développer un modèle capable de décrire et quantifier les mécanismes de complexation des contaminants par les surfaces composites et hétérogènes que représentent les colloïdes organo-minéraux naturels. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de déterminer les liens entre composition/taille/structure/morphologie des colloïdes organo-minéraux et leur réactivité de surface vis-à-vis de contaminants. Le projet sera divisé en plusieurs étapes, dont la première aura pour but de caractériser de manière approfondie la composition/taille/structure de colloïdes organo-minéraux. La deuxième sera dédiée à l'étude de leur réactivité de surface. Pour ce faire, j'étudierai des contaminants de réactivité chimique très différente afin (1) de maximiser l'impact de ces travaux d'un point de vue des retombées scientifiques et (2) d'utiliser ces différences pour tracer les propriétés de surface des colloïdes. Dans une troisième étape, les données et les mécanismes identifiés seront utilisés pour développer un modèle numérique capable de tenir compte de l'effet des interactions entre MO et minéraux sur la spéciation des contaminants. Ce modèle sera utilisé afin d'éprouver et de tester la validité des mécanismes précédemment identifiés en conditions naturelles.

3. Programme de recherche

3.1. Choix du système d'étude

Bien que le contrôle de la dynamique des contaminants par les colloïdes organo-minéraux soit une problématique commune à de nombreux milieux naturels (sols, sédiments, eaux, etc...), ce projet s'intéressera dans un premier temps aux zones humides, lieux de forte production de colloïdes organo-minéraux. Les zones humides choisies sont présentes dans deux services d'observation (ORE AgrHys et la Zone Atelier Armorique) et ont été particulièrement étudiées à Géosciences Rennes. A plus long terme,

pour étendre ce projet à différents milieux, de nouvelles collaborations nationales et internationales seront créées.

Une source majeure d'incertitude dans la détermination des mécanismes responsables des phénomènes non-additifs réside dans la diversité des systèmes étudiés. Ainsi, je propose de focaliser mes travaux sur les associations entre (oxy)hydroxydes de Fe(III) (ferrihydrite, lépidocrocite, goethite, etc...) et de la MO de type substances humiques (SH), et leur impact sur la spéciation de contaminants. Il est largement admis que les (oxy)hydroxydes de Fe et les SH jouent un rôle majeur sur la dynamique de contaminants dans de nombreux milieux naturels, notamment dans les zones humides ; ce qui a donné lieu, à la fois à de nombreuses études de leurs propriétés de sorption vis-à-vis de contaminants et au développement de modèles numériques correspondants (Dzombak et Morel, 1990; Hiemstra et al., 1996; Tipping, 1998; Koopal et al., 2005; Hiemstra et van Riemsdijk, 2006b; Hiemstra et van Riemsdijk, 2007). Ces modèles sont opérationnels et permettront de mettre en évidence toute déviation par rapport à l'additivité.

3.2. Composition, taille, structure et morphologie des colloïdes fer-matière organique

3.2.1. Synthèse et échantillonnage de colloïdes

Les (oxy)hydroxydes de Fe seront synthétisés selon les protocoles décrits par Cornell et Schwertmann (2003). Différents types de SH commercialisées par l'IHSS (International Humic Substances Society) seront utilisés comme MO. Plusieurs types d'(oxy)hydroxydes de Fe (de différente cristallinité, taille, morphologie, surface spécifique, etc...) et de SH (de différente origine et, donc, de différente composition, taille, etc...) seront mis en jeu afin de mieux appréhender les liens entre composition/taille/structure/morphologie des colloïdes organo-minéraux et leur réactivité de surface vis-à-vis de contaminants. Des colloïdes organo-minéraux seront préparés soit (1) par adsorption de MO sur des (oxy)hydroxydes de Fe préalablement synthétisés, et en présence ou non de contaminants à différents pH et forces ioniques, soit (2) par précipitation d'(oxy)hydroxydes de Fe en présence de MO (colloïdes « coprécipités »), préalablement aux expériences d'adsorption de contaminants. Cette précipitation sera réalisée soit par hydrolyse du Fe(III), soit par oxydation de Fe(II) dissous en conditions abiotiques ou biotiques.

En période de basses eaux, des colloïdes présents dans les sols de zone humide seront extraits à l'eau en faisant varier la force ionique ou le pH (Gangloff et al., 2014). En période de hautes eaux, la solution de sol de zone humide (eau réduite) sera prélevée et sera conservée sous atmosphère inerte. Les colloïdes de ces eaux réduites seront étudiés avant et après réoxydation à l'air. Les colloïdes présents dans le cours d'eau drainant la zone humide seront également prélevés et étudiés.

3.2.2. Spéciation de la matière organique

L'interaction SH-minéral est susceptible de fractionner la MO en fonction de sa réactivité et de sa taille, et représente un mécanisme potentiellement responsable de la non-additivité. La simple mesure de

la teneur en carbone organique adsorbé sur les minéraux n'est pas suffisante pour pouvoir prédire l'adsorption des contaminants sur les colloïdes organo-minéraux. Il est donc nécessaire de quantifier l'appauvrissement ou l'enrichissement en groupements fonctionnels complexants des SH à la surface des (oxy)hydroxydes de Fe et lesquels sont en jeu (carboxyliques, phénoliques, amines, thiols). Il est également nécessaire de caractériser l'hydrophobicité et la taille des SH fractionnées afin d'identifier des mécanismes responsables de leur fractionnement (interactions électrostatiques ou hydrophobes, complexation de surface, etc...). La spectrophotométrie UV-visible, rapportée à la teneur en carbone organique dissous, permet notamment de déterminer l'aromaticité de la MO (Weishaar et al., 2003). Des dosages acido-basiques permettront de caractériser les principaux groupements fonctionnels des SH, responsables à la fois de leur complexation à la surface des (oxy)hydroxydes de Fe et de celle de nombreux contaminants. Le phénomène de fractionnement de la MO pourra être caractérisé de manière plus approfondie via l'application de techniques chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse (GC-MS, LC-MS) ou de spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN), infra-rouge (IR), fluorescence, photoélectron X (XPS) ou absorption des rayons X (XAS).

3.2.3. Spéciation du fer

L'existence d'un lien entre structure/taille/morphologie des (hydr)oxydes métalliques et leur réactivité de surface est largement admise (Hiemstra et al., 1996; Hiemstra et van Riemsdijk, 2006b; Hiemstra et van Riemsdijk, 2007). Il est donc primordial de caractériser les (oxy)hydroxydes de Fe synthétisés dans ce projet, que ce soit avant ou après adsorption de MO (pour vérifier si la MO a une influence sur la structure/morphologie des (oxy)hydroxydes de Fe). Cela est d'autant plus important pour les (oxy)hydroxydes de Fe précipités en présence de MO, cette dernière pouvant contraindre les mécanismes de cristallisation (Eusterhues et al., 2008; Pédrot et al., 2011; Mikutta et al., 2014; Guénet et al., 2017). La surface spécifique, la charge de surface et la mobilité électrophorétique des (oxy)hydroxydes de Fe seront déterminées, respectivement, par N₂-BET, dosage potentiométrique et mesure du potentiel zeta. La structure et la morphologie des (oxy)hydroxydes de Fe sera déterminée au moyen de techniques comme la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM), la diffraction des rayons X (XRD) et les techniques XAS. Le Fe dissous sera dosé par absorption atomique ou ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). La spéciation redox du Fe dissous sera analysée par spectrophotométrie (dosage du Fe(II)) ou par électrophorèse capillaire-ICP-MS (Graser et al., 2015). Les proportions de Fe complexé à la MO sous forme ionique et sous forme d'(oxy)hydroxydes de Fe seront déterminées par résonance paramagnétique électronique et XAS (Allard et al., 2004; Hoffmann et al., 2014).

3.2.4. Structure et taille des colloïdes fer-matière organique

La distribution de taille des colloïdes pourra être déterminée via des techniques de fractionnement comme l'ultrafiltration (UF), la chromatographie d'exclusion stérique haute pression (HPSEC), le

couplage flux-force à flux asymétrique (A4F) ou la diffusion dynamique de la lumière (DLS). Ces techniques permettront d'étudier un fractionnement de la MO dû à son adsorption sur les (oxy)hydroxydes de Fe en fonction de leur taille, mais également l'état d'agrégation des colloïdes sous l'influence de paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, présence de métaux ou de molécules organiques). Il est également envisagé de réaliser des analyses en utilisant la diffusion de neutrons et des rayons X. La diffusion de neutron permettrait d'obtenir des informations sur la taille et densité de la MO, et la diffusion des rayons X sur le rôle exercés par les (oxy)hydroxydes de Fe sur des colloïdes mixtes MO-(oxy)hydroxydes de Fe.

3.3. Réactivité des colloïdes organo-minéraux vis-à-vis des contaminants

Contrairement à la majorité des études axées sur les colloïdes organo-minéraux, se concentrant sur un seul élément, ce projet s'intéressera à plusieurs types de contaminants et ceci pour plusieurs raisons. En effet, des effets non-aditifs variables sont à prévoir selon la charge (effets électrostatiques) et l'affinité d'un contaminant donné pour les différents sites complexants de la MO (carboxylates, phénolates, amines, thiols (monodentates ou chélates), groupements hydrophobes) ou des (oxy)hydroxydes de Fe. Il est donc nécessaire d'étudier des contaminants avec des propriétés chimiques très variables. De plus, une comparaison inter-contaminants pourrait permettre de mieux comprendre les mécanismes aux interfaces minéral/MO/eau. Dans ce projet, je propose donc de développer une méthode de traçage originale des propriétés de surface des colloïdes organo-minéraux en mettant en jeu des éléments de réactivité chimique différente. De plus, des expériences impliquant un seul ou de multiples contaminants permettront de déterminer les mécanismes de compétition (ou de coopération entre anions et cations) puisque de nombreux contaminants sont simultanément présents dans diverses proportions dans l'environnement.

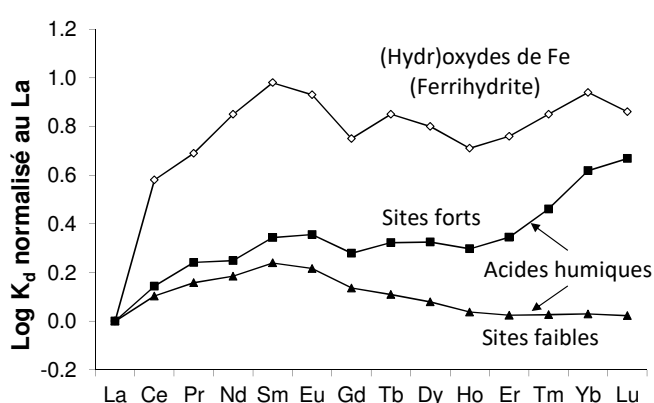


Figure 33. Spectre du coefficient de partition (K_d) des REE, rapporté au lanthane (La), entre solution aqueuse et ferrihydrite ou acides humiques (complexation par les sites forts et faibles des acides humiques). Ces spectres de référence pourraient être utilisés pour déterminer la distribution des REE sur des surfaces mixtes (hydr)oxydes de Fe-acides humiques.

J'ai démontré durant mon doctorat que les REE pouvaient être utilisées comme traceurs des sites de complexation « faibles » (carboxylates/monodentates) et forts (phénolates/chélates) des SH (Figure 33 ; Marsac et al., 2010), tandis que Takahashi et al. (2010) l'ont démontré dans le cas de surface de

bactéries. La capacité de traçage des REE a donc été validée sur deux types d'adsorbants hétérogènes en termes de sites de complexation. La Figure 33 montre également que les spectres d'adsorption des REE sur des (hydr)oxydes de Fe et sur des acides humiques (Quinn et al., 2004; Marsac et al., 2010) diffèrent fortement en terme de forme et d'amplitude. Les REE permettraient donc, dans ce projet, de déterminer le nombre de sites de surface des (oxy)hydroxydes de Fe disponibles et la distribution de certains sites complexants de la MO soumise à un fractionnement entre la surface des (oxy)hydroxydes de Fe et la solution.

Tous les ions REE^{3+} aqueux ont la même charge électrique et subissent donc des effets électrostatiques de même ampleur. En plus des REE, d'autres acides durs de Lewis de charge différente (exemple : $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, Th^{4+}) seront étudiés. Certains éléments comme, par exemple, le chrome(VI) (CrO_4^{2-}) ou l'arsenic(V) (AsO_4^{3-}) sont des anions qui subissent principalement des effets de compétition de la MO pour leur adsorption sur les minéraux, via l'occupation de sites de surface ou des répulsions électrostatiques (Weng et al., 2009). La comparaison entre contaminants de différente charge permettra de mieux appréhender la contribution des phénomènes électrostatiques dans l'adsorption.

Les acides durs de Lewis (ex. REE^{3+} , $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, Th^{4+}) réagissent préférentiellement avec des bases dures (carboxylates et phénolates). Pour acquérir des informations sur les propriétés complexantes et le fractionnement entre (oxy)hydroxydes de Fe et solution des bases molles que représentent les groupements azotés et soufrés de la MO, des acides de Lewis intermédiaires (exemple : métaux de transition divalents, Cu^{2+} ; Carbonaro et al., 2011) et mous (exemple : Hg(II), As(III); Hesterberg et al., 2001; Catrouillet et al., 2015) seront étudiés.

L'étude de l'adsorption de composés organiques hydrophobes (exemple : PCP) renseignera sur la réactivité des groupements hydrophobes de la MO dans les colloïdes organo-minéraux, qui permettra de mieux comprendre les interactions entre composés organiques amphiphiles (exemple : quinolones) et colloïdes organo-minéraux, puisque ces derniers interagissent à la fois avec la MO et les minéraux.

La spéciation des contaminants sur les colloïdes (oxy)hydroxydes de Fe-SH sera étudiée via des expériences de sorption/désorption et par spectroscopie (exemple : XAS, IR). La distribution des contaminants sera analysée pour des fractions de différentes tailles obtenues au moyen des techniques de fractionnement précédemment décrites.

3.4. Modélisation de la réactivité de surface des colloïdes organo-minéraux

Ce projet vise à développer un modèle numérique capable de décrire la réactivité de ces phases mixtes aux propriétés mal contraintes. La modélisation est en effet un outil de compréhension efficace des mécanismes mis en jeu dans la dynamique des contaminants dans l'environnement.

La principale difficulté semble résider dans la description de la structure des SH dans les modèles numériques. Les SH sont décrites jusqu'à présent comme un assemblage moléculaire non-dissociable, équivalent à un modèle macromoléculaire (car tous les sites réactionnels sont sur une même molécule).

Afin de prédire à la fois les comportements additifs et non-additifs, il pourrait être nécessaire de revoir ce concept et de développer un modèle « supramoléculaire » (Sutton et Sposito, 2005) dans lequel la répartition des groupements réactionnels serait hétérogène entre les différentes molécules. Ces dernières pourraient s'assembler ou se dissocier sous l'effet des conditions physico-chimiques. Il serait alors nécessaire d'introduire au moins un nouveau paramètre d'hétérogénéité dans ces modèles, représentant une densité de sites de complexation pour différentes molécules organiques. Le(s) nouveau(x) paramètre(s) d'hétérogénéité des SH devrai(en)t être capable(s) de décrire et prédire le fractionnement de la MO sous l'effet de son adsorption par les (oxy)hydroxydes de Fe et son agrégation sous l'effet des cations. Ce (ou ces) paramètre(s) serai(en)t notamment contraint(s) par les données expérimentales mettant en évidence la qualité de la MO (voir la section III.3.2.2. *Spéciation de la matière organique*), que ce soit dans le cadre de colloïdes organo-minéraux préparés par adsorption ou par coprécipitation.

L'étude comparative entre colloïdes organo-minéraux préparés par adsorption ou par coprécipitation, ainsi que la caractérisation des (oxy)hydroxydes de Fe, devrait apporter les contraintes nécessaires pour développer un modèle capable de prendre en compte les relations entre structure/taille/morphologie et propriétés de surface des (oxy)hydroxydes de Fe précipités en présence ou non de MO. De plus, l'étude de l'agrégation des colloïdes organiques, de leur fractionnement par adsorption et de la concentration en cations (quantité et nature des groupements fonctionnels des SH adsorbés), apportera d'importantes contraintes lors du développement de ce modèle prenant en compte la conformation des SH à la surface des (oxy)hydroxydes de Fe.

L'étude de l'adsorption de plusieurs contaminants de réactivité chimique très différente devrait apporter d'autres contraintes nécessaires au développement de ce modèle. La spéciation de ces éléments permettra de déterminer l'importance relative des SH et des (oxy)hydroxydes de Fe dans leur adsorption et de mieux différencier le comportement non-additif dû aux phénomènes électrostatiques (charge de surface, configuration/étalement de la MO à la surface des (oxy)hydroxydes de Fe) ou aux processus chimiques (fractionnement de la MO et blocage des sites de surface des (oxy)hydroxydes de Fe). Des expériences impliquant de multiples éléments permettront de déterminer les mécanismes de compétition ou de coopération entre éléments.

Les résultats obtenus pour les colloïdes naturels seront utilisés afin de tester et éprouver les capacités du modèle développé au cours de ce projet.

4. Résultats attendus

A court terme, ce projet a pour but d'élucider les liens entre structure/composition/taille/morphologie et réactivité de surface d'associations colloïdales hétérogènes (Fe-matière organique) vis-à-vis des contaminants. Les contaminants étudiés dans ce projet seront utilisés comme modèles de contaminants et comme traceurs des interactions entre phases organiques et minérales constitutives des colloïdes. Ces résultats apporteront une meilleure connaissance des mécanismes de

contrôle de la dynamique des contaminants dans l'environnement. A moyen terme, les expériences proposées auront apporté les contraintes nécessaires au développement d'un modèle numérique capable de décrire la spéciation de contaminants en présence de colloïdes mixtes minéral-MO dans différentes conditions environnementales (notamment différents pH, conditions redox, force ionique, quantité et qualité de la MO...). A plus long terme, ce modèle, développé en conditions statiques, pourra ensuite être intégré dans des modèles de transport réactif afin de tester son applicabilité dans des conditions dynamiques et ainsi, accroître sa capacité de description et de prédiction de la dynamique des contaminants dans l'environnement. Ce modèle pourra également être utilisé dans des études écotoxicologiques afin de mieux prendre en compte l'impact des colloïdes organo-minéraux sur la spéciation des contaminants et donc leur biodisponibilité et éventuelle biotoxicité.

IV. Références

- Allard T., Menguy N., Salomon J., Calligaro T., Weber T., Calas G. and Benedetti M. F. (2004) Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon Basin (Brazil). *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3079–3094.
- Altmaier M., Gaona X. and Fanghänel T. (2013) Recent Advances in Aqueous Actinide Chemistry and Thermodynamics. *Chem. Rev.* **113**, 901–943.
- Amayri S., Jermolajev A. and Reich T. (2011) Neptunium(V) sorption on kaolinite. *Radiochim. Acta* **99**, 349–357.
- Aristilde L. and Sposito G. (2013) Complexes of the antimicrobial ciprofloxacin with soil, peat, and aquatic humic substances. *Environ. Toxicol. Chem.* **32**, 1467–1478.
- Artinger R., Buckau G., Zeh P., Geraedts K., Vancluysen J., Maes A. and Kim J.-I. (2003) Humic colloid mediated transport of tetravalent actinides and technetium. *Radiochim. Acta* **91**, 743–750.
- Banik N. L., Buda R. A., Bürger S., Kratz J. V. and Trautmann N. (2007) Sorption of tetravalent plutonium and humic substances onto kaolinite. *Radiochim. Acta* **95**, 569–575.
- Banik N. L., Marsac R., Lützenkirchen J., Diascorn A., Bender K., Marquardt C. M. and Geckeis H. (2016a) Sorption and Redox Speciation of Plutonium at the Illite Surface. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 2092–2098.
- Banik N. L., Marsac R., Lützenkirchen J., Marquardt C. M., Dardenne K., Rothe J., Bender K. and Geckeis H. (2017) Neptunium sorption and redox speciation at the illite surface under highly saline conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **215**, 421–431.
- Banik N. L., Vallet V., Réal F., Belmecheri R. M., Schimmelpfennig B., Rothe J., Marsac R., Lindqvist-Reis P., Walther C., Denecke M. A. and Marquardt C. M. (2016b) First structural characterization of Pa(IV) in aqueous solution and quantum chemical investigations of the tetravalent actinides up to Bk(IV): the evidence of a curium break. *Dalton Trans.* **45**, 453–457.
- 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.
- Boily J.-F. (2012) Water Structure and Hydrogen Bonding at Goethite/Water Interfaces: Implications for Proton Affinities. *J. Phys. Chem. C* **116**, 4714–4724.
- Boily J.-F., Lützenkirchen J., Balmès O., Beattie J. and Sjöberg S. (2001) Modeling proton binding at the goethite (α -FeOOH)-water interface. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **179**, 11–27.
- Boily J.-F., Sjöberg S. and Persson P. (2005) Structures and stabilities of Cd(II) and Cd(II)-phthalate complexes at the goethite/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3219–3235.
- Bonneville S., Van Cappellen P. and Behrends T. (2004) Microbial reduction of iron(III) oxyhydroxides: Effects of mineral solubility and availability. *Chem. Geol.* **212**, 255–268.
- Brabers V. A. M. (1995) The electrical conduction of titanomagnetites. *Phys. B Phys. Condens. Matter* **205**, 143–152.
- Bradbury M. H. and Baeyens B. (2006) Modelling sorption data for the actinides Am(III), Np(V) and Pa(V) on montmorillonite. *Radiochim. Acta* **94**, 619–625.
- Bradbury M. H. and Baeyens B. (2005) Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 875–892.
- Bradbury M. H. and Baeyens B. (2011) Predictive sorption modelling of Ni(II), Co(II), Eu(III), Th(IV) and U(VI) on MX-80 bentonite and Opalinus Clay: A “bottom-up” approach. *Appl. Clay Sci.* **52**, 27–33.
- Bradbury M. H. and Baeyens B. (2009) Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 1004–1013.

- Buda R. A., Banik N. L., Kratz J. V. and Trautmann N. (2008) Studies of the ternary systems humic substances - Kaolinite - Pu(III) and Pu(IV). *Radiochim. Acta* **96**, 657–665.
- Burns R. G. and Burns V. M. (1981) Authigenic oxides. *Ocean. Lithosphere* **7**, 875–914.
- Byrne R. H. and Li B. (1995) Comparative complexation behavior of the rare earths. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4575–4589.
- Carbonaro R. F., Atalay Y. B. and Di Toro D. M. (2011) Linear free energy relationships for metal–ligand complexation: Bidentate binding to negatively-charged oxygen donor atoms. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 2499–2511.
- Catrouillet C., Davranche M., Dia A., Bouhnik-Le Coz M., Pédrot M., Marsac R. and Gruau G. (2015) Thiol groups controls on arsenite binding by organic matter: New experimental and modeling evidence. *J. Colloid Interface Sci.* **460**.
- Chen C., Dynes J. J., Wang J. and Sparks D. L. (2014) Properties of Fe-Organic Matter Associations via Coprecipitation versus Adsorption. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 13751–13759.
- Chen C., Wang X., Jiang H. and Hu W. (2007) Direct observation of macromolecular structures of humic acid by AFM and SEM. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **302**, 121–125.
- Cheng D., Liu X., Zhao S., Cui B., Bai J. and Li Z. (2017) Influence of the natural colloids on the multi-phase distributions of antibiotics in the surface water from the largest lake in North China. *Sci. Total Environ.* **578**, 649–659.
- Christl I. and Kretzschmar R. (2001) Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3435–3442.
- Ciavatta L. (1980) The Specific Interaction Theory in Evaluating Ionic Equilibria. *Ann. Chim.* **70**, 551–567.
- Conkle J. L., Lattao C., White J. R. and Cook R. L. (2010) Competitive sorption and desorption behavior for three fluoroquinolone antibiotics in a wastewater treatment wetland soil. *Chemosphere* **80**, 1353–1359.
- Cornell R. M. and Schwertmann U. (2003) *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Second Edition.*, Wiley-VCH: Weinheim.
- Czerwinski K. R., Kim J. I., Rhee D. S. and Buckau G. (1996) Complexation of trivalent actinide ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with humic acid: The effect of ionic strength. *Radiochim. Acta* **72**, 179–187.
- Dardenne K., Seibert A., Denecke M. A. and Marquardt C. M. (2009) Plutonium(III,IV,VI) speciation in Gorleben groundwater using XAFS. *Radiochim. Acta* **97**, 91–97.
- Das B. S., Lee L. S., Rao P. S. C. and Hultgren R. P. (2004) Sorption and Degradation of Steroid Hormones in Soils during Transport: Column Studies and Model Evaluation. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 1460–1470.
- Deberdt S., Viers J. and Dupré B. (2002) New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters. *Bull. Soc. Geol. Fr.* **173**, 147–160.
- Denecke M. A., Panak P. J., Burdet F., Weigl M., Geist A., Klenze R., Mazzanti M. and Gompper K. (2007) A comparative spectroscopic study of U(III)/Am(III) and Ln(III) complexed with N-donor ligands. *Comptes Rendus Chim.* **10**, 872–882.
- Dia A., Gruau G., Olivé-Lauquet G., Riou C., Molénat J. and Curmi P. (2000) The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 4131–4151.
- Dzombak D. A. and Morel F. M. M. (1990) *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide.*, Wiley-Interscience, New York.
- Elderfield H., Upstill-Goddard R. and Sholkovitz E. R. (1990) The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 971–991.
- Eusterhues K., Rennert T., Knicker H., Kögel-Knabner I., Totsche K. U. and Schwertmann U. (2011) Fractionation of Organic Matter Due to Reaction with Ferrihydrite: Coprecipitation versus Adsorption. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 527–533.
- Eusterhues K., Wagner F. E., Häusler W., Hanzlik M., Knicker H., Totsche K. U., Kögel-Knabner I. and Schwertmann U. (2008) Characterization of Ferrihydrite-Soil Organic Matter Coprecipitates by X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 7891–7897.
- Filius J. D., Meeussen J. C. L., 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.
- Flynn S. L., Szymanowski J. E. S. and Fein J. B. (2014) Modeling bacterial metal toxicity using a surface complexation approach. *Chem. Geol.* **374**, 110–116.
- Font E. and Abrajvitch A. (2014) Paleoenvironmental signature of the Deccan Phase-2 eruptions. *Front. Earth Sci.* **2**.
- Fram M. S. and Belitz K. (2011) Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Sci. Total Environ.* **409**, 3409–3417.
- Fritz P. and Frapé S. K. (1982) Saline groundwaters in the Canadian Shield - A first overview. *Chem. Geol.* **36**, 179–190.
- Furmanova N. G., Soboleva L. V., Khapaeva L. I. and Belov N. V. (1983) Crystal structure of ytterbium formate dehydrate. Morphotropy in the lanthanide formate ($\text{Ln}(\text{HCOO})_3$) dehydrate series. *Kristallografiya* **28**, 62–66.
- Gaines G. L. and Thomas H. C. (1953) Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* **21**, 714–718.
- Galindo C. and Del Nero M. (2014) 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.
- Gangloff S., Stille P., Pierret M.-C., Weber T. and Chabaux F. (2014) Characterization and evolution of dissolved organic matter in acidic forest soil and its impact on the mobility of major and trace elements (case of the Strengbach watershed). *Geochim. Cosmochim. Acta* **130**, 21–41.
- Geckeis H., Lützenkirchen J., Polly R., Rabung T. and Schmidt M. (2013) Mineral-water interface reactions of actinides. *Chem. Rev.* **113**, 1016–1062.

- 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.
- Goldstein S. J. and Jacobsen S. B. (1988) Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* **89**, 35–47.
- Gorski C. A., Nurmi J. T., Tratnyek P. G., Hofstetter T. B. and Scherer M. M. (2010) Redox Behavior of Magnetite: Implications for Contaminant Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 55–60.
- Gorski C. A. and Scherer M. M. (2009) Influence of Magnetite Stoichiometry on Fe^{II} Uptake and Nitrobenzene Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3675–3680.
- Gothwal R. and Shashidhar T. (2015) Antibiotic Pollution in the Environment: A Review. *CLEAN – Soil Air Water* **43**, 479–489.
- Graser C.-H., Banik N. L., Bender K. A., Lagos M., Marquardt C. M., Marsac R., Montoya V. and Geckeis H. (2015) Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **87**, 9786–9794.
- Groenberg J. E. and Lofts S. (2014) The use of assemblage models to describe trace element partitioning, speciation, and fate: A review. *Environ. Toxicol. Chem.* **33**, 2181–2196.
- Gruau G., Dia A., Olivé-Lauquet G., Davranche M. and Pinay G. (2004) Controls on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters. *Water Res.* **38**, 3576–3586.
- Gu X., Tan Y., Tong F. and Gu C. (2015) Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and Cu(II) and onto goethite surfaces. *Chem. Eng. J.* **269**, 113–120.
- Guénet H., Davranche M., Vantelon D., Gigault J., Prévost S., Taché O., Jaksch S., Pédrot M., Dorcet V., Boutier A. and Jestin J. (2017) Characterization of iron–organic matter nano-aggregate networks through a combination of SAXS/SANS and XAS analyses: impact on As binding. *Environ. Sci. Nano* **4**, 938–954.
- Gustafsson J. P., Persson I., Kleja D. B. and Van Schaik J. W. J. (2007) Binding of iron(III) to organic soils: EXAFS spectroscopy and chemical equilibrium modeling. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1232–1237.
- Gustafsson J. P., Persson I., Oromieh A. G., van Schaik J. W. J., Sjöstedt C. and Kleja D. B. (2014) Chromium(III) Complexation to Natural Organic Matter: Mechanisms and Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 1753–1761.
- Haggstrom L., Annersten H., Ericsson T., Wappling R., Karner W. and Bjarman S. (1978) Magnetic Dipolar and Electric Quadrupolar Effects on Mossbauer-Spectra. *Hyperfine Interact.* **5**, 201–214.
- Hesterberg D., Chou J. W., Hutchison K. J. and Sayers D. E. (2001) Bonding of Hg(II) to Reduced Organic Sulfur in Humic Acid As Affected by S/Hg Ratio. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2741–2745.
- Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. (2007) Adsorption and surface oxidation of Fe(II) on metal (hydr)oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5913–5933.
- Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. (2006a) Biogeochemical speciation of Fe in ocean water. *Mar. Chem.* **102**, 181–197.
- Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. (2006b) On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* **301**, 1–18.
- Hiemstra T., Venema P. and Riemsdijk W. H. V. (1996) Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: The Bond Valence Principle. *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 680–692.
- Hixon A. E., Arai Y. and Powell B. A. (2013) Examination of the effect of alpha radiolysis on plutonium(V) sorption to quartz using multiple plutonium isotopes. *J. Colloid Interface Sci.* **403**, 105–112.
- Hixon A. E. and Powell B. A. (2014) Observed changes in the mechanism and rates of Pu(V) reduction on hematite as a function of total plutonium concentration. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 9255–9262.
- Hoffmann M., Mikutta C. and Kretzschmar R. (2014) Arsenite Binding to Sulfhydryl Groups in the Absence and Presence of Ferrihydrite: A Model Study. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 3822–3831.
- Huber F., Schild D., Vitova T., Rothe J., Kirsch R. and Schäfer T. (2012) U(VI) removal kinetics in presence of synthetic magnetite nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **96**, 154–173.
- van Hullebusch E. D., Lens P. N. L. and Tabak H. H. (2005) Developments in Bioremediation of Soils and Sediments Polluted with Metals and Radionuclides. 3. Influence of Chemical Speciation and Bioavailability on Contaminants Immobilization/Mobilization Bio-processes. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **4**, 185–212.
- Iglesias A., López R., Fiol S., Antelo J. M. and Arce F. (2003) Analysis of copper and calcium–fulvic acid complexation and competition effects. *Water Res.* **37**, 3749–3755.
- Janicki R., Starynowicz P. and Mondry A. (2008) Complexes of Yb³⁺ with EDTA and CDTA – Molecular and Electronic Structure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3075–3082.
- Janot N., Reiller P. E. and Benedetti M. F. (2013) Modelling Eu(III) speciation in a Eu(III)/PAHA/ α -Al₂O₃ ternary system. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **435**, 9–15.
- Janot N., Reiller P. E., Zheng X., Croué J.-P. and Benedetti M. F. (2012) Characterization of humic acid reactivity modifications due to adsorption onto α -Al₂O₃. *Water Res.* **46**, 731–740.
- Johannesson K. H., Tang J., Daniels J. M., Bounds W. J. and Burdige D. J. (2004) Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chem. Geol.* **209**, 271–294.
- Johnson B. B., Sjöberg S. and Persson P. (2004) Surface complexation of mellitic acid to goethite: An attenuated total reflection fourier transform infrared study. *Langmuir* **20**, 823–828.
- Kang S. and Xing B. (2008) Humic Acid Fractionation upon Sequential Adsorption onto Goethite. *Langmuir* **24**, 2525–2531.
- Karlsson T. and Persson P. (2010) Coordination chemistry and hydrolysis of Fe(III) in a peat humic acid studied by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 30–40.
- Keiluweit M. and Kleber M. (2009) Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic π -Systems. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3421–3429.

- King S. M. and Jarvie H. P. (2012) Exploring How Organic Matter Controls Structural Transformations in Natural Aquatic Nanocolloidal Dispersions. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 6959–6967.
- 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.
- Kinniburgh D. G., van Riemsdijk W. H., Koopal L. K., Borkovec M., Benedetti M. F. and Avena M. J. (1999) Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **151**, 147–166.
- Kölling M., Ebert M. and Schulz H. D. (2000) A Novel Approach to the Presentation of pE/pH-Diagrams. In *Redox: Fundamentals, Processes and Applications* (eds. J. Schüring, Horst D. Schulz, W. R. Fischer, J. Böttcher, and W. H. M. Duijnsveld). Springer Berlin Heidelberg. pp. 55–63.
- Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., Thurman E. M., Zaugg S. D., Barber L. B. and Buxton H. T. (2002) Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1202–1211.
- Koopal L. K., Saito T., Pinheiro J. P. and Riemsdijk W. H. van (2005) Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA–Donnan model. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **265**, 40–54.
- Kozin P. A. and Boily J.-F. (2013) Proton binding and ion exchange at the akaganéite/water interface. *J. Phys. Chem. C* **117**, 6409–6419.
- Kretzschmar R. and Schäfer T. (2005) Metal Retention and Transport on Colloidal Particles in the Environment. *Elements* **1**, 205–210.
- Kumar S., Kasar S. U. and Tomar B. S. (2012) Interfacial sorption/desorption studies of Pu(IV) on silica and alumina surfaces. *Radiochim. Acta* **100**, 885–892.
- Kurk D. N. and Choppin G. R. (2000) Determination of Co(II) and Ni(II)-humate stability constants at high ionic strength NaCl solutions. *Radiochim. Acta* **88**, 583–586.
- Labonne-Wall N., Choppin G. R., Lopez C. and Monsallier J.-M. (1999) Interaction of uranyl with humic and fulvic acids at high ionic strength. In *Actinide Speciation in High Ionic Strength Media: Experimental and Modeling Approaches to Predicting Actinide Speciation and Migration in the Subsurface* (eds. D. T. Reed, S. B. Clark, and L. Rao). Plenum Pu., NY. p. 199.
- Lapworth D. J., Baran N., Stuart M. E. and Ward R. S. (2012) Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.* **163**, 287–303.
- Latta D. E., Gorski C. A., Boyanov M. I., O’Loughlin E. J., Kemner K. M. and Scherer M. M. (2012) Influence of Magnetite Stoichiometry on UVI Reduction. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 778–786.
- Latta D. E., Pearce C. I., Rosso K. M., Kemner K. M. and Boyanov M. I. (2013) Reaction of UVI with titanium-substituted magnetite: Influence of Ti on UIV speciation. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 4121–4130.
- Lee J. H. and Byrne R. H. (1992) Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1127–1137.
- Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Sznknect S., Barthès V. and Krimissa M. (2007) Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* **22**, 249–275.
- Lippold H. and Lippmann-Pipke J. (2009) Effect of humic matter on metal adsorption onto clay materials: Testing the linear additive model. *J. Contam. Hydrol.* **109**, 40–48.
- Liu J., Pearce C. I., Liu C., Wang Z., Shi L., Arenholz E. and Rosso K. M. (2013) Fe_{3-x}Ti_xO₄ nanoparticles as tunable probes of microbial metal oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8896–8907.
- Liu J., Pearce C. I., Qafoku O., Arenholz E., Heald S. M. and Rosso K. M. (2012) Tc(VII) reduction kinetics by titanomagnetite (Fe_{3-x}Ti_xO₄) nanoparticles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **92**, 67–81.
- Liu S. (2015) Cooperative adsorption on solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **450**, 224–238.
- Löv Å., Sjöstedt C., Larsbo M., Persson I., Gustafsson J. P., Cornelis G. and Kleja D. B. (2017) Solubility and transport of Cr(III) in a historically contaminated soil – Evidence of a rapidly reacting dimeric Cr(III) organic matter complex. *Chemosphere* **189**, 709–716.
- Majzlan J., Navrotsky A. and Schwertmann U. (2004) Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (~Fe(OH)₃), schwertmannite (~FeO(OH)_{3/4}(SO₄)_{1/8}), and ε-Fe₂O₃. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1049–1059.
- Marsac R., Banik N. L., Lützenkirchen J., Buda R. A., Kratz J. V. and Marquardt C. M. (2015a) Modeling plutonium sorption to kaolinite: Accounting for redox equilibria and the stability of surface species. *Chem. Geol.* **400**, 1–10.
- Marsac R., Banik N. L., Lützenkirchen J., Catrouillet C., Marquardt C. M. and Johannesson K. H. (2017a) Modeling metal ion-humic substances complexation in highly saline conditions. *Appl. Geochem.* **79**, 52–64.
- Marsac R., Banik N. L., Lützenkirchen J., Diascorn A., Bender K., Marquardt C. M. and Geckeis H. (2017b) Sorption and redox speciation of plutonium at the illite surface under highly saline conditions. *J. Colloid Interface Sci.* **485**, 59–64.
- Marsac R., Banik N. L., Lützenkirchen J., Marquardt C. M., Dardenne K., Schild D., Rothe J., Diascorn A., Kupcik T., Schäfer T. and Geckeis H. (2015b) Neptunium redox speciation at the illite surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **152**, 39–51.
- Marsac R., Banik N. L., Marquardt C. M. and Kratz J. V. (2014) Stabilization of polynuclear plutonium(IV) species by humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 290–300.
- Marsac R., Davranche M., Gruau G., Bouhnik-Le Coz M. and Dia A. (2011) An improved description of the interactions between rare earth elements and humic acids by modeling: PHREEQC-Model VI coupling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5625–5637.
- Marsac R., Davranche M., Gruau G. and Dia A. (2010) Metal loading effect on rare earth element binding to humic acid: Experimental and modelling evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1749–1761.

- Marsac R., Davranche M., Gruau G., Dia A. and Bouhnik-Le Coz M. (2012) Aluminium competitive effect on rare earth elements binding to humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **89**, 1–9.
- 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.
- Marsac R., Davranche M., Morin G., Takahashi Y., Gruau G., Briant N. and Dia A. (2015c) Effect of loading on the nature of the REE–humate complexes as determined by Yb³⁺ and Sm³⁺ L_{III}-edge EXAFS analysis. *Chem. Geol.* **396**, 218–227.
- Marsac R., Martin S., Boily J.-F. and Hanna K. (2016) Oxolinic Acid Binding at Goethite and Akaganéite Surfaces: Experimental Study and Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 660–668.
- Marsac R., Pasturel M. and Hanna K. (2017c) Reduction Kinetics of Nitroaromatic Compounds by Titanium-Substituted Magnetite. *J. Phys. Chem. C* **121**, 11399–11406.
- Marsac R., Réal F., Banik N. L., Pédrot M., Pourret O. and Vallet V. (2017d) Aqueous chemistry of Ce(IV): estimations using actinide analogues. *Dalton Trans.* **46**, 13553–13561.
- Martell A. E. and Hancock R. D. (1996) *Metal Complexes in Aqueous Solutions.*, Springer Science & Business Media.
- Martin S., Shchukarev A., Hanna K. and Boily J.-F. (2015) Kinetics and Mechanisms of Ciprofloxacin Oxidation on Hematite Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 12197–12205.
- Mathur J. N., Thakur P., Dodge C. J., Francis A. J. and Choppin G. R. (2006) Coordination modes in the formation of the ternary Am(III), Cm(III), and Eu(III) complexes with EDTA and NTA: TRLFS, ¹³C NMR, EXAFS, and thermodynamics of the complexation. *Inorg. Chem.* **45**, 8026–8035.
- Merschel G. and Bau M. (2015) Rare earth elements in the aragonitic shell of freshwater mussel *Corbicula fluminea* and the bioavailability of anthropogenic lanthanum, samarium and gadolinium in river water. *Sci. Total Environ.* **533**, 91–101.
- Mikutta C. and Kretzschmar R. (2011) Spectroscopic Evidence for Ternary Complex Formation between Arsenate and Ferric Iron Complexes of Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 9550–9557.
- Mikutta R., Lorenz D., Guggenberger G., Haumaier L. and Freund A. (2014) Properties and reactivity of Fe-organic matter associations formed by coprecipitation versus adsorption: Clues from arsenate batch adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* **144**, 258–276.
- Milne C. J., Kinniburgh D. G., van Riemsdijk W. H. and Tipping E. (2003) Generic NICA–Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 958–971.
- 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.
- Mühlenweg U., Brasser T. and Hertel U. (1997) *Charakterisierung von mineralisierten Tiefengrundwässern in nichtsalinaren Festgesteinen.*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Germany.
- Narita H., Yaita T., Suzuki S., Takai K., Tachimori S. and Motohashi H. (2001) Structural studies of lanthanide(III) complexes with oxydiacetic acid and iminodiacetic acid in aqueous solution by EXAFS. *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 672–673.
- Neal C., Lofts S., Evans C. D., Reynolds B., Tipping E. and Neal M. (2008) Increasing Iron Concentrations in UK Upland Waters. *Aquat. Geochem.* **14**, 263–288.
- Nordberg M., Duffus J. and Templeton D. M. (2004) Glossary of terms used in toxicokinetics (IUPAC Recommendations 2003). *Pure Appl. Chem.* **76**, 1033–1082.
- Norén K. and Persson P. (2007) Adsorption of monocarboxylates at the water/goethite interface: The importance of hydrogen bonding. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5717–5730.
- Ohta A., Kagi H., Nomura M., Hiroshitsuno and Kawabe I. (2009) Coordination study of rare earth elements on Fe oxyhydroxide and Mn dioxides: Part 1. Influence of a Multi-electron excitation on EXAFS analyses of La, Pr, Nd, and Sm. *Am. Mineral.* **94**, 467–475.
- Pagano G., Guida M., Siciliano A., Oral R., Koçbaş F., Palumbo A., Castellano I., Migliaccio O., Thomas P. J. and Trifuoggi M. (2016) Comparative toxicities of selected rare earth elements: Sea urchin embryogenesis and fertilization damage with redox and cytogenetic effects. *Environ. Res.* **147**, 453–460.
- Pagano G., Guida M., Tommasi F. and Oral R. (2015) Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **115**, 40–48.
- Parkhurst D. L. and Appelo C. A. J. (1999) *User's guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.*, Water-resources Investigation Report 99–4259. USGS, Denver, Colorado.
- Paul T., Liu J., Machesky M. L. and Strathmann T. J. (2014) Adsorption of zwitterionic fluoroquinolone antibacterials to goethite: A charge distribution-multisite complexation model. *J. Colloid Interface Sci.* **428**, 63–72.
- Paul T., Machesky M. L. and Strathmann T. J. (2012) Surface complexation of the zwitterionic fluoroquinolone antibiotic ofloxacin to nano-anatase TiO₂ photocatalyst surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 11896–11904.
- Pauling L. (1929) The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010–1026.
- Pearce C. I., Qafoku O., Liu J., Arenholz E., Heald S. M., Kukkadapu R. K., Gorski C. A., Henderson C. M. B. and Rosso K. M. (2012) Synthesis and properties of titanomagnetite (Fe_{3-x}Ti_xO₄) nanoparticles: A tunable solid-state Fe(II/III) redox system. *J. Colloid Interface Sci.* **387**, 24–38.
- Pearson R. G. (1963) Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539.
- Pédrot M., Boudec A. L., Davranche M., Dia A. and Henin O. (2011) How does organic matter constrain the nature, size and availability of Fe nanoparticles for biological reduction? *J. Colloid Interface Sci.* **359**, 75–85.
- Pérez M. A. P., Moreira-Turcq P., Gallard H., Allard T. and Benedetti M. F. (2011) Dissolved organic matter dynamic in the Amazon basin: Sorption by mineral surfaces. *Chem. Geol.* **286**, 158–168.

- Perret D., Gaillard J.-F., Dominik J. and Atteia O. (2000) The Diversity of Natural Hydrous Iron Oxides. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3540–3546.
- Pitzer K. S. (1991) Ion interaction approach: Theory and data correlation. *Act. Coeff. Electrolyte Solut.*, 75–153.
- Pokrovsky O. S., Dupré B. and Schott J. (2005) Fe–Al–organic Colloids Control of Trace Elements in Peat Soil Solutions: Results of Ultrafiltration and Dialysis. *Aquat. Geochem.* **11**, 241–278.
- Pokrovsky O. S., Manasypov R. M., Loiko S. V. and Shirokova L. S. (2016) Organic and organo-mineral colloids in discontinuous permafrost zone. *Geochim. Cosmochim. Acta* **188**, 1–20.
- Pouliquen H. and Le Bris H. (1996) Sorption of oxolinic acid and oxytetracycline to marine sediments. *Chemosphere* **33**, 801–815.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G. and Dia A. (2007) Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.* **243**, 128–141.
- Powell B. A., Fjeld R. A., Kaplan D. I., Coates J. T. and Serkiz S. M. (2005) Pu(V)O₂⁺ adsorption and reduction by synthetic hematite and goethite. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 2107–2114.
- Powell B. A., Fjeld R. A., Kaplan D. I., Coates J. T. and Serkiz S. M. (2004) Pu(V)O₂⁺ adsorption and reduction by synthetic magnetite (Fe₃O₄). *Environ. Sci. Technol.* **38**, 6016–6024.
- Quinn K. A., Byrne R. H. and Schijf J. (2004) Comparative Scavenging of Yttrium and the Rare Earth Elements in Seawater: Competitive Influences of Solution and Surface Chemistry. *Aquat. Geochem.* **10**, 59–80.
- Reiller P. E. (2012) Modelling metal–humic substances–surface systems: reasons for success, failure and possible routes for peace of mind. *Mineral. Mag.* **76**, 2643–2658.
- 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.
- Röderer G. (1983) Differential toxic effects of mercuric chloride and methylmercuric chloride on the freshwater alga *Poteroochromonas malhamensis*. *Aquat. Toxicol.* **3**, 23–34.
- Romanchuk A. Y., Kalmykov S. N. and Aliev R. A. (2011) Plutonium sorption onto hematite colloids at femto- and nanomolar concentrations. *Radiochim. Acta* **99**, 137–144.
- Romanchuk A. Y., Kalmykov S. N., Egorov A. V., Zubavichus Y. V., Shiryaev A. A., Batuk O. N., Conradson S. D., Pankratov D. A. and Presnyakov I. A. (2013) Formation of crystalline PuO_{2+x}·nH₂O nanoparticles upon sorption of Pu(V,VI) onto hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 29–40.
- Rusch B., Hanna K. and Humbert B. (2010) Sorption and Transport of Salicylate in a Porous Heterogeneous Medium of Silica Quartz and Goethite. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 2447–2453.
- Saito T., Koopal L. K., Nagasaki S. and Tanaka S. (2005) Analysis of Copper Binding in the Ternary System Cu²⁺/Humic Acid/Goethite at Neutral to Acidic pH. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4886–4893.
- Schindler P. W. (1967) Heterogeneous Equilibria Involving Oxides, Hydroxides, Carbonates, and Hydroxide Carbonates. In *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems* Advances in Chemistry. American Chemical Society. pp. 196–221.
- Schmeide K., Sachs S., Bubner M., Reich T., Heise K. H. and Bernhard G. (2003) Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorganica Chim. Acta* **351**, 133–140.
- Schnurr A., Marsac R., Rabung T., Lützenkirchen J. and Geckeis H. (2015) Sorption of Cm(III) and Eu(III) onto clay minerals under saline conditions: Batch adsorption, laser-fluorescence spectroscopy and modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **151**, 192–202.
- Sholkovitz E. R. (1992) Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 77–84.
- Sholkovitz E. R. (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat. Geochem.* **1**, 1–34.
- Smith R. M., Martell A. E. and Motekaitis R. J. (1985) Prediction of stability constants. I. Protonation constants of carboxylates and formation constants of their complexes with class a metal ions. *Inorganica Chim. Acta* **99**, 207–216.
- Solomon D., Lehmann J., Harden J., Wang J., Kinyangi J., Heymann K., Karunakaran C., Lu Y., Wirick S. and Jacobsen C. (2012) Micro- and nano-environments of carbon sequestration: Multi-element STXM–NEXAFS spectromicroscopy assessment of microbial carbon and mineral associations. *Chem. Geol.* **329**, 53–73.
- 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.
- Stockdale A., Tipping E., Lofts S., Ormerod S. J., Clements W. H. and Blust R. (2010) Toxicity of proton–metal mixtures in the field: Linking stream macroinvertebrate species diversity to chemical speciation and bioavailability. *Aquat. Toxicol.* **100**, 112–119.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York.,
- Sutton R. and Sposito G. (2005) Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9009–9015.
- Szabó G., Gucci J., Reiller P., Miyajima T. and Bulman R. A. (2010) Effect of ionic strength on complexation of Pu(IV) with humic acid. *Radiochim. Acta* **98**, 13–18.
- Takahashi Y., Yamamoto M., Yamamoto Y. and Tanaka K. (2010) EXAFS study on the cause of enrichment of heavy REEs on bacterial cell surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5443–5462.
- Tang J. and Johannesson K. H. (2003) Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2321–2339.
- Tanis E., Hanna K. and Emmanuel E. (2008) Experimental and modeling studies of sorption of tetracycline onto iron oxides-coated quartz. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **327**, 57–63.

- Tanizaki Y., Shimokawa T. and Nakamura M. (1992) Physicochemical speciation of trace elements in river waters by size fractionation. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1433–1444.
- Tertre E., Hofmann A. and Berger G. (2008) Rare earth element sorption by basaltic rock: Experimental data and modeling results using the “Generalised Composite approach.” *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1043–1056.
- 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. (2005) Modelling Al competition for heavy metal binding by dissolved organic matter in soil and surface waters of acid and neutral pH. *Geoderma* **127**, 293–304.
- Tipping E., Lofts S. and Sonke J. E. (2011) Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environ. Chem.* **8**, 225–235.
- Tipping E., Rey-Castro C., Bryan S. E. and Hamilton-Taylor J. (2002) Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3211–3224.
- Tournassat C., Ferrage E., Poinssignon C. and Charlet L. (2004) The titration of clay minerals: II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 234–246.
- Usman M., Martin S., Cimetière N., Giraudet S., Chatain V. and Hanna K. (2014) Sorption of nalidixic acid onto micrometric and nanometric magnetites: Experimental study and modeling. *Appl. Surf. Sci.* **299**, 136–145.
- Vandenbergher R. E., Hus J. J. and Grave E. D. (1998) Evidence from Mössbauer spectroscopy of neo-formation of magnetite/maghemite in the soils of loess/paleosol sequences in China. *Hyperfine Interact.* **117**, 359–369.
- 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.
- Viers J., Dupré B., Polvé M., Schott J., Dandurand J.-L. and Braun J.-J. (1997) Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) : comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.* **140**, 181–206.
- Vilks P. (2011) *Sorption of Selected Radionuclides on Sedimentary Rocks in Saline Conditions – Literature Review.*, NWMO TR- 2011-12, Atomic Energy of Canada Limited, Toronto, Ontario, Canada.
- Wall N. A., Borkowski M., Chen J.-F. and Choppin G. R. (2002) Complexation of americium with humic, fulvic and citric acids at high ionic strength. *Radiochim. Acta* **90**, 563–568.
- Wall N. A. and Choppin G. R. (2003) Humic acids coagulation: Influence of divalent cations. *Appl. Geochem.* **18**, 1573–1582.
- Wang X. K., Rabung T., Geckeis H., Panak P. J., Klentze R. and Fanghänel T. (2004) Effect of humic acid on the sorption of Cm(III) onto γ -Al₂O₃ studied by the time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **92**, 691–695.
- 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.
- Weng L., Van Riemsdijk W. H. and Hiemstra T. (2008) Cu²⁺ and Ca²⁺ adsorption to goethite in the presence of fulvic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5857–5870.
- Weng L., Van Riemsdijk W. H. and Hiemstra T. (2009) Effects of Fulvic and Humic Acids on Arsenate Adsorption to Goethite: Experiments and Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 7198–7204.
- White A. F., Peterson M. L. and Hochella M. F. (1994) Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1859–1875.
- Worms I., Simon D. F., Hassler C. S. and Wilkinson K. J. (2006) Bioavailability of trace metals to aquatic microorganisms: importance of chemical, biological and physical processes on biouptake. *Biochimie* **88**, 1721–1731.
- Xu J., Marsac R., Costa D., Cheng W., Wu F., Boily J.-F. and Hanna K. (2017a) Co-Binding of Pharmaceutical Compounds at Mineral Surfaces: Molecular Investigations of Dimer Formation at Goethite/Water Interfaces. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 8343–8349.
- Xu J., Marsac R., Wei C., Wu F., Boily J.-F. and Hanna K. (2017b) Co-binding of Pharmaceutical Compounds at Mineral Surfaces: Mechanistic Modeling of Binding and Cobinding of Nalidixic Acid and Niflumic Acid at Goethite Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 11617–11624.
- Yu J.-Y., Park M. and Kim J. (2002) Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochem. J.* **36**, 119–132.
- Zavarin M., Powell B. A., Bourbin M., Zhao P. and Kersting A. B. (2012) Np(V) and Pu(V) ion exchange and surface-mediated reduction mechanisms on montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 2692–2698.