

Mobilité et disponibilité d'éléments traces métalliques dans les sols et eaux naturels et effet des composés organiques



Brigitte Botello Frias

Master 2 Chimie verte, Université de Strasbourg

Equipe Radiochimie

Institut pluridisciplinaire Hubert Curien

Stage du 05 Février 2018 au 05 Juillet 2018

Soutenance prévue le 25 Juin 2018

Responsables :

Mireille Del Nero

Chercheur CNRS

Anne Boos

Maitre de conférences, UNISTRA

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Mireille Del Nero, chargée de recherche à l'IPHC, de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon stage au sein de son équipe et de m'avoir aidé à la rédaction de ce rapport.

Je remercie également Oliver Courson et Sylvia Georg, pour leur encadrement, et leur conseil qui m'auront aidé tout au long de mon stage. Mais aussi tous les membres de l'équipe de Radiochimie, pour leur accueil et leur gentillesse.

Et enfin je remercie, Pascale Ronot et Islah El masoudi pour leur disponibilité et leur aide, qu'elles m'ont apporté durant ce stage.

Table des matières

I.	Introduction.....	1
I.1	Généralité.....	1
II.	Etat de l'art.....	2
II.1	Spéciation des ETMS dans les systèmes sol-eaux.....	2
II.2	La matière organique : structure et propriété des substances humiques.....	3
III.	Partie expérimentale.....	4
III.1	Prélèvement des échantillons.....	4
III.2	Extraction des M.O. des échantillons d'eau et de sol.....	5
III.3	Optimisation de protocole analytique.....	5
III.4	Méthodes analytiques.....	6
1)	Instrumentation ESI-FTMS.....	6
2)	ICPMS.....	6
III.5	Expérience de Désorption des ETM dans les sols.....	7
IV.	Résultats et discussion.....	7
IV.1	Caractéristiques des échantillons.....	7
IV.2	Analyse moléculaire de la M.O de l'écosystème de Fessenheim.....	9
1)	Analyse moléculaire de la M.O de type « CHON » de l'écosystème de Fessenheim.....	12
2)	Analyse moléculaire de la M.O de type «CHONPSCI» de l'écosystème de Fessenheim.....	16
V.	Conclusions et perspectives.....	17
VI.	Bibliographie.....	19
VII.	Annexes.....	21
1)	Protocole expérimental d'extraction et de purification des échantillons de sol.....	21
2)	Spectre de masse des échantillons d'eau.....	22
3)	Diagramme de Van Krevelen (VK) pour les échantillons d'eau.....	22
4)	Diagramme de VK pour les échantillons de sol.....	23
5)	Diagramme de VK, de l'échantillon d'eau du Canal en aval sans les C.O.....	24
	en commun avec les sols.....	24
6)	Diagramme de VK, de l'échantillon d'eau du Rhin en aval sans les C.O.....	25
	en commun avec les sols.....	25
7)	Diagramme de VK, comparaison de l'échantillon d'eau du Canal en aval.....	25
	avec le sol forestier (golf) amont est.....	25
8)	Diagramme de VK, comparaison de l'échantillon d'eau du Rhin en aval.....	25
	avec le sol forestier (golf) amont est.....	25
9)	Schéma bilan des échanges des ETM et des M.O.....	26

I. Introduction

I.1 Généralité

La centrale nucléaire de production d'électricité (CNPE) de Fessenheim a été ouverte en 1977 et compte parmi les 19 centrales nucléaires de France. Située dans le département du Haut-Rhin, à 30km de Mulhouse, celle-ci s'étend sur 106 hectares au bord du grand canal d'Alsace. Composée de 2 unités de 900 MW chacune, de type Réacteur à Eau sous Pression, celle-ci produit en moyenne chaque année 10 milliards de kWh, soit l'équivalent de 70% de la consommation d'une région comme l'Alsace. L'exploitation de la CNPE conduit à la production d'effluents rejetés par voie liquide et gazeuse, ceux-ci sont différenciés en trois catégories : des rejets radioactifs, chimiques et thermiques. Les principaux rejets radioactifs liquides et gazeux sont constitués par du tritium (^3H), du carbone 14, des iodes et d'autres produits de fission ou d'activation. Les rejets chimiques sont composés par les produits utilisés pour le conditionnement des installations ou sont générés directement ou indirectement à partir de ces produits. On y trouve : des nitrates, des chlorures, des composés organohalogénés, des sulfates, des phosphates et des détergents. De plus, on y trouve des composés métalliques tel que le cuivre et le zinc, dus à l'usure des matériaux. L'écosystème de Fessenheim, en plus d'être soumis à une activité industrielle telle que la centrale nucléaire, est également soumis à de fortes pressions anthropiques, telles que les activités agricoles et urbaines. Ces activités émettent une grande variété de micropolluants, à partir de plusieurs voies d'introduction dans l'environnement qui sont l'eau, l'air et le sol.

Du fait de cet environnement particulier incluant la CNPE et ses activités anthropiques avoisinantes, il est nécessaire de comprendre le fonctionnement de l'écosystème présent. Pour ce faire, regroupant plusieurs partenaires, l'IPHC, le LHyGeS, le LIMA, le LIVE, ont mis en place un projet pluri- et interdisciplinaire pour réaliser un « état des lieux » ayant pour but d'anticiper l'évolution du socio-écosystème de Fessenheim dans le cadre des politiques de transition énergétique actuelles et futures. Dans ce cadre, l'objectif de l'étude présentée ici est de mieux comprendre le comportement de trois éléments traces métalliques (ETM), le cuivre, le plomb et le zinc dans cet écosystème en lien avec la matière organique (M.O).

Le développement récent de la spectrométrie de masse haute résolution combinée à l'ionisation électrospray (ESI-FTMS) offre de nouvelles perspectives dans l'étude des M.O. Du fait de sa haute résolution, de sa haute précision en masse, cette technique novatrice est à ce jour la seule technique permettant l'identification, à l'échelle moléculaire, des milliers de molécules constitutives de mélanges complexes tels que les acides humiques (AHs) ou les acides fulviques (AFs). Un grand nombre d'études de terrain ont rapporté un rôle majeur des M.O dans le

comportement des ETMs tels que le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le plomb (Pb) dans les systèmes eaux-sols¹. Les M.O peuvent subir un fractionnement aux interfaces minéral/solution du fait de la sorption préférentielle à la surface des minéraux du sol de certaines molécules des M.O². Récemment, Fleury et Del Nero³, ont montré que ce fractionnement changeait l'ordre de rétention/mobilité des métaux dans les systèmes minéral-solution. Enfin, des expériences de sorption ont été réalisées et ont démontré d'une manière générale, une forte dépendance au pH de la co-sorption de cations métalliques et des M.O sur des surfaces minérales. Ainsi, à pH faible des complexes métal-M.O à la surface se forment, favorisant la rétention des ETMs, tandis qu'à pH élevé, des complexes aqueux métal-M.O se forment favorisant la mobilité des ETMs⁴. Il paraît donc indispensable d'analyser la M.O à l'échelle moléculaire afin de mieux comprendre le comportement des ETMs dans les milieux naturels.

Dans ce travail, une caractérisation à l'échelle moléculaire de la M.O des sols et des eaux de l'écosystème Fessenheim a été réalisée, afin de (i) déterminer s'il existe une évolution amont/aval de la M.O. du Rhin et du grand Canal dans l'environnement proche de la CNPE, et une différence entre le Rhin et le Canal, et (ii) si ces différences s'expliquent par la contribution de différents sols (agricoles ou forestiers) voire par l'activité de la CNPE.

Des analyses des eaux en Cu, Zn et Pb, et des expériences de désorption de ces ET des sols, ont également été réalisées afin de fournir des premières informations sur les relations possibles existant entre la distribution et les caractéristiques moléculaires de la matière organique et le comportement de migration / rétention de ces ETM.

II. Etat de l'art

II.1 Spéciation des ETMS dans les systèmes sol-eaux.

Les ETMs sont présents dans l'environnement à faible teneur et proviennent de l'érosion des roches mères de la croûte continentale terrestre. Les ETMs ne sont pas dégradables dans l'environnement, et subissent donc des transferts et des modifications de leur état chimique. Ce comportement est influencé par les conditions physico-chimiques des eaux, par la composition des sols naturels, mais aussi par la matière organique présente. En solution les ETMs peuvent donc être sous diverses formes chimiques (spéciation chimique). Dans les milieux naturels, nous retrouvons donc des ETMs sous leurs formes libres ou sous forme de complexes avec des ligands inorganiques ou organiques, et c'est cette répartition qui joue un rôle important dans leur mobilité et leur biodisponibilité. Les ligands inorganiques majeurs couramment rencontrés dans les milieux naturels sont F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- ⁵. En ce qui concerne les ligands organiques, ceux qui sont couramment rencontrés constituent les Substances humiques. Cependant, la

complexation des ETMs par des ligands organiques est moins bien connue que celle par les ligands inorganiques, car la diversité des SHs rend difficile l'identification des équilibres de complexation et la détermination des constantes thermodynamiques associées. Il a été reporté que ce sont principalement les groupes fonctionnels carboxyles et phénols qui sont mis en jeu lors de cette complexation ⁶. Cependant, selon les métaux complexés, le site de fixation des SHs ne sera pas le même. De plus, l'ordre d'affinité des métaux pour les surfaces des minéraux des sols n'est pas la même en fonction de la présence ou non des SHs⁴ et en fonction du fractionnement des M.O. lors de leur sorption à l'interface minéral-eau. La spéciation des ETMs à la surface des minéraux est également très largement dépendante de la composition minéralogique des sols et des roches. Le pH joue un rôle majeur, dans la sorption des ETMs car il va définir la charge de surface des minéraux et donc leur potentiel d'adsorption.

II.2 La matière organique : structure et propriété des substances humiques.

Le terme « matières organiques » regroupe l'ensemble des constituants organiques morts ou vivants, d'origine végétale, animale ou microbienne, présents dans le sol. Elles représentent en général 1 à 10 % de la masse des sols et diffèrent selon le milieu. La M.O est divisé en 3 familles : les matières organiques vivantes, les matières organiques fraîches, et la MO stable, comprenant les substances humiques. Les substances humiques représentent 40 à 60% du carbone organique dans les milieux naturels et sont considérées comme représentatives de la matière organique naturelle⁷. Toutefois, les SHs sont des mélanges de plusieurs milliers de substances organiques hétérogènes, différenciées en 3 classes selon leur solubilité en milieu aqueux⁸.

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

Leurs diversités en termes de nature, structure et réactivité des groupes fonctionnels ne permet pas de donner une description structurale pour chaque classe. Cependant quelques exemples de composés sont décrits dans la littérature (figure 1).

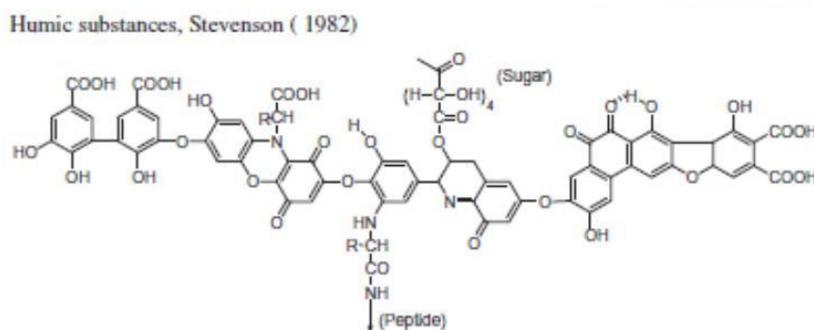


Figure 1: Structure d'une substance humique, Stevenson (1982)

Pour décrire ces assemblages moléculaires, trois modèles ont été proposés : les modèles polymérique, micellaire et supramoléculaire. Suite à des expériences par chromatographie d'exclusions stériques couplée à différentes techniques analytiques, ces assemblages moléculaires ne sont plus perçus comme des mélanges de macromoles de haut poids (~3000 Da) mais plutôt comme des associations supramoléculaires de composés de poids moléculaire relativement faible (~500 Da). De ce fait, il en résulte que les SHs sont très difficiles à appréhender, ce qui explique que dans la littérature nous retrouvons des constantes de complexation associées aux « bulk » c'est-à-dire à des mélanges de milliers de molécules présentant des propriétés chimiques (composition, acidité, aromaticité, groupes fonctionnels...) très variées⁹.

III. Partie expérimentale

III.1 Prélèvement des échantillons

Des échantillons d'eaux et de sols ont été prélevés au niveau du Haut-Rhin, dans un périmètre de 11 km autour de Fessenheim (figure 2). Ainsi, des échantillons d'eaux du Rhin et du Canal ont été collectés en amont et en aval de Fessenheim. Pour ce faire, 11 L sont prélevés à partir d'une pompe et stockés dans des bidons en téflon. En ce qui concerne les sols, des échantillons ont été prélevés à une profondeur de 0 à 5cm. De plus, ces prélèvements ont été faits dans des milieux différents tels que des milieux forestiers et agricoles. Le protocole d'extraction des substances humiques utilisé pour les sols et pour les eaux, est adapté de la norme NF EN ISO 12782-4 : 2012 permettant d'isoler les acides humiques et fulviques en fonction de leur solubilité en milieu aqueux.

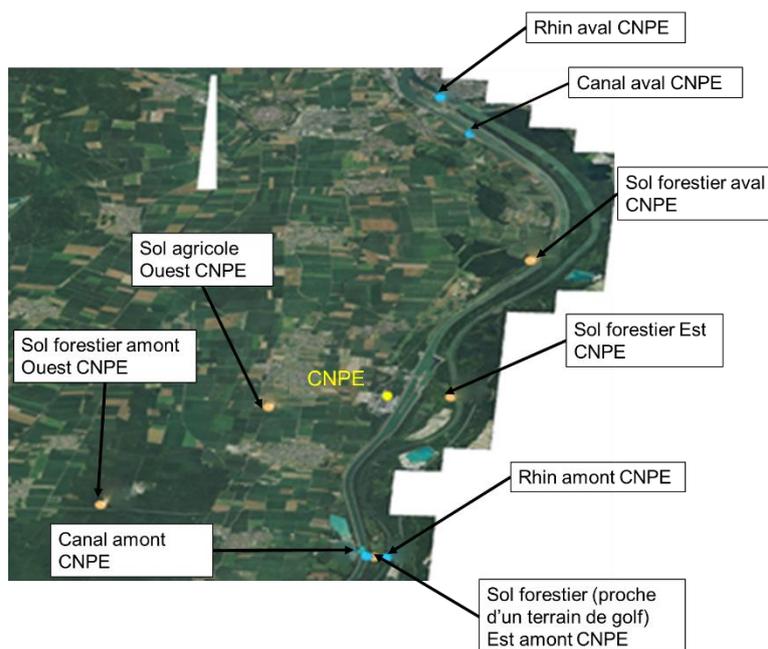


Figure 2 : Carte des lieux de prélèvement

III.2 Extraction des M.O. des échantillons d'eau et de sol

Des extractions des substances humiques ont été réalisées pour tous les échantillons d'eaux et de sols, pour permettre de caractériser ces substances à l'échelle moléculaire par spectrométrie de masse haute-résolution à ionisation electrospray (ESI-FTMS). Ainsi, lorsque les solutions sont à $\text{pH} < 2$ les AHs précipitent et les autres composés (Acide hydrophile, hydrophobe, Acide fulvique) sont séparés à l'aide d'une extraction par la résine OASIS ou par la résine DAX-8.

III.3 Optimisation de protocole analytique

Il existe de nombreux adsorbants commerciaux pour l'extraction sur phase solide, avec des spécificités qui leur sont propres en fonction de ce que l'on souhaite récupérer. Lors de ce stage, les adsorbants utilisés, comme dit précédemment, ont été la DAX-8 et l'OASIS WSB.

La résine Supéelite DAX-8 formée d'ester acrylique non-ionique et faiblement polaire, permet de retenir la fraction soluble des SHs quelque que soit le pH et plus particulièrement les acides hydrophobes. Cette méthode fait office de référence pour l'extraction des SHs des sols et est notamment suivie par l'international humic substance society (IHSS, St. Paul, MN, USA). En vue de leurs analyses par spectrométrie de masse, les solutions obtenues sont ensuite extraites sur une résine échangeuse d'ions AG50W-X8 afin de les dessaler (Bio Rad, 200-400 mesh, saturée H^+). Avant l'utilisation de la DAX-8, des étapes de purification et de conditionnement sont nécessaires. Tout d'abord, celle-ci est purifiée sur Soxhlet séquentiellement pendant 24h à l'acétonitrile puis au méthanol afin d'éliminer toutes les impuretés organiques potentiellement présentes. Ensuite lors de l'étape de conditionnement, la résine est mise en contact avec de l'eau pure durant 1h puis avec de l'acide chlorhydrique durant 1h également.

Contrairement à la DAX-8, les cartouches OASIS WSB permettent de retenir les composés à la fois apolaires et polaires à l'aide de l'adsorbant copolymère hydrophile-lipophile. Avant toute utilisation il est nécessaire de conditionner la résine afin d'éliminer toute impureté ou humidité possiblement présentes. Pour ce faire, on rince une première fois avec 5 ml de méthanol puis avec 10 ml d'eau pure. Ensuite 400 ml d'échantillon qui ont été préalablement acidifiés à pH 2 (par HCl 32%) sont élués à l'aide d'un système d'aspiration. Les composés d'intérêts retenus par la cartouche sont récupérés par un éluant méthanol/eau pur (90/10). Enfin, la solution est séchée sous la rampe à vide pour éliminer le solvant présent et est reprise avec une solution d'acide nitrique à pH 3.

Pour les sols, les extractions ont été réalisées à l'aide de la résine DAX-8 (annexe 1). Contrairement aux sols, les eaux extraites à l'aide de la DAX-8 ont montré des pics caractéristiques de chlorure de fer lors de l'analyse à la spectrométrie de masse. Ces pics, ayant

une grande intensité, n'ont pas permis d'analyser les composés organiques (C.O) présents. Ainsi, pour les échantillons d'eaux étudiés dans cette étude, les extractions ont été réalisées avec une résine OASIS.

III.4 Méthodes analytiques

1) Instrumentation ESI-FTMS

Un spectromètre de masse hybride Thermo Scientific LTQ Orbitrap couplé à une source ESI a été utilisé pour l'analyse en mode d'ionisation négatif des solutions obtenues à partir de l'extraction à la DAX ou à l'OASIS. Les échantillons ont été infusés directement dans la source ESI à un potentiel 3,5 kV avec un débit de 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, en utilisant l'azote comme gaz vecteur. Les paramètres instrumentaux (température et tension du capillaire, tension de cône) ont été optimisés individuellement pour une transmission optimale des ions de rapports m/z élevés. Le capillaire de la source a finalement été maintenu à -50 V et 275 °C, et une tension de cône -240 V a été appliquée. Pour chaque échantillon, trois spectres ESI-FTMS ont été enregistrés sur des gammes différentes : de 120 à 400 m/z, de 400 à 798 m/z puis de 120 à 798 m/z. Afin d'améliorer la précision de masse pour les ions de faibles rapports m/z ainsi que le rapport signal sur bruit (S/B) pour les ions de m/z élevés. De plus, 500 acquisitions (2s par acquisition) ont été réalisées pour chaque spectre ESI-FTMS enregistré.

A partir de ces spectres MS obtenus, des formules élémentaires ont été attribuées aux pics détectés avec un rapport signal-sur-bruit (S/B) > 4 en utilisant le logiciel Xcalibur. Les formules élémentaires attribuées ont été calculées en considérant des atomes de ^{12}C , ^1H , ^{16}O , ^{14}N , ^{31}P , ^{32}S et ^{35}Cl , avec des limites de nombre d'atomes égales à 200, 600, 50, 7, 3, 3 et 3. Les formules dont les masses théoriques diffèrent de plus de 3 ppm de la masse mesurée ne sont pas pris en compte. Pour les valeurs paires de m/z (masses impaires), les pics correspondant aux espèces possédant un isotope ^{13}C ont été rejetés

2) ICPMS

Afin de quantifier les concentrations en élément traces métalliques des sols et des eaux, des analyses ont été réalisées avec un spectromètre de masse à plasma couplé par induction (ICP-MS) Thermo Elemental X7. Pour ce faire, les échantillons d'eau (500 ml) sont filtrés à 0.45 μm et acidifiés à partir de HNO_3 concentré (10 ml) puis chauffés jusqu'à perte totale de liquide. Le dépôt est ensuite repris avec 15 ml de HNO_3 2%. En ce qui concerne les sols, les échantillons sont préalablement séchés à la température ambiante puis tamisés (1 mm). Ensuite, une minéralisation par voie humide est réalisée, avec deux techniques de chauffage différentes, par micro-onde et par

un système digiprep. Lors de la minéralisation par micro-onde, 0.20 g de sols sont mis en solution avec 4 ml d'eau régale dans des réacteurs en téflon. La température souhaitée (200 °C) est atteinte en 10 min puis après 30 min de pallier la température redescend à ~50 °C. Pour finir, la solution obtenue est filtrée à 2.7 µm. Lors de la minéralisation par le système digiprep, 0.40 g d'échantillons sont introduits avec 10 ml de HNO₃ concentré dans un réacteur en téflon. La température souhaitée (100 °C) est atteinte en 12min puis après 2h de pallier la température redescend. Pour finir, la solution obtenue est filtrée à 2.7 µm.

III.5 Expérience de Désorption des ETM dans les sols

Le pH est un facteur important dans la mobilité des ETMs contenus dans les sols. Ainsi, afin de cerner le comportement des ETMs dans les sols, des expériences de désorption en fonction du pH ont été réalisées. Pour ce faire 50 mg d'échantillon séchés et tamisés à 1mm sont mis en contact avec une solution à pH 3 et une solution à pH 5 (ajustement du pH avec de l'acide nitrique). Ensuite les échantillons sont mis sous agitation durant 24h, puis centrifugés (9000 tr/min pendant 2h) et enfin filtrés à 0.45 µm. Les surnageant sont analysés par ICPMS pour déterminer les quantités de Cu, Pb et Zn désorbées.

IV. Résultats et discussion

IV.1 Caractéristiques des échantillons

	pH	T (°C)	Conductivité (µS.cm ⁻¹)	Saturation en oxygène (%)	C inorganique (mg.L ⁻¹)
Rhin amont	8.50	10.9	364	73.1	33.4
Canal amont	7.69	11.7	374	56.5	34.46
Rhin aval	7.44	6.5	399	77.2	35.3
Canal aval	7.65	7	390	75.7	35.14

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimique des échantillons d'eau

À la suite des prélèvements des échantillons dans le Rhin et le Grand Canal, des mesures du pH, de la température, de la conductivité et de la saturation en oxygène ont été effectuées. Ces paramètres jouent un rôle important sur les processus d'échange des ETMs à l'interface eau-sédiment¹⁰. Le C inorganique a été mesuré selon la norme ISO 14235: 1998, par un laboratoire partenaire « Laboratoire Réactions et Génie des Procédés ». Les teneurs en C inorganique total d'eaux à différents pH et à l'équilibre vis-à-vis du CO₂ atmosphérique ont été calculées à partir de

l'utilisation du code thermodynamique CHEAQS et sont reportées dans la figure 3. Il apparaît que les eaux du Canal à l'amont/l'aval de la CNPE et celles du Rhin à l'aval, dépassent la quantité de carbonates à l'équilibre avec une pression atmosphérique de $3.14.10^{-4}$ atm. Ceci implique, que les eaux du Canal amont/aval et le Rhin aval sont très carbonatées, et potentiellement propices à former des complexes carbonatés stables avec des ETM.

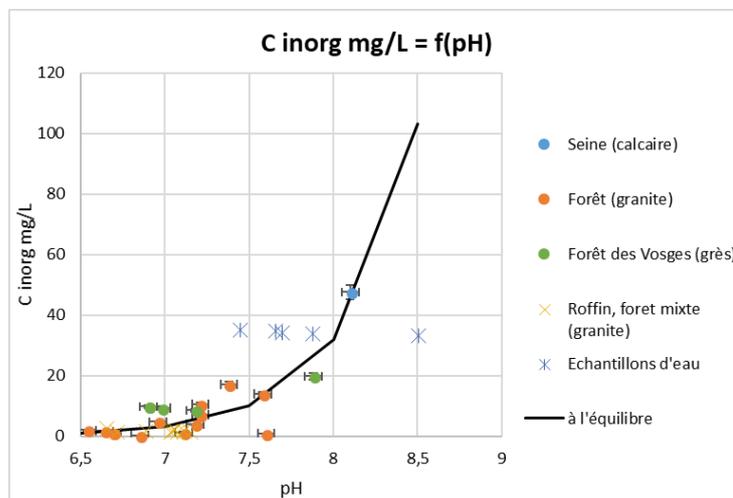


Figure 3 : Graphique des teneurs en C inorganique total en fonction du pH pour les échantillons d'eau prélevés dans notre zone d'étude et comparaison avec des données sur la Seine et des cours d'eau forestiers

Les teneurs en éléments traces métalliques pour les eaux sont présentées dans le tableau 2. L'élément trace le plus abondant est le Zn, marqué par une concentration maximale de $8.73 \mu\text{g.L}^{-1}$, ensuite par ordre décroissant se trouvent le Pb et le Cu. On observe une différence de concentration entre le Rhin et le Canal à l'aval de la CNPE, avec des concentrations plus élevées en Cu et surtout en Pb pour le Canal que pour le Rhin (l'inverse est observé pour Zn). Ce résultat reflète certainement une différence dans le fonctionnement des deux systèmes. Les résultats obtenus pour le calcul de la spéciation de Pb, Cu et de Zn dans les eaux à l'aval (sans tenir compte de la matière organique) à partir du code géochimique CHEAQS indiquent que Cu est principalement sous forme de complexe carbonaté $\text{CuCO}_3(\text{aq})$ (66% et 72% du Cu pour le Rhin et le Canal, respectivement). Il en va de même mais dans une moindre mesure pour le Pb sous forme de complexe carbonaté $\text{PbCO}_3(\text{aq})$ (53% et 60% du Pb pour le Rhin et le Canal, respectivement). Ces calculs de spéciation sont en accord avec des concentrations en Cu et Pb plus élevées dans le Canal que dans le Rhin, étant donné que les complexes carbonatés sont des formes potentiellement mobiles. Les calculs de spéciation indiquent que pour le zinc, sa forme majoritaire est sous forme cationique Zn^{2+} , potentiellement très mobile. Une autre différence réside entre l'amont et l'aval du Rhin et du Canal, qui montre que les concentrations de Cu, Pb, et Zn sont plus élevées à l'aval que à l'amont (excepté pour Pb dans le Rhin).

	Rhin amont	Canal amont	Rhin aval	Canal aval
Cu	< LD	0.03	0.43	0.66
Zn	< LD	< LD	8.73	7.01
Pb	0.46	< LD	0.26	1.71

Tableau 2 : Valeurs des concentrations obtenues en $\mu\text{g.L}^{-1}$, pour les échantillons d'eau

Les évaluations des teneurs en élément traces métalliques labiles des sols, présentées dans le tableau 3 pour le Pb, sont obtenues à partir des expériences de désorption à différents pH (voir partie expérimentale). Les quantités désorbées pour Cu et pour Zn (hormis pour le sol forestier Ouest à l'amont du CNPE) sont situées en dessous des limites de détection. La valeur de la quantité de Pb désorbée du sol varie en fonction du pH et du sol considéré. Les concentrations du Pb lors d'une désorption à pH 3 sont plus élevées que lors d'une désorption à pH 5. Ceci s'explique par le fait que le pH contrôle les concentrations à l'équilibre des ETMs lors de l'adsorption / désorption des ETMs aux interfaces minéral-eau¹¹. Les quantités maximales de Pb désorbées sont observées pour le sol forestier à l'amont de la CNPE et au sol agricole, quel que soit le pH considéré. Ce résultat illustre le fait que les sols possèdent des propriétés de rétention différentes les uns aux autres. Plus précisément le sol forestier en amont de la CNPE et le sol agricole qui sont situés du côté ouest ont des propriétés de rétention plus faibles que celles des autres sols considérés. Ces sols contribuent potentiellement aux apports en ETM (Zn et Pb) dans les eaux du Canal.

	Désorption pH 3 ($\mu\text{g/g}$)					Désorption pH 5 ($\mu\text{g/g}$)				
	Sol forestier amont est (golf)	Sol forestier amont ouest	Sol agricole Ouest	Sol forestier est	Sol forestier aval	Sol forestier amont est (golf)	Sol forestier amont ouest	Sol agricole Ouest	Sol forestier amont est	Sol forestier aval
Pb	0.29	1.54	0.75	0.33	0.24	0.28	0.31	0.32	0.25	0.24
Zn	-	2.14	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 3 : Valeurs des concentrations en $\mu\text{g/g}$ obtenues pour la désorption des sols

IV.2 Analyse moléculaire de la M.O de l'écosystème de Fessenheim

La spectrométrie de masse à transformée de Fourier et à ionisation par électro-nébuliseur est une technique avancée et performante pour étudier la M.O à l'échelle moléculaire et obtenir des informations sur la nature des composés constitutifs de la M.O., e.g., formule brute, nombre de groupes fonctionnels, structure¹². Cette technique relativement récente est de plus

en utilisée pour étudier les matières organiques dissoutes (MOD) des eaux naturelles ², les substances humiques extraites de sols ou tourbières¹³.

La figure 4, reporte le spectre de masse obtenu dans la gamme 120-798m/z, pour la matière organique dissoute extraite d'un échantillon d'eau prélevé dans le Rhin, à l'amont de la CNPE.

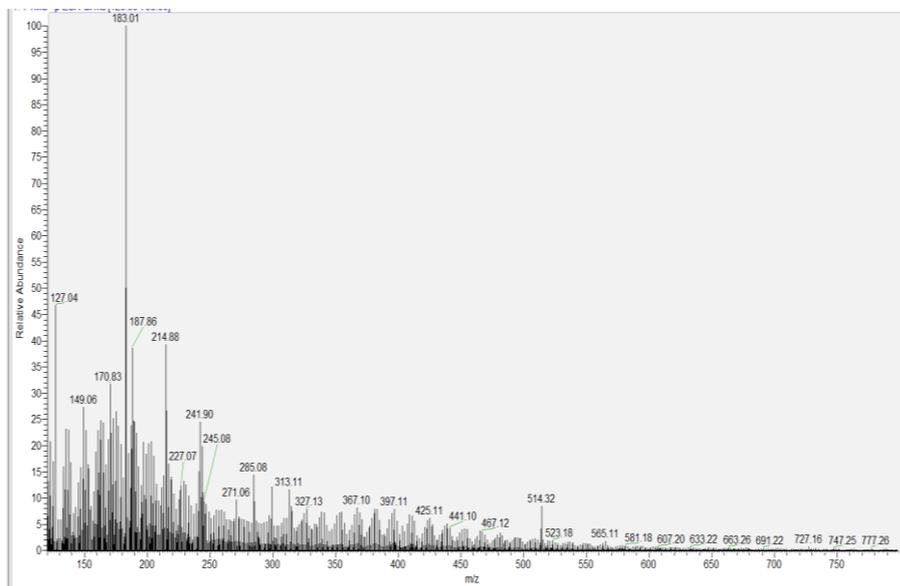


Figure 4: Spectre de masse dans la gamme 120-798 m/z de l'échantillon du Rhin amont en amont de la CNPE

Les spectres de masse enregistrés (en mode d'ionisation négatif) montrent une forte intensité pour les valeurs m/z impaires qui dominent le spectre, et une faible intensité pour les valeurs m/z paires. Il a été rapporté dans la littérature que ces derniers pics correspondent soit à des isotopes ¹³C des ions de m/z impair, soit à des composés contenant un atome d'azote⁴. Plusieurs pics sont observés à une même masse nominale, (allant de 8 à 14 pics résolus) ce qui illustre la haute résolution de la technique et implique une grande richesse dans le nombre de molécules constitutives de cette MOD. En effet, 3050 pics ont été détectés avec un rapport S/B > 4 pour cet échantillon. Nous pouvons constater à partir de 400 m/z une diminution de l'intensité des pics et une absence de pics à partir de 800 m/z. Ceci est compatible avec le concept d'assemblage moléculaire des acides organiques complexes proposé par Piccolo et al⁹, s'explique par le fait que lors de l'analyse ESI-MS, les liaisons faibles reliant les molécules organiques de l'assemblage supramoléculaires sont rompues, dissociant ainsi les composés organiques de poids moléculaire ne dépassant pas les quelques kDa. Lorsque nous effectuons le même type d'analyse pour les autres échantillons d'eau prélevés dans le Rhin ou dans le Canal, nous retrouvons de nombreux pics aux mêmes valeurs de m/z (annexe 2).

A partir de ces spectres de masse, des formules élémentaires ont été attribuées avec la méthode expliquée dans la partie III. 4. Ainsi une identification allant de 76% à 82% des pics détectés a été

obtenue pour les MOD des eaux prélevées, et une identification de 59% à 76% a été obtenue pour les acides fulviques extraits des échantillons de sols prélevés. Les diagrammes de Kendrick et de Van Krevelen sont parmi les représentations les plus largement utilisées dans la littérature, et présentent une visualisation plus claire face à la multitude des données fournies par ESI-FTMS grâce à la sélection et la normalisation des informations structurales les plus pertinentes. La représentation de Van Krevelen (figure 5a) est un diagramme dans lequel on reporte le ratio atomique H/C de chaque molécule identifiée en fonction de son ratio atomique O/C. Ce type de diagramme permet également de visualiser trois classes de composés organiques sur la base de leur indice d'aromaticité (I.A.)¹⁴. Nous pouvons ainsi faire la distinction entre les composés ayant une formule chimique brute compatible avec une structure aromatique polycyclique (PACs, ayant $0,67 < I.A.$), une structure aromatique non condensée (NCAs, ayant $0,5 < I.A. < 0,67$), ou révélant un caractère aliphatique ($I.A. < 0,5$)¹⁴. Le diagramme de Kendrick (figure 5b) représente le KMD^* en fonction de la masse nominale des composés, ce qui permet de regrouper des molécules homologues dont les structures ne diffèrent que par la présence d'un groupe donné (e.g. $-CH_2$). Ainsi cette représentation permet de montrer la diversité des composés organiques présents.

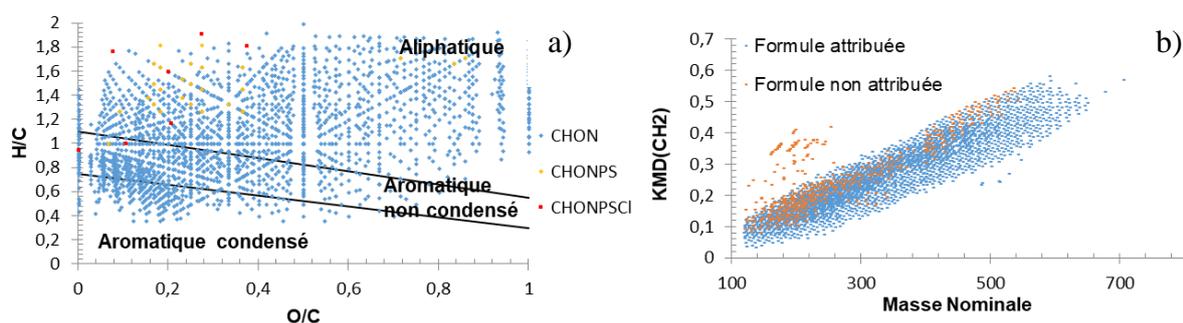


Figure 5 : a) Diagramme de Van Krevelen de l'échantillon d'eau du Rhin en amont ; b) Diagramme de Kendrick de l'échantillon d'eau du Rhin en amont

Ainsi pour le Rhin en amont, nous pouvons dire qu'il est globalement riche en composés organiques, et que ces composés présentent une grande diversité dans leur composition chimique, leur taux d'oxygénation et dans leur indice d'aromaticité. Il est essentiellement constitué d'aromatiques condensés de O/C faibles ($\approx 0,1-0,2$), d'aromatiques non condensés peu oxygénés, et d'aliphatiques peu à très oxygénés.

$$* KM = M_{mesurée} \times \frac{\text{masse nominale d'un } CH_2 \text{ (14,00000 Da)}}{\text{masse exacte d'un } CH_2 \text{ (14,01565 Da)}} \text{ avec } KMD = M_{nominale \text{ mesurée}} - KM$$

1) Analyse moléculaire de la M.O de type « CHON » de l'écosystème de Fessenheim

a) *Comparaison des MOD des eaux du Rhin et du Canal*

	Rhin amont	Canal amont	Rhin aval	Canal aval
Composé détecté	3301	3996	3050	4512
Composé attribué	2702	3073	2481	3416
% d'attribution	82	77	81	76

Tableau 4 : Résultats des composés attribués et détectés des échantillons d'eau

L'analyse ESI-MS et les diagrammes de Van Krevelen obtenus pour les MOD des échantillons d'eau (voir Annexe 3), suggèrent que les eaux du Rhin et Canal présentent de grandes similitudes dans la nature de leurs composés organiques. Chaque échantillon comporte des aromatiques condensés peu oxygénés, des aromatiques non condensés peu oxygénés et des composés aliphatiques peu à très oxygénés. Ces échantillons présentent aussi des différences. La première différence visible réside entre le Rhin et le Canal. Tout d'abord, le nombre de composés détectés et attribués est supérieur pour le canal que pour le Rhin (voir tableau 4). En effet, on observe que pour le Rhin une valeur maximale de 3050 composés détectés et une valeur maximale de 2481 composés attribués ont été obtenues tandis que pour le Canal une valeur maximale de 4512 composés détectés et une valeur maximale de 3416 composés attribués ont été obtenues. Ensuite, le canal est plus riche en composés aromatiques condensés peu oxygénés, en aromatiques non condensés, et en aliphatiques très oxygénés. La deuxième différence visible réside dans l'évolution dans l'espace de la M.O du Canal. En effet, un accroissement du nombre de molécules détectées de 516 et du nombre de composés attribués de 343 est obtenu. Toutes ces différences observées peuvent être liées à des apports différenciés de molécules organiques issues d'activités environnantes ou de sols qui sont différents, mais également à des échanges entre eaux et sédiments qui varient entre le Rhin et le Grand Canal. Pour mieux percevoir les similitudes et les différences, une comparaison des C.O présents dans les différents échantillons est effectuée, afin d'identifier les composés communs à tous les échantillons d'eaux prélevés et les composés spécifiques à chaque échantillon (figure 6).

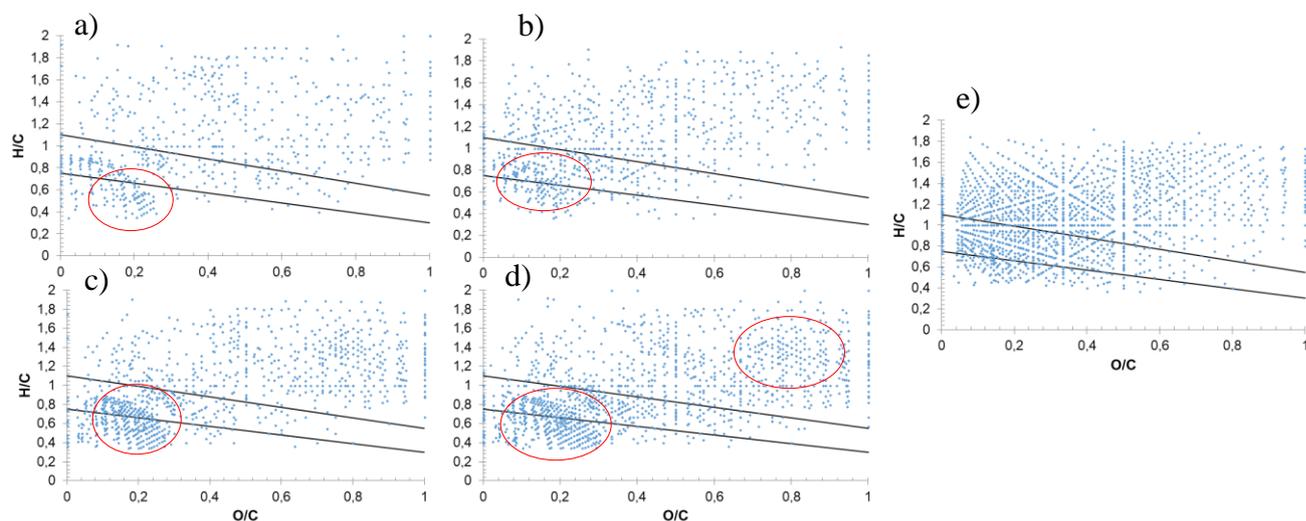


Figure 6 : Diagramme de Van Krevelen représentant la comparaison des échantillons d'eau : a) C.O spécifiques du Rhin en amont ; b) C.O spécifiques du Rhin en aval ; c) C.O spécifiques du Canal en amont ; d) C.O spécifiques du Canal en aval ; e) C.O en commun

Ceci a permis de mettre en évidence le fait que toutes les eaux ont un grand nombre de C.O en commun, et plus précisément des aromatiques condensés peu oxygénés, des aromatiques non condensés peu oxygénés et des aliphatiques peu et très oxygénés. Nous observons cependant une différence très marquée entre le canal et le Rhin. Les diagrammes de Van Krevelen du Grand Canal montrent une plus grande densité de points que ceux du Rhin dans la région des composés aromatiques condensés peu oxygénés (de $0,1 \leq O/C \leq 0,2$) et dans la région des composés aliphatiques très oxygénés ($O/C \geq 0,6$). Dans une moindre mesure, on observe cette différence entre le canal amont et aval, ce dernier montrant une augmentation du nombre de composés aromatiques condensés peu oxygénés et des aliphatiques très oxygénés. Etant donné que ces composés très oxygénés sont susceptibles de porter de nombreuses fonctionnalités oxygénées (groupements carboxyliques, phénoliques...), ces résultats suggèrent des différences dans la réactivité chimique des MOD entre eaux du Rhin et du Canal, et le long du Canal.

b) Comparaison des M.O des sols

	Sol forestier amont Est (golf)	Sol forestier amont Ouest	Sol agricole Ouest	Sol forestier Est	Sol forestier aval
Composé détecté	5991	3401	2896	3731	3363
Composé attribué	4568	2119	1719	2708	2513
% d'attribution	76	62	59	73	75

Tableau 5 : Résultats des composés détectés et attribués pour les échantillons de sol

Pour les M.O extraits des sols, des diagrammes de Van Krevelen ont également été obtenus à partir des spectres de masse ESI(-)MS obtenus pour chaque échantillon de sols dans les gammes

de m/z 120-400, 400-798, et 120-798 (voir Annexe 4). Nous constatons que les sols présentent de grandes similitudes dans leurs C.O. Chaque échantillon comporte des aromatiques condensés peu oxygénés, des aromatiques non condensés peu oxygénés et des aliphatique peu à très oxygénés. Des différences existent entre les sols forestiers et le sol agricole, d'une part, et entre le sol forestier proche d'un terrain de golf et les autres sols forestiers étudiés, d'autre part, du point de vue du nombre de composés détectés et attribués. En effet, le nombre de composés détectés et attribués est plus grand pour le sol forestier proche du terrain de golf (5991/4568 respectivement) que pour les autres sols forestiers (3498/2447) et pour le sol agricole (2896/1719). Pour mieux cerner les similitudes et les différences, une comparaison des échantillons est effectuée, afin d'obtenir les molécules organiques communes à tous les types de sol, et les molécules spécifiques à chaque échantillon (figure 7).

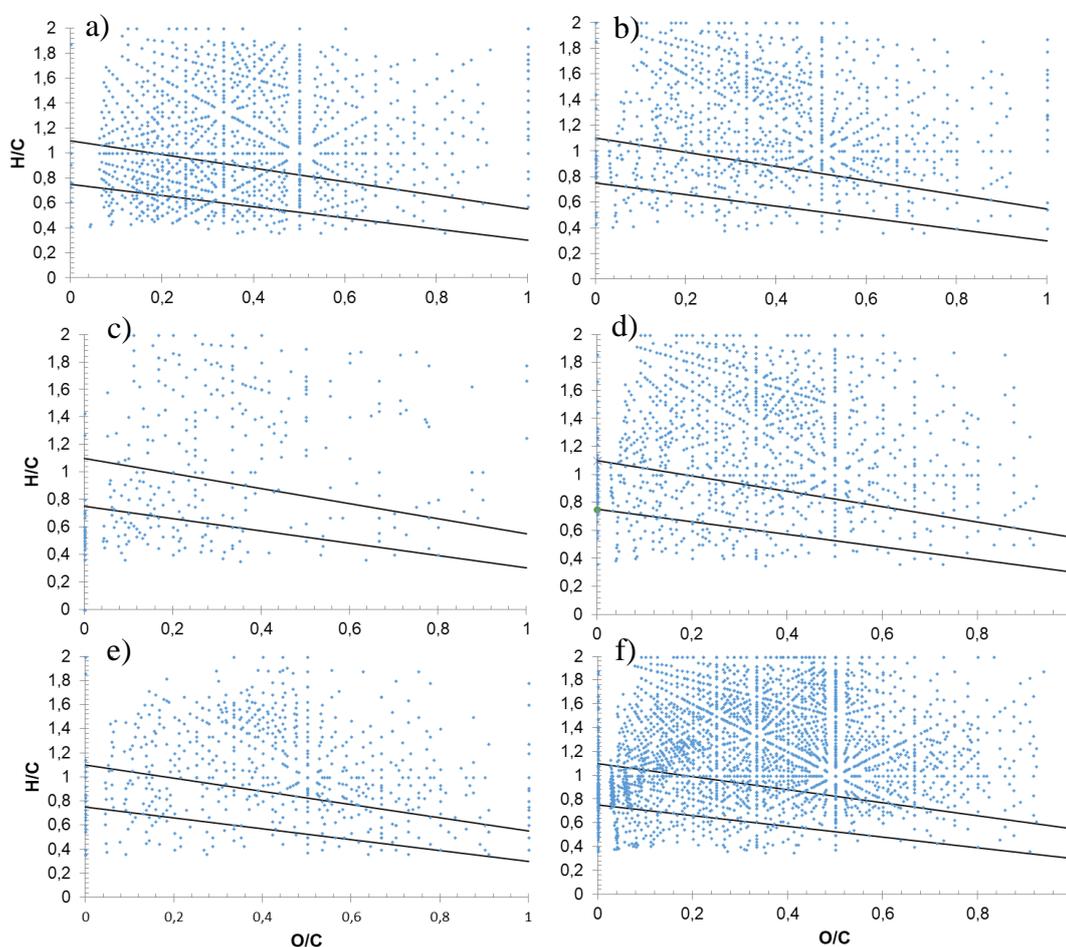


Figure 7: Diagramme de Van Krevelen représentant la comparaison des échantillons de sol. a) C.O en commun; b) C.O spécifiques du sol forestier en aval; c) C.O spécifiques du sol agricole à l'Ouest; d) C.O spécifiques du sol forestier en amont est; e) C.O spécifiques du sol forestier en amont ouest ; f) C.O spécifiques du sol forestier, proche du terrain de golf en amont est

Cette comparaison montre que les sols ont des C.O en commun mais également des C.O différents. Les sols forestiers contiennent plus de composés aromatiques condensés et non condensés, et plus d'aliphatiques oxygénés que le sol agricole. Dans un deuxième temps, nous constatons une différence entre les sols forestiers est et ouest. En effet, les sols forestiers ouest

comportent moins de composé peu oxygénés ($O/C < 0.5$). Une troisième différence, plus que marquée, est celle qui oppose le sol forestier proche d'un terrain de golf avec les autres sols. Ce sol très particulier montre une forte présence d'aromatiques peu condensés peu oxygénés et d'aliphatiques peu oxygénés. Ces différences de C.O présents dans ces sols, feront que les sols n'auront pas les mêmes apports vis-à-vis du Grand canal et du Rhin. Ainsi, les sols forestiers coté Est auront tendance à apporter des composés peu oxygénés et des aromatiques condensés aux eaux du canal et du Rhin. De plus, la différence dans la composition et les propriétés des acides fulviques des différents sols confèrera des propriétés de rétention différentes de ces sols vis-à-vis des éléments traces métalliques. L'apport d'éléments traces métalliques des sols aux eaux sera donc probablement différente pour chaque type de sol considéré (agricole, forestier, ou forestier fortement anthropisé/golf). Pour mieux entrevoir ces échanges entre les sols et les eaux, une comparaison de la M.O a été réalisée.

c) Comparaison des sols et des eaux

Les comparaisons effectuées précédemment pour les eaux et les sols (figure 6 et 7) ont montré qu'il existait une différence plus marquée entre les différents sols étudiés, qu'entre les eaux. Pour mieux cerner les échanges qui ont lieu entre les compartiments sol-eau, les valeurs de m/z obtenues pour les composés organiques identifiés dans les sols ont été comparées aux valeurs de m/z enregistrées pour les composés organiques identifiés dans chaque échantillon d'eau (voir annexe 5 et 6), Cette démarche permet d'identifier, parmi les composés présents dans les eaux, ceux qui proviennent potentiellement des sols. Pour l'échantillon prélevé dans le Canal à l'aval de la CNPE, l'apport potentiel du sol aux composés organiques identifiés dans le Grand Canal correspond à 2360 molécules soit une contribution de 69%. Quant à l'échantillon prélevé dans le Rhin à l'aval de la CNPE, l'apport potentiel des sols correspond à 1957 molécules soit 79% des composés organiques identifiés dans le Rhin. Il est à noter que le sol forestier proche d'un terrain de golf contribue à hauteur de 65% pour le Canal à l'aval (2226) et de 66% pour le Rhin aval (1636) (annexe 7 et 8). Ainsi, un résultat important est que les constituants organiques des eaux à l'aval de la CNPE proviennent majoritairement des sols.

Pour l'eau du Canal à l'aval, en particulier, la majorité des molécules de type aromatiques condensés peu oxygénés qui constituent l'une des régions du diagramme de Van Krevelen avec une grande densité de points, a pour origine principale les sols forestiers. Néanmoins, contrairement au Rhin, on observe pour l'eau du Canal à l'aval un ensemble d'aromatiques condensés ayant un ratio O/C compris entre 0,2 et 0,3 non identifiés dans les sols, ainsi que des molécules aliphatiques se répartissant dans une zone du diagramme V.K. correspondant à des ratio O/C très élevés ($>0,7$). L'origine de ces molécules identifiées spécifiquement dans cette eau

reste à explorer et ne peut être précisée à partir de nos données actuelles, étant donné que des procédures d'extraction différentes ont dû être utilisées pour les matières organiques des sols et des eaux.

2) Analyse moléculaire de la M.O de type «CHONPSCI» de l'écosystème de Fessenheim

a) Comparaison des MOD des eaux du Rhin et du canal

Les résultats obtenus pour les échantillons d'eau montrent une majorité de composés de type « CHON » représentant ~98% du total des molécules identifiées, et une minorité de composés de type « CHONPS » et « CHONPSCI » constituant 1 à 2% des molécules identifiées (annexe 3). Les composés CHONPS sont pour les quatre échantillons d'eau étudiés, des composés aliphatiques peu oxygénés. Selon les résultats décrits en annexe 3, on constate que le Canal en aval de la CNPE comporte plus de composés CHONPS et CHONPSCI, que le Rhin à l'aval. Lors de la comparaison du Canal aval et du Rhin aval, des composés CHONPS en commun ont été retrouvés, tandis qu'aucun composé de type CHONPSCI commun n'a été trouvé. Néanmoins, le même type de formules brutes est obtenu pour tous les composés CHONPS identifiés dans les eaux, à savoir des composés constitués au maximum de 1 atome de phosphore et de 3 atomes de soufre. Le même type de formules brutes est obtenu pour les molécules de type CHONPCI identifiées dans les eaux, qui présentent toutes au maximum 3 atomes Cl. Néanmoins, les molécules de type CHONPSCI sont plus oxygénées dans l'eau prélevée à l'aval du Canal que dans le Rhin (Tableau 6). Les composés CHONPSCI du canal sont situés dans la partie du diagramme de Van Krevelen correspondant à $O/C < 0.65$, tandis que pour le Rhin ils se situent dans la partie correspondant à $O/C < 0.40$. Ces différences confèrent au Canal aval et au Rhin des propriétés de complexation différentes vis-à-vis des ETM. Une autre différence se situe entre les eaux du Canal à l'amont et à l'aval de la CNPE. En effet, il apparaît que le Canal gagne en composés contenant P, S et Cl le long de son cours. Pour préciser l'origine de cet enrichissement, et discriminer les apports dus aux activités anthropiques des apports naturels (sols et activités microbiennes), il faudrait réaliser une étude approfondie comprenant l'extraction des micropolluants organiques et l'identification de ces micropolluants et de leurs métabolites^{15,16}.

Rhin aval	Canal aval
C ₁₇ H ₃₄ O ₃ N ₅ C ₁₃ P	C ₂₀ H ₁₈ O ₆ Cl ₃
C ₁₃ H ₂₂ O N ₄ C ₁₃	C ₂₀ H ₃₀ O ₃ N ₂ Cl ₃
C ₁₃ H ₂₈ N ₄ Cl ₂ P	C ₁₃ H ₂₈ O N ₄ Cl ₂ P
C ₁₁ H ₂₀ O ₃ N ₄ Cl ₂ P	C ₁₁ H ₂₂ O ₃ N ₄ Cl ₂ P
C ₁₄ H ₃₀ N ₄ Cl ₂ P	C ₁₃ H ₂₆ O ₂ N ₄ Cl ₂ P
C ₂₀ H ₃₁ O ₄ N Cl S ₃	C ₁₅ H ₂₉ O ₆ N ₂ Cl P
C ₂₀ H ₁₈ N ₂ Cl S ₂	C ₁₃ H ₂₁ O ₈ N ₂ Cl P
C ₁₉ H ₁₈ O ₂ N ₂ Cl S	C ₁₃ H ₂₂ O ₇ N ₃ Cl P

Tableau 6 : Formule brute de composés organiques spécifiques au Rhin en amont et au Canal en amont

b) Comparaison des MO des sols

Une majorité de composés CHON et une minorité de composés CHONPS et CHONPSCI ont été identifiés dans les sols. De plus, le nombre de composés attribués de type CHONPS et CHONPSCI est semblable pour les sols forestiers et le sol agricole, excepté pour le sol forestier proche d'un terrain de golf, qui comporte plus de composé CHONPS (voir annexe 4). Les composés CHONPS sont pour tous les sols des composés aliphatiques peu oxygénés, tandis que pour les CHONPSCI, des différences existent selon l'échantillon. Les formules brutes attribuées à ces composés sont du même type du point de vue du nombre maximal d'atomes de N, S et Cl mais différent grandement par le nombre d'atomes d'oxygène présents. Sur le diagramme de Van Krevelen, on remarque que pour le sol forestier et agricole situé sur le côté Ouest, les composés CHONPSCI ont un ratio O/C pouvant aller jusqu'à 0.90, contrairement aux sols forestiers du côté Est qui ont un $O/C < 0.50$. Du fait de cette différence, on peut anticiper que les sols présents côté Ouest et côté Est ont des propriétés de complexation / d'adsorption différentes vis-à-vis des éléments traces métalliques.

c) Comparaison des sols et des eaux

Comme pour les eaux, on remarque que la majorité des composés organiques identifiés dans les sols sont sous forme CHON et que les formes CHONPS et CHONPSCI sont minoritaires. Autre point commun entre eaux et sols, les composés CHONPS sont des aliphatiques peu oxygénés, tandis que les CHONPSCI diffèrent en fonction de l'échantillon considéré. En comparant les valeurs de m/z obtenues pour les composés organiques identifiés dans les sols aux valeurs de m/z enregistrées pour les composés organiques identifiés dans chaque échantillon d'eau, on obtient une information sur les composés organiques dissous ayant pour origine potentielle le sol. Il apparaît que les sols fournissent des composés CHONPS et CHONPSCI au Rhin tandis que pour le Canal, les sols fournissent des composés CHONPS mais aucun CHONPSCI. Cela suppose qu'il y'a potentiellement une autre contribution aux composés CHONPSCI présents dans le Canal que celle des sols étudiés.

V. Conclusions et perspectives

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'études visant à mieux comprendre la mobilité des ETMs, et en particulier l'effet de la matière organique sur ce comportement, dans l'écosystème avoisinant la centrale nucléaire de Fessenheim. En effet, cet environnement offre plusieurs activités anthropiques, telles que des activités industrielles, agricoles et urbaines pouvant être des sources d'ETMs dans les eaux et pouvant modifier leur spéciation chimique (et donc, leur mobilité) en

modifiant notamment la M.O présente naturellement dans les milieux. Ainsi, les résultats de cette étude tendent à fournir des premières informations sur les relations qui existent entre la distribution moléculaire de la matière organique et le comportement des ETM dans les sols et les eaux.

Les données ont montré que les sols avoisinant la CNPE comportaient de grandes variations des caractéristiques moléculaires des M.O. On observe une grande variété dans la composition et le degré d'aromaticité des molécules présentes dans tous les sols, mais plus particulièrement pour les sols forestiers à l'est de la CNPE qui sont plus riches en aromatique condensés. Par ailleurs, Didonato¹⁷ a démontré, que les aromatiques condensés étaient le résultat de processus d'humidification de la lignine. Ces sols forestiers riches en aromatiques condensés, sont ceux pour lesquels la plus faible désorption en Pb a été observée. Des études précédentes ont révélé que les M.O subissent un fractionnement sur des oxydes de fer favorisant ainsi la rétention d'ETM dans un ordre précis « Pb > Cu > Zn »³. Pour le sol agricole et le sol forestier à l'ouest de la CNPE, une valeur de désorption du Pb plus élevée a été obtenue, révélant une rétention plus faible du Pb, ainsi ces sols sont potentiellement des sources en ETM pour le Canal. Un autre résultat important est que les caractéristiques moléculaires des M.O des eaux du Rhin et du canal reflètent des apports de M.O provenant majoritairement des sols, et en particulier de sol forestier à l'est de la CNPE, qui est susceptible de fournir les aromatiques condensés.

Les eaux du Rhin et du Canal constituent des environnements très différents en termes de caractéristiques des matières organiques (nombre de composés et type de molécules). L'existence d'un plus grand nombre de composés aromatiques condensés oxygénés et de molécules aliphatiques très oxygénées dans le Canal que dans le Rhin est en accord avec les teneurs plus élevées en Pb et en Cu dans le Canal que dans le Rhin. En effet, ces molécules sont susceptibles de porter de multiples fonctionnalités oxygénées favorisant la formation de complexes métallo-organiques. Ces complexes métal-M.O favoriseraient ainsi la mobilité des métaux Cu et Pb dans le Canal. Dans le Rhin, ces complexes qui présentent de fortes affinités pour les surfaces minérales³, sont susceptibles de favoriser la rétention des métaux à l'interface eau-sédiment. Ainsi ces premières données soulignent les différences de fonctionnement dans les environnements du Rhin et du Canal, qui sont susceptibles d'expliquer les différences de la mobilité des métaux dans ces deux systèmes. Pour confirmer ces hypothèses, des études de la complexation du Cu et du Pb avec les M.O extraites des différents sols et eaux, sont à réaliser. Un autre résultat important, est la mise en évidence de composés chlorés dans le Rhin et plus particulièrement dans le Canal, qui révèle une anthropisation de la région. Pour approfondir ce résultat, une étude approfondie des micropolluants chlorés dans les eaux est à effectuer afin de déterminer si l'origine est due à un apport de la CNPE ou à un apport d'origines externe^{15,16}.

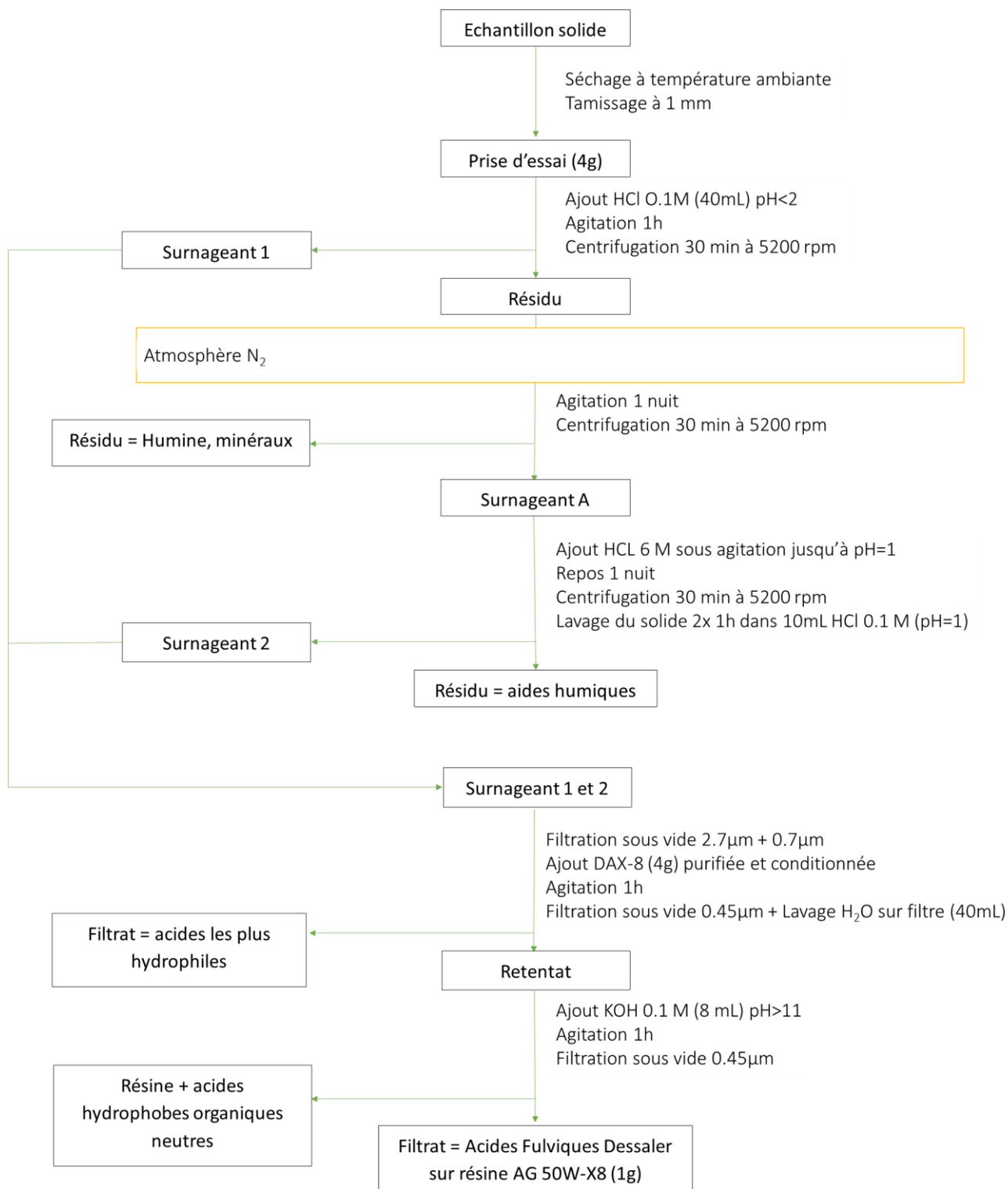
VI. Bibliographie

- [1] E. Tipping, A.J Lawlor, S. Lofts, L. *Environ. Pollut* **2006**, 139–150. Shotbolt Simulating the long-term chemistry of an upland UK catchment: Heavy metals.
- [2] C.Galindo, & M. Del Nero. *Environ. Sci. Technol* **2014**, 7401–7408. Molecular Level Description of the Sorptive Fractionation of a Fulvic Acid on Aluminum Oxide Using Electrospray Ionization Fourier Transform Mass Spectrometry.
- [3] G. Fleury, M. Del Nero & R. Barillon. *RSC Adv* **2007**, 43090–43103. Molecular fractionation of a soil fulvic acid (FA) and competitive sorption of trace metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in hematite–solution systems: effect of the FA-to-mineral ratio.
- [4] G. Fleury, Identification des molécules des acides fulviques impliquées dans la sorption des métaux lourds dans les sols. Strasbourg, **2016**.
- [5] Q. C. A. Sophie, Etude de la dynamique, des sources et de la spéciation des éléments traces dans le bassin versant de l’Orge, Essonne, France. Paris 11, **2012**.
- [6] A. Manceau, *et al.* *Environ. Sci. Technol* **1996**, 1540–1552. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy.
- [7] Z. Matar, Influence de la matière organique dissoute d’origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés. Université Paris-Est, **2012**.
- [8] J.-P. Croué, M. F. Benedetti, D. Violleau, & J. A. Leenheer. *Environ. Sci. Technol* **2003**, 328–336. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site.
- [9] A. Piccolo. *Soil Sci* **2001**, 810–832. The supramolecular structure of humic substances.
- [10] C. Delmas-Gadras, Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiement en domaine routier. Pau et des pays de l’adour, **2000**.
- [11] B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Casteignau, & G. Matejka. *Rev. Sci. Eau* **1994**, 343. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d’un cours d’eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment
- [12] T. L. Brown, & J. A. Rice. *Anal. Chem* **2000**, 384–390. Effect of Experimental Parameters on the ESI FT-ICR Mass Spectrum of Fulvic Acid.

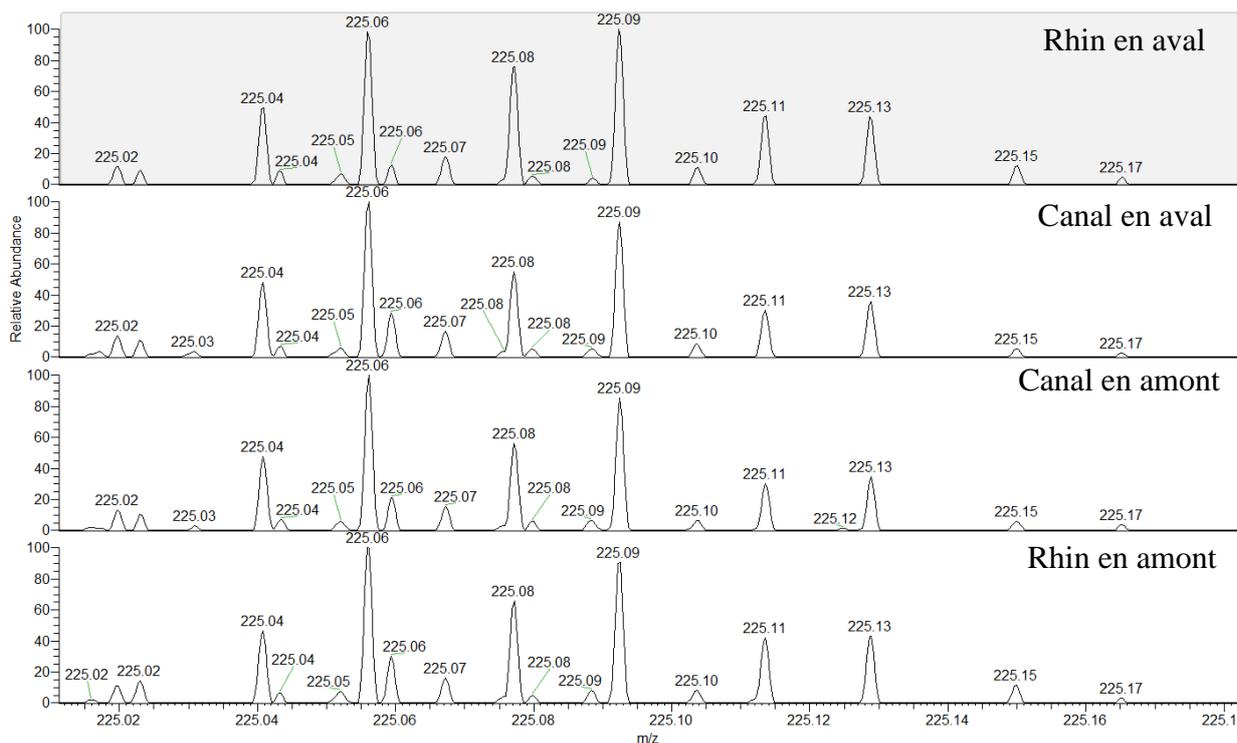
- [13.] C. Galindo, & M. Del Nero. *RSC Adv* **2015**, 73058–73067. Chemical fractionation of a terrestrial humic acid upon sorption on alumina by high resolution mass spectrometry.
- [14] B. P. Koch, & T. Dittmar. *Rapid Commun . Mass Spectrom* **2006**, 926–932. From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter. *Rapid Commun.*
- [15] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, & R. S. Ward. *Environ. Pollut*, **2012**, 287–303. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence.
- [16] T. Reemtsma, L. Alder, & U. Banasiak. *Water Res* **2013**, 5535–5545. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites.
- [17] N. DiDonato, H. Chen, D. Waggoner, & P. G. Hatcher. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2016**, 210–222. Potential origin and formation for molecular components of humic acids in soils.

VII. Annexes

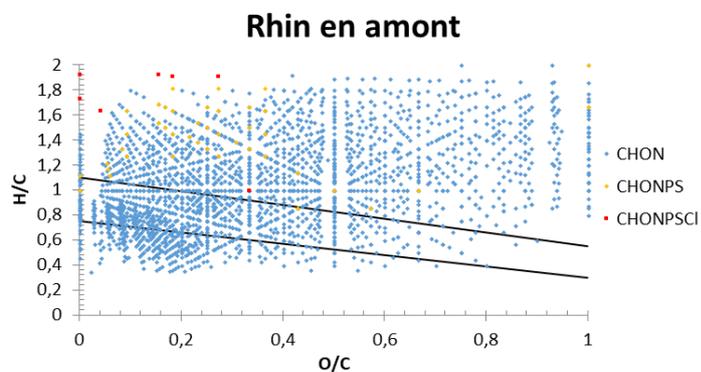
1) Protocole expérimental d'extraction et de purification des échantillons de sol



2) Spectre de masse des échantillons d'eau

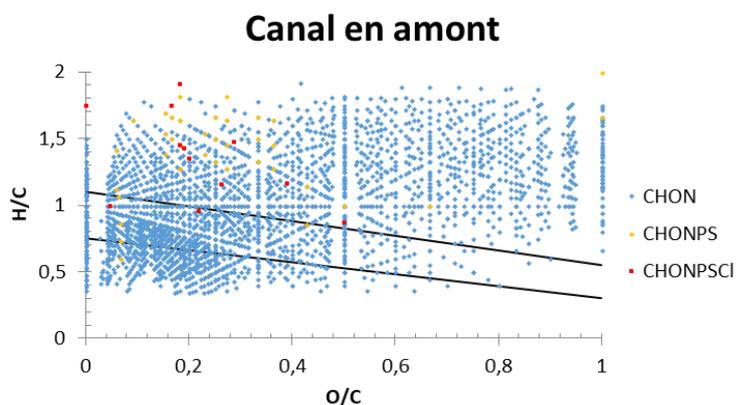


3) Diagramme de Van Krevelen (VK) pour les échantillons d'eau



CHON	CHONPS	CHONPSCI
2633 (97%)	45 (2%)	24 (1%)

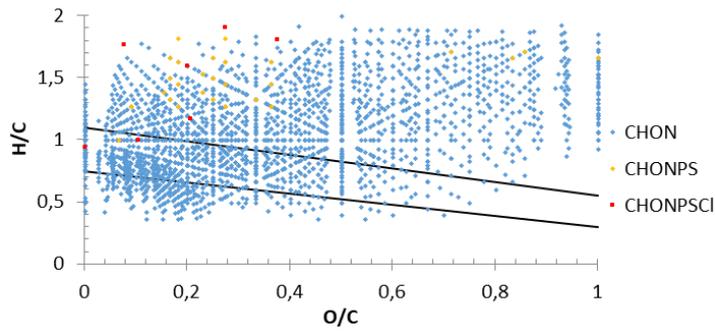
Total de 2702



CHON	CHONPS	CHONPSCI
3006 (98%)	38 (1%)	29 (1%)

Total de 3073

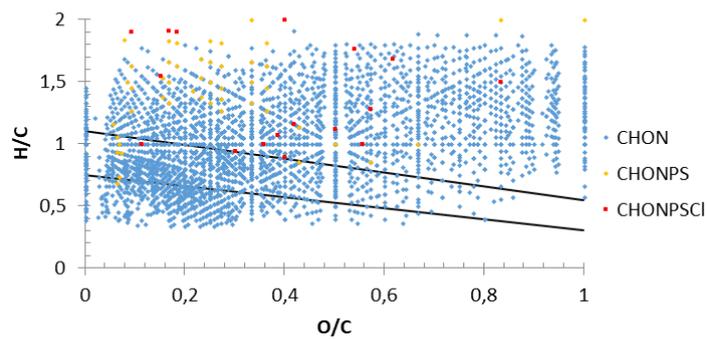
Rhin en aval



CHON	CHONPS	CHONPSCL
2433 (98%)	29 (1%)	19 (1%)

Total de 2481

Canal en aval

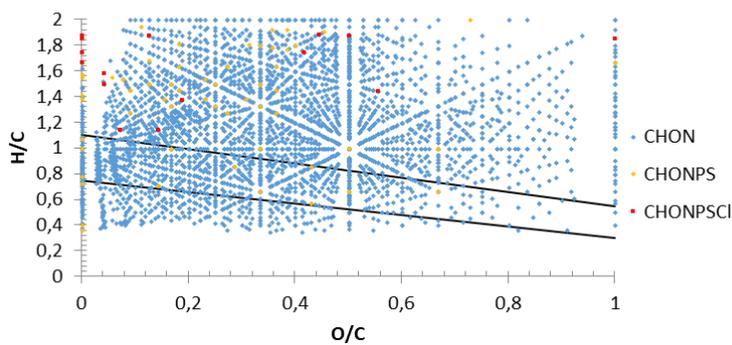


CHON	CHONPS	CHONPSCL
3327 (97%)	52 (2%)	37 (1%)

Total de 3416

4) Diagramme de VK pour les échantillons de sol

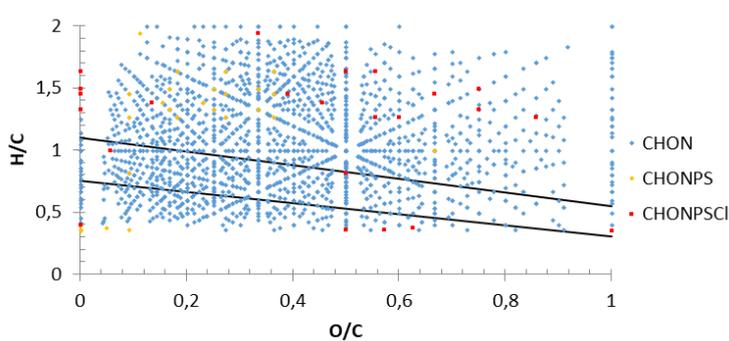
Sol forestier (golf) amont Est



CHON	CHONPS	CHONPSCL
4480 (98%)	67 (1%)	21 (1%)

Total de 2568

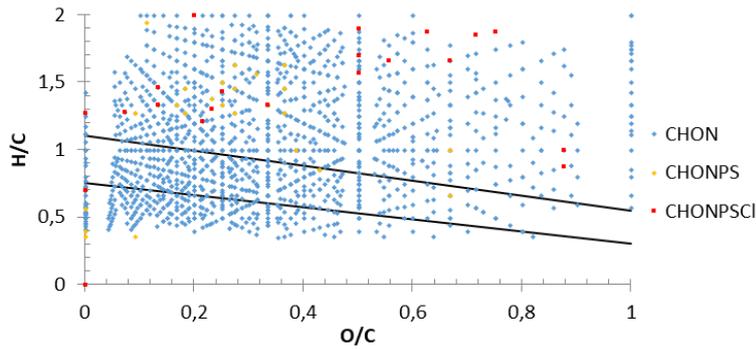
Sol forestier amont Ouest



CHON	CHONPS	CHONPSCL
2058 (97%)	29 (1%)	32 (2%)

Total de 2119

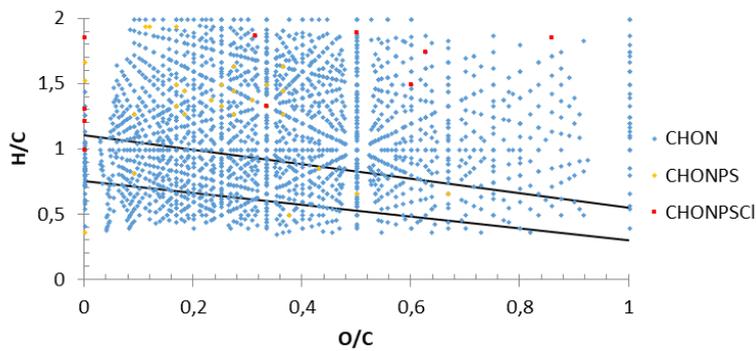
Sol agricole Ouest



CHON	CHONPS	CHONPSCI
1664 (96%)	26 (2%)	29 (2%)

Total de 1719

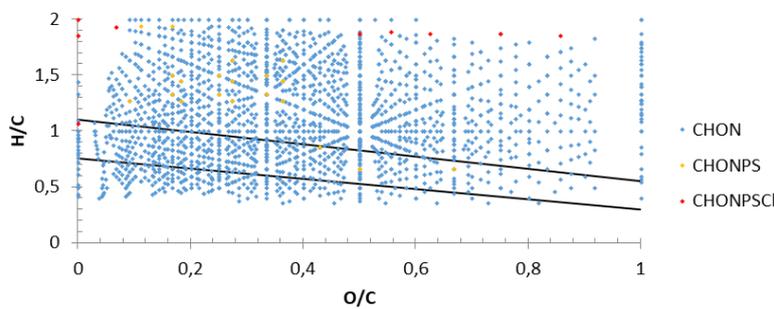
Sol forestier est



CHON	CHONPS	CHONPSCI
2661 (98%)	32 (1%)	16 (1%)

Total de 2708

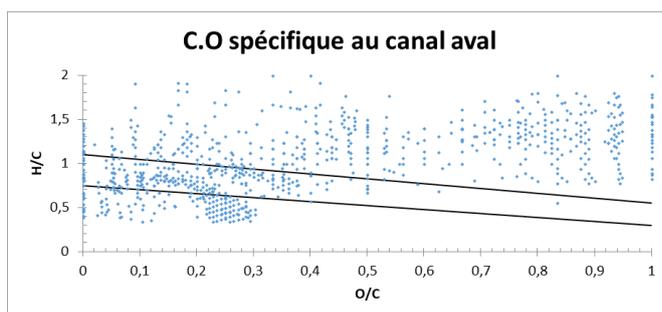
Sol forestier aval



CHON	CHONPS	CHONPSCI
2476 (98%)	24 (1%)	13 (1%)

Total de 2513

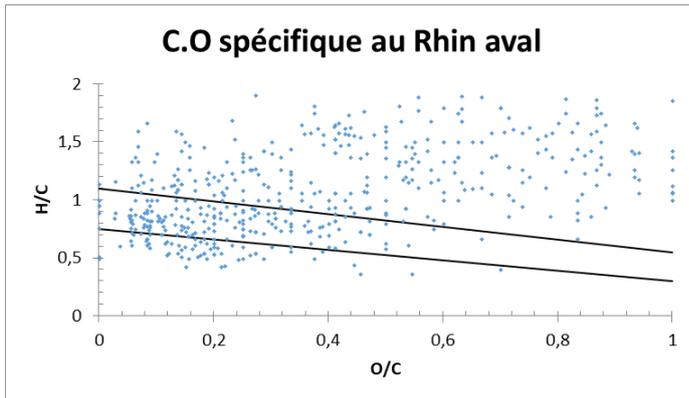
5) Diagramme de VK, de l'échantillon d'eau du Canal en aval sans les C.O en commun avec les sols.



Spécifique au Canal en aval, en ayant soustrait la contribution de tous les sols = 1056

Composé attribué total du Canal en aval = 3416

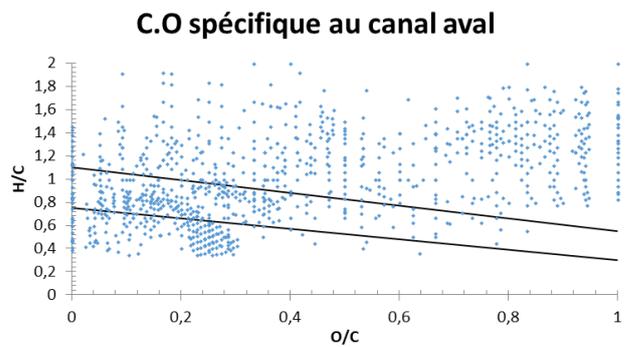
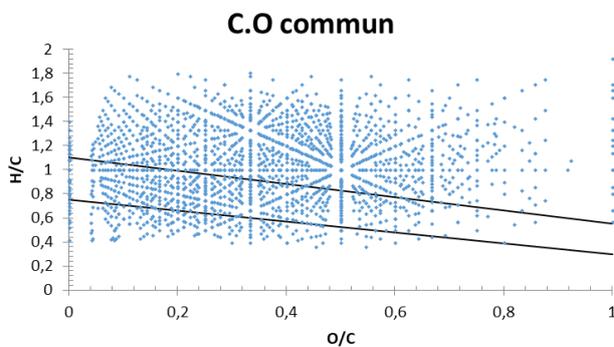
- 6) Diagramme de VK, de l'échantillon d'eau du Rhin en aval sans les C.O en commun avec les sols.



Spécifique au Rhin en aval, en ayant soustrait la contribution de tous les sols = 524

Composé attribué total du Rhin en aval = 2481

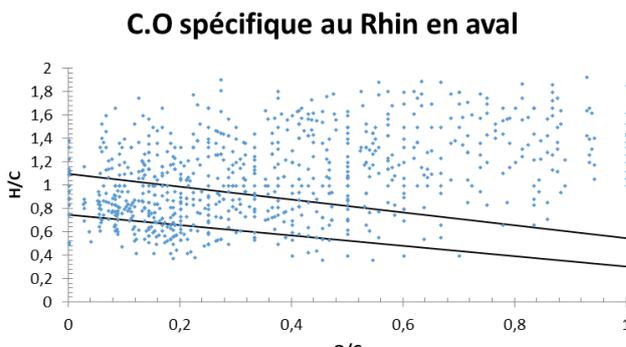
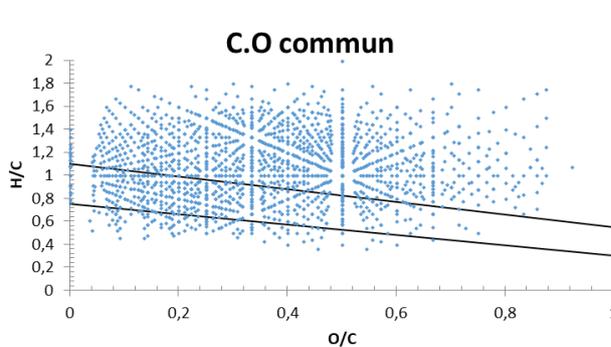
- 7) Diagramme de VK, comparaison de l'échantillon d'eau du Canal en aval avec le sol forestier (golf) amont est.



Spécifique au Canal aval = 1190

Composé attribué total du Canal en aval = 3416 Soit 3416 - 1190 = 2226

- 8) Diagramme de VK, comparaison de l'échantillon d'eau du Rhin en aval avec le sol forestier (golf) amont est.



Spécifique au Rhin aval = 845

Composé attribué total du Rhin en aval = 2481 Soit 2481 - 845 = 1636

9) Schéma bilan des échanges des ETM et des M.O

