



# RAPPORT DE STAGE

*Février 2019 à Juin 2019*

Effets des (nano)particules minérales et des composés organiques sur la mobilité d'éléments traces métalliques dans les eaux du système grand canal d'Alsace

**Ali KASSIR**

*Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien - UMR CNRS 7178  
23 rue du loess 67037 Strasbourg*

**Tuteur de stage :** DEL NERO Mirella, Chargée de Recherche, CNRS  
**Groupe :** Radiochimie, DRS  
**Enseignant référent :** SABATIER Laurence, Professeur, UNISTRA  
**Formation :** Master 2 Sciences Analytiques, UNISTRA

## Remerciements

Au terme de ce travail, je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, au succès de mon stage.

Je suis tout particulièrement reconnaissant envers Mireille Del Nero, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon stage au sein de son équipe et m'avoir encadré et motivé à chaque étape de ce stage. Son expérience, sa disponibilité, sa rigueur et sa gentillesse ont fait de ces cinq mois une expérience extrêmement enrichissante. Grâce à sa confiance j'ai pu m'accomplir totalement dans mes missions.

Je remercie également Olivier Courson et Sylvia Georg, pour leur encadrement, et leur conseil qui m'auront aidé tout au long de mon stage.

Merci à tous les membres de l'équipe Radiochimie, chercheurs, ingénieurs et stagiaires, qui ont fortement contribué à la richesse de cette expérience, toujours dans un climat de bonne humeur. Le labo va me manquer !

Je remercie vivement ma famille qui m'a toujours soutenu et motivé dans mes études en France. La distance m'a empêché de les voir, mais rien ne m'a empêché de sentir leur soutien inconditionnel qui m'a aidé toujours à avancer, surtout dans les moments les plus difficiles.

Et enfin, le grand merci à mon père, qui m'a toujours laissé choisir mon propre chemin.

## Table des matières

Introduction .....	1
Etat de l'art.....	3
1. Interface minéral-solution .....	3
2. La matière organique : structure et propriétés.....	4
3. Sorption des SHs sur des surfaces minérales .....	6
4. Influence de la sorption sur la spéciation des ETMs .....	6
Moyens et méthodes .....	7
I. Prélèvement et caractérisation.....	7
1. Prélèvement des échantillons .....	7
2. Quantification des éléments traces métalliques ETMs .....	7
3. Extraction de la matière organique MO .....	8
4. Description à l'échelle moléculaire .....	8
II. Approches expérimentales.....	9
1. Matériels.....	9
2. Protocoles des expériences de sorption .....	9
Résultats et discussion .....	12
I. Caractérisation des échantillons.....	12
1. Caractérisation macroscopique.....	12
2. Caractérisation à l'échelle moléculaire de la MO extraite .....	12
3. Teneurs en éléments traces métalliques ETMs.....	14
II. Etude du système modèle « hematite-ETM-MO ».....	14
1. Caractéristiques de l'hématite .....	14
2. Description des systèmes « MO-minéral-solution » .....	15
3. Sorption compétitive des métaux (Cu, Zn et Pb) sur l'hématite .....	19
4. Sorption des métaux en présence de la MO .....	20
Conclusion et perspectives .....	22
Bibliographie .....	24
Annexes.....	25

## Introduction

La Centrale Nucléaire de Production d'Electricité CNPE de Fessenheim a été ouverte en 1977 et compte parmi les 19 centrales nucléaires de France. Située dans le département du Haut-Rhin, elle 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 10 milliards de kWh par année, 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 peuvent être des rejets radioactifs, chimiques ou thermiques. Les rejets chimiques sont constitués 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. Ainsi, on y trouve des composés métalliques tel que le Cu, le Zn et le Pb, dus à l'usure des matériaux.

En plus d'être soumis à cette activité industrielle, l'écosystème de Fessenheim 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 (eau, air et sol) <sup>[1]</sup>. Du fait de cet environnement particulier, 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 travail, on s'intéresse aux micropolluants éléments traces métalliques ETMs, dans les eaux du système grand canal d'Alsace. En fait, l'évaluation de l'impact sanitaire et environnemental lié au rejet de micropolluants métalliques dans les eaux représente aujourd'hui un enjeu sociétal et scientifique majeur. Les ETMs sont naturellement présents dans l'environnement en très faibles quantités et sont issus de l'héritage du fond géochimique. Du fait de l'(éco)toxicité potentielle de certains ETMs, leur utilisation dans les activités anthropiques et leur rejet dans l'environnement sont soumis à de nombreuses réglementations <sup>[2]</sup>. En effet, certains métaux peuvent avoir des rôles positifs pour l'activité biologique à très faibles concentrations (métaux essentiels Cu, Zn) mais deviennent toxiques à plus fortes doses. D'autres, comme le Pb, sont toxiques même à faibles doses.

Or, les rejets anthropiques liés aux activités industrielles, aux pratiques agricoles et à l'urbanisation ont contribué à l'apport des ETMs dans le système grand canal d'Alsace. Ces rejets peuvent être cause de nombreuses pollutions diffuses des eaux en métaux. Par exemple, les ETMs ont fait l'objet d'apports anthropiques importants dans les eaux du district du Rhin supérieur (10, 44 et 6 tonnes pour Cu, Zn et Pb en 2000), et un rapport de la Directive Cadre sur l'Eau indique que les micropolluants minéraux, dont les ETMs, exercent des pressions de pollution significatives sur 33% des masses d'eau de rivière du Rhin supérieur. Ces données posent avec acuité la question de l'évaluation des impacts et des risques à moyen et long termes générés par ces rejets métalliques.

L'impact des ETMs dépend avant tout de leur disponibilité et leur mobilité dans le système. D'où, la compréhension du comportement des ETMs est d'un intérêt majeur dans le cadre de l'évaluation des impacts environnementaux et écotoxicologiques liés aux rejets de micropolluants métalliques dans l'environnement. Or, la disponibilité et la mobilité d'un métal dans un système dépendent en premier lieu de sa spéciation chimique <sup>[17]</sup>. Les ETMs ne sont pas dégradables dans l'environnement, et subissent donc des transferts et des modifications de leur état chimique, influencées par les conditions physico-chimiques des eaux. Alors, dans un milieu donné, un métal peut se présenter sous de multiples formes physico-chimiques, 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, leur disponibilité et alors leur toxicité. Les ligands organiques majeurs couramment rencontrés constituent les Substances humiques SHs.

Un grand nombre d'études de terrain ont reporté un rôle majeur de la matière organique naturelle (MON), particulièrement les substances humiques (SHs), dans la spéciation des ETMs tels que le Cu, Zn et Pb dans les systèmes aquatiques <sup>[3]</sup>. En effet, les SHs sont omniprésentes dans ces systèmes, et présentent une forte affinité pour les métaux <sup>[4]</sup> ainsi que pour les surfaces de certaines phases minérales, (oxyhydroxides de fer ou d'aluminium) <sup>[5]</sup>, dont ils influencent la réactivité. Mais bien qu'il soit acquis que la MON contribue de façon majeure au transfert des éléments traces métalliques entre eaux et surfaces minérales, les processus impliqués restent peu caractérisés.

De nombreuses études expérimentales, à la fois macroscopiques et spectroscopiques, ont visé à évaluer l'influence de la complexation avec les SHs des ETMs sur leur répartition entre les eaux et les surfaces minérales <sup>[6]</sup>. Cependant, ces études sont généralement menées en considérant les SHs comme des matériaux « bulks », c'est-à-dire en considérant des propriétés moyennes pour des mélanges très complexes. En réalité, les SHs sont constituées de plusieurs milliers de composés organiques de natures, structures et réactivités spécifiques <sup>[7]</sup>, ce qui induit, une sorption préférentielle à la surface d'un minéral de certaines molécules organiques constitutives des SHs<sup>[8]</sup>. Ce fractionnement détermine les propriétés de complexation des surfaces minérales et des matières organiques dissoutes vis-à-vis des métaux.

Il est donc crucial d'acquérir des données sur ce fractionnement afin de bien comprendre les mécanismes et les paramètres moléculaires qui gouvernent la sorption, et ceci dans le but de fournir une description détaillée et plus réaliste des cycles couplés de la matière organique et des métaux dans les eaux. Le développement récent de la spectrométrie de masse haute résolution combinée à l'ionisation électrospray (ESI-FTMS) offre de nouvelles perspectives dans l'étude des interactions SHs-minéral-solution. Du fait de sa haute résolution et sa haute précision en masse, cette technique novatrice et performante permet d'appréhender de manière directe et non intrusive toute la complexité des SHs, et d'obtenir les formules structurales brutes ainsi que la composition chimique des molécules constitutives d'un mélange complexe tel que les substances humiques.

Dans cette optique, l'objectif principal de cette étude est, dans une première partie, de caractériser la composition du système Grand Canal d'Alsace et prouver une dynamique des ETMs dans les eaux

du système, liée aux interactions ETMs-minéral-MON. Dans une deuxième partie, des approches expérimentales sont effectuées afin d'assurer une compréhension systématique des interactions dans ces systèmes complexes qui régissent une interdépendance de l'adsorption des métaux, de la complexation des métaux par les SHs et de l'adsorption des SHs. Ceci requiert notamment des connaissances sur les tendances du fractionnement des substances humiques lors de leur sorption sur les surfaces minérales, et une compréhension approfondie des mécanismes et des paramètres qui gouvernent ce fractionnement, et de son effet sur la spéciation des micropolluants métalliques. Le challenge dans cette étude est de contribuer à combler les lacunes, en identifiant les processus et les espèces métallo-organiques impliqués aux interfaces minéral-solution dans des systèmes « SHs-minéral-solution », et qui règlent la dynamique des ETMs (Cu, Zn et Pb) dans tels systèmes.

## Etat de l'art

### 1. Interface minéral-solution

Les surfaces des oxydes métalliques sont stabilisées en milieu aqueux par des réactions d'hydroxylation <sup>[9]</sup>. La coordinence des cations surfaciques est complétée par des molécules d'eau qui, en se chimisorbant, se dissocient et forment des sites hydroxyles OH. Cette sorption crée une surface amphotère, où les groupes OH peuvent gagner ou perdre un proton et ainsi induire une charge de surface. La surface réagira donc, selon l'état de protonation ou de déprotonation des groupes OH, comme un acide ou une base de Brønsted. Elles acquièrent ainsi une charge établie par ces échanges de protons par les groupes OH de surface, ainsi que la complexation à la surface d'ions métalliques ou de ligands. Pour décrire le potentiel électrique existant à l'interface solide-solution, le modèle de la double couche de Stern considère l'existence d'une couche compacte de Stern constituée d'ions spécifiquement adsorbés à la surface des particules, et d'une couche diffuse où la densité de contre-ions décroît avec la distance à la surface. Ces deux couches viennent compenser la différence de potentiel existant entre la surface des particules et l'électrolyte.

Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) est défini comme le potentiel existant au niveau du plan de Stern, à l'interface entre la couche compacte de Stern et la couche diffuse. Il est la conséquence directe de l'existence d'une charge de surface, et est un bon indicateur des interactions entre particules et donc de la stabilité des colloïdes, qui résulte de l'équilibre entre les interactions attractives de Van Der Waals et les interactions répulsives dues à la double couche ionique des particules. Plus la charge de surface est importante, plus la répulsion électrostatique entre particules est forte et plus la suspension colloïdale sera stable. Si, en revanche, la charge de surface est trop faible, les particules s'agrègeront et peuvent sédimenter. Le potentiel  $\zeta$  peut être déterminé expérimentalement par des mesures électrocinétiques de la mobilité électrophorétique des particules chargées en suspension. Le point isoélectrique (PIE) est couramment utilisé pour décrire le potentiel de surface des (oxy)hydroxydes. Caractéristique du solide considéré dans des conditions données, le PIE correspond à la valeur du pH dans les conditions auxquelles le potentiel  $\zeta$  est nul.

Les (oxy)hydroxydes de fer (hématite) comptent parmi les (oxy)hydroxydes les plus abondants. L'hématite a une structure cristalline, correspondant à un empilement hexagonal compact d'ions  $O^{2-}$  dans lequel les ions métalliques  $Fe^{3+}$  occupent 2/3 des sites interstitiels octaédriques. A la périphérie des cristaux, les atomes d'oxygène peuvent fixer un proton pour former des groupes hydroxyles (ferrinols) coordonnés à un, deux ou trois atomes métalliques. Les propriétés de surface de l'hématite dépendent de leur configuration hydroxyle de surface (SHC). L'hématite présente des différences marquées entre les faces, en particulier en ce qui concerne la présence et la proportion de groupes OH à coordination unique, double et triple <sup>[10]</sup>. Selon les hypothèses inhérentes à certains modèles, la SHC variable des faces d'hématite entraîne des différences marquées dans l'adsorption de protons ou d'autres ions selon les faces impliquées.

## 2. La matière organique : structure et propriétés

### 2.1. Définition

Les Substances Humiques SHs, représentent 40 à 60% du carbone organique dans les milieux naturels et sont considérées comme représentatives de la matière organique naturelle. Les SHs sont des composés naturels résultant de la décomposition de résidus animaux ou végétaux. Ce sont des mélanges de plusieurs milliers de substances organiques hétérogènes, différenciées en 3 classes :

- 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.

Les limites entre ces différentes fractions n'ont pas été clarifiées du point de vue de leurs structures chimiques à cause de leurs diversités et hétérogénéités en termes de nature, structure et réactivité des groupes fonctionnels, et la variation dans la méthode d'isolation et d'extraction <sup>[11]</sup>.

### 2.2. Composition et structure

Les SHs sont constituées majoritairement de  ${}^6C$  (40-60%),  ${}^8O$  (30-50%),  ${}^1H$  (5%),  ${}^7N$  (1-5%) et  ${}^{16S}$  (< 2%) <sup>[12]</sup>. Les SHs ont longtemps été décrites comme mélanges de macromolécules de hauts poids moléculaires, jusqu'à 20000 Da. Toutefois, les SHs sont récemment considérées comme associations supramoléculaires de molécules hétérogènes de poids moléculaires plus faibles ( $\approx 500$  Da) dont la cohésion serait assurée par des liaisons H ou hydrophobes, ou même des interactions plus faibles, Van Der Waals,  $\pi$ - $\pi$ ...<sup>[11]</sup>

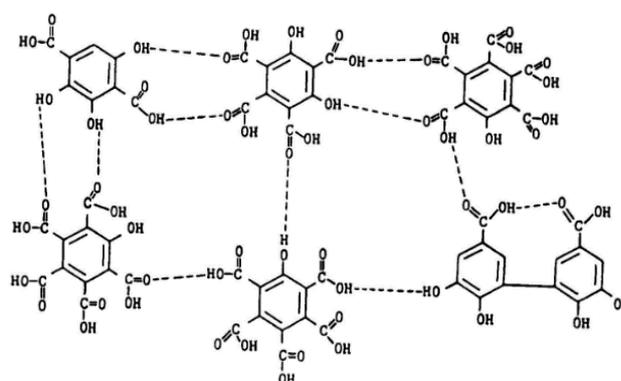


Figure 1 : Structure d'un acide fulvique proposé par Schnitzer et Kahn (Grenthe I. et al 1997)

### 2.3. Description à l'échelle moléculaire

Du fait de l'utilisation de techniques ne permettant qu'une analyse globale (UV-VIS, FTIR, RMN), la plupart des données disponibles sur les SHs ne correspondent qu'à des propriétés moyennes associées aux « bulk » c'est-à-dire aux ensembles hétérogènes et très complexes de molécules. 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 et 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 SHs, sans nécessité de leur destruction/dérivation pour son analyse en phase gazeuse. Depuis les premières utilisations de l'ESI-FTMS pour la caractérisation des SHs, les auteurs soulignent que leurs résultats supportent le modèle supramoléculaire, et suggèrent que les assemblages supramoléculaires sont dissociés lors de l'ionisation dans la source ESI. La principale difficulté pour l'interprétation des résultats obtenus par ESI-FTMS provient de la variation des rendements d'ionisation entre les différentes classes de molécules constitutives de ces mélanges complexes [13]. Il est important de garder à l'esprit que les intensités des ions observées sur les spectres de masse dépendent non seulement de la concentration des ions en solution, mais également de la matrice, du nombre et de la nature des autres ions présents dans l'échantillon.

Cependant, L'analyse par ESI-FTMS de SHs fournit des spectres très complexes, et leur exploitation revient à traiter plusieurs milliers de données. L'usage plus systématique de nouvelles méthodes de représentation graphique des informations qualitatives obtenues par spectrométrie de masse ont permis d'avancer vers une caractérisation univoque des structures moléculaires des SHs [14]. Les diagrammes de Van Krevelen (VK) sont parmi les représentations les plus 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.

Ce diagramme est la représentation graphique la plus largement utilisée pour l'interprétation des données fournies par spectrométrie de masse. Après l'attribution de formules élémentaires aux pics, les rapports H/C des molécules sont représentés en fonction des rapports O/C, ce qui permet de mettre en évidence certaines caractéristiques chimiques des composés constitutifs de l'échantillon [15]. Les composés représentés sur les diagrammes de VK peuvent être classés en trois catégories sur la base de leur indice d'aromaticité (I.A.): les composés ayant une structure aromatique polycyclique (PACs, ayant  $0,67 < I.A.$ ), une structure aromatique non condensée (NCAs, ayant  $0,5 < I.A. < 0,67$ ), ou un caractère aliphatique ( $I.A. < 0,5$ ).

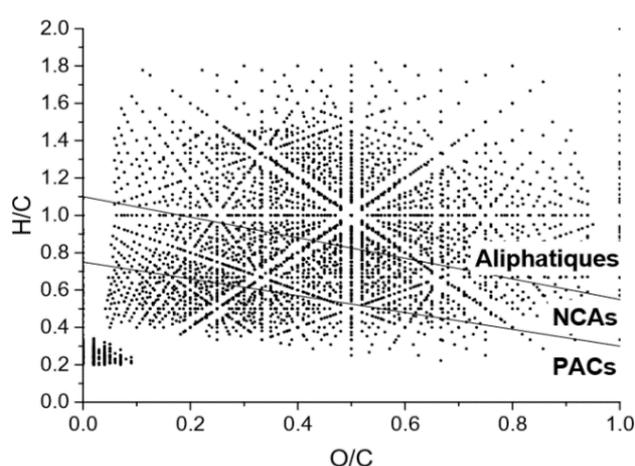


Figure 2 : Diagramme de VK de l'acide fulvique Pahokee Peat,  $120 < m/z < 798$  (Fleury G. 2016)

### 3. Sorption des SHs sur des surfaces minérales

Les SHs possèdent une forte affinité pour les surfaces minérales, et du fait de la forte hétérogénéité dans la nature, la structure et la réactivité de leurs constituants, elles subissent un fractionnement lors de leur sorption<sup>[8]</sup>. Ce fractionnement va modifier de nombreuses propriétés physico-chimiques des surfaces minérales, telles que leur état de charge, leur vitesse de dissolution, leur stabilité, ou leur capacité de rétention des autres espèces en solution. La sorption des SHs à la surface d'oxydes peut être décrite par échange de ligands à la surface (formation de complexes de sphère interne impliquant les groupes fonctionnels oxygénés des SHs et les sites de surface des oxydes), par des interactions électrostatiques (formation de complexes de sphère externe), des interactions hydrophobes ou par formation de ponts avec un cation métallique multivalent.

Toutefois, malgré les connaissances acquises à l'échelle moléculaire (par ESI-FTMS) sur les caractéristiques chimiques des constituants des SHs, il n'existe à ce jour que très peu de descriptions à l'échelle moléculaire du fractionnement des SHs dû à leur sorption sur des oxydes minéraux.

### 4. Influence de la sorption sur la spéciation des ETMs

Des études de terrain ont mis en évidence que les (SHs) exercent un contrôle important sur le comportement de migration/rétention des ETMs dans les sols, en raison de la capacité des SHs à former des complexes métallo-organiques en solution et au niveau des surfaces de minéraux tels que les (oxy)hydroxydes de fer<sup>[18]</sup>. De nombreuses études expérimentales ont rapporté que la distribution d'un ETM entre solution et surface minérale dans un système ternaire métal-SH-minéral est fortement dépendante de paramètres clés tels que l'affinité des métaux pour les ligands dissous et/ou pour les ligands existant aux interfaces minéral/solution, la structure et la stabilité des espèces métalliques formées, et les conditions physicochimiques des eaux<sup>[6]</sup>. Il a également été démontré que la sorption d'un ETM (Cu, Zn, Pb...) au niveau des surfaces des (oxy)hydroxydes de Fe ou d'Al est favorisée par la présence de SHs à pH faible dû à la formation de complexes ternaires métal-SH-surface, et est inhibée à pH plus élevé en raison de la complexation du métal par la fraction dissoute des SHs<sup>[6]</sup>. Des études ont montré que la présence de SHs est susceptible de changer l'ordre d'affinité des métaux divalents pour les surfaces minérales<sup>[17]</sup>.

L'interdépendance de l'adsorption des métaux, de la complexation des métaux par les SHs et de l'adsorption des SHs a d'abord été traitée par Davis (1984), qui a considéré un effet additif des SHs sorbées. Malgré les résultats encourageants de ces modèles chimiques, les processus complexes qui interviennent dans la co-sorption de métaux et des SHs sur des surfaces minérales restent mal définis. Cela provient notamment d'un manque de connaissances, au niveau moléculaire, sur le fractionnement des SHs lors de leur sorption sur des surfaces minérales. De telles connaissances permettraient de mieux comprendre l'effet des SHs sur la spéciation et la mobilité des métaux dans les systèmes naturels, et de développer des modèles toujours plus proches de la réalité.

## Moyens et méthodes

### I. Prélèvement et caractérisation

#### 1. Prélèvement des échantillons

Des échantillons d'eaux ont été prélevés en février 2019 au niveau du Haut-Rhin. Cinq échantillons d'eaux ont été collectés du Rhin et du grand canal, en amont et en aval de Fessenheim, tel que : (carte des sites de prélèvement en annexe I).

Nom	Echantillon		Distance de la centrale (Km)
JR 1	Aval	Rhin	14.6
JR 2		Canal	15.9
JR 3		Confluence	18.2
JR 4	Amont	Canal	-7.6
JR 5		Rhin	-7.8

Tableau 1 : Noms et positions des cinq prélèvements d'eau, 27 février 2019

11 Litres sont prélevés pour chaque échantillon à travers une perche télescopique de prélèvement d'eau, à une distance 4.5 m du bord, et à 30 cm de profondeur environ. Les échantillons sont stockés dans des bidons en téflon. Des mesures du pH, de la température, de la conductivité et de la saturation en oxygène ont été effectuées sur place.

Les toutes premières analyses au laboratoire consistaient à effectuer des mesures de la mobilité électrophorétique des colloïdes potentiellement présents dans les eaux des cinq échantillons. Celle-ci est déterminée par électrophorèse laser Doppler à l'aide d'un zétamètre Malvern NanoZs. Ensuite, 20 ml de chaque échantillon ont été filtrés à 0.45  $\mu\text{m}$ , avant de déterminer leur concentration en carbone organique, à l'aide d'un COT mètre Shimadzu.

#### 2. Quantification des éléments traces métalliques ETMs

Afin de quantifier les concentrations en élément traces métalliques 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, des échantillons d'eau (10 ml) sont filtrés à 0.45  $\mu\text{m}$  et acidifiés à l'aide de  $\text{HNO}_3$  concentré puis analysés à l'ICP-MS. En même temps, des échantillons de 500 ml, filtrés et acidifiés, sont évaporés à sec. Le dépôt est ensuite récupéré avec 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentré, et le volume total est ramené à 25 ml à l'aide de l'eau ultrapure, arrivant donc à un facteur de concentration de 20 pour les ETMs, avant analyse à l'ICP-MS. Ceci a été réalisé pour pouvoir quantifier les métaux mineurs dont leur concentration est inférieure à leur limite de quantification à l'ICP-MS. L'yttrium  $^{89}\text{Y}$  et le thallium  $^{205}\text{Tl}$  sont utilisés comme étalons internes dans les échantillons.

### 3. Extraction de la matière organique MO

Dix litres de chaque échantillon d'eau ont été filtrés sous vide à 0.7  $\mu\text{m}$ . Ensuite, les extractions de la matière organique MO ont été réalisées selon un protocole d'extraction. Ce dernier consiste à l'isolation des acides humiques par précipitation, en amenant l'échantillon à pH 2 à l'aide d'acide chloridrique 32%, suivie d'une extraction phase solide SPE, par adsorption sur une cartouche OASIS-HMB. Les cartouches OASIS 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'activer le support et éliminer toute impureté ou humidité possiblement présentes. Pour ce faire, on rince avec 5 ml de méthanol puis avec 10 ml d'eau ultrapure. Ensuite 10 litres d'échantillon préalablement acidifiés à pH 2 sont passés à travers la cartouche 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 azote. Pour analyse, la matière organique MO extraite est reprise avec une solution aqueuse d'acide nitrique à pH 3. En premier temps, la concentration en carbone organique de la matière organique extraite, est mesuré à l'aide d'un COT mètre Shimadzu.

En fait, plusieurs méthodes ont été détaillées afin d'isoler la MO. La plus utilisée dans la littérature est celle adoptée par l'International Humic Substances Society (IHSS). La procédure fait appel à des séparations en milieu acide où les acides humiques précipitent. Les acides fulviques sont ensuite séparés des acides hydrophiles par adsorption sur la résine DAX-8 suivant un protocole adapté de la norme NF EN ISO 12782-4 :2012 pour l'extraction des substances humiques. La résine Supélite DAX-8 formée d'ester acrylique non-ionique et faiblement polaire, permet de retenir particulièrement les acides organiques hydrophobes.

Dans des travaux antérieurs, des prélèvements d'eau similaires ont été utilisés pour une extraction de la MO par résine DAX. Les échantillons extraits sont analysés en parallèle avec les échantillons extraits à l'OASIS, afin de comparer et évaluer ces 2 modes d'extraction.

### 4. Description à l'échelle moléculaire

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 échantillons extraits. L'ionisation en mode négatif semble être la plus appropriée pour l'analyse des composés anioniques tels que les composés organiques, qui sont déjà en partie pré-ionisés en solution. Les échantillons ont été infusés directement dans la source ESI à un potentiel 3,5 kV avec un débit de 10  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'azote est utilisé comme gaz vecteur. 500 acquisitions ont été réalisées pour chaque analyse. La calibration a été réalisée par étalonnage externe en mode d'ionisation négatif sur la gamme 50-2000 m/z, pour une précision de masse supérieure à 3 ppm. Les paramètres instrumentaux (température et tension du capillaire, tension de cône) ont été optimisés individuellement pour une transmission optimale des ions de rapports m/z élevés. Le capillaire de la source a finalement été maintenu à -20 V et 275 °C, et une tension de cône -175 V a été appliquée. Tous les spectres ESI(-)-FTMS ont été enregistrés

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

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  $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{32}\text{S}$  et  $^{35}\text{Cl}$ . 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  $^{13}\text{C}$  ont été rejetés. Le protocole de l'évaluation des formules élémentaires attribuées est décrit en annexe II.

## II. Approches expérimentales

### 1. Matériels

La matière organique JR1 (extraite de l'échantillon d'eau du Rhin en aval de la CNPE), et JR2 (extraite de l'échantillon d'eau du canal en aval de la CNPE), ont été utilisés dans cette étude. Les nanoparticules d'hématite ont été fournies par US Research Nanomaterials, avec une pureté chimique > 99,5%, une taille de particule de 30 nm et une surface spécifique de  $40 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ . L'hématite a été caractérisée en milieu aqueux par des mesures de mobilité électrophorétique des colloïdes d'hématite en suspension en fonction du pH pour étudier la charge de surface développée à l'interface minéral-solution. Pour ce faire, des suspensions d'hématite ont été préparées avec des rapports solide/solution de 3,75 g/L, à des pH variant de 4 à 8. Après agitation des tubes pendant 24 heures, les valeurs finales de pH des suspensions ont été mesurées. La mobilité électrophorétique des colloïdes a été déterminée par électrophorèse laser Doppler à l'aide d'un zétamètre Malvern NanoZs. Toutes les solutions ont été préparées en utilisant des produits chimiques de qualité « réactif » et de l'eau ultrapure (pureté > 18 M $\Omega$ .cm).

### 2. Protocoles des expériences de sorption

#### 2.1. Systèmes « MO-hématite-solution »

Des expériences de sorption de la matière organique (JR1 et JR2) sur l'hématite ont été menées en réacteur fermé à différents pH, et différents rapports MO/minéral, afin d'étudier la sorption macroscopique. Pour caractériser le fractionnement à l'échelle moléculaire lors de cette sorption, des expériences complémentaires ont été réalisées pour l'analyse des surnageants par ESI(-)-FTMS.

Des suspensions d'hématite ont été préparées dans des tubes individuels en PEHD avec des rapports solide/solution de 0.375 g/L. Afin d'étudier l'effet du taux de recouvrement de surface de l'hématite sur la sorption, les concentrations en matière organique ajoutées dans les tubes ont été ajustées de sorte que deux séries d'expériences soient effectuées : la première avec un rapport MO/minéral

$r=0,1 \text{ mgC/m}^2$ , représentant un recouvrement de surface faible, et la deuxième avec  $r=0.6 \text{ mgC/m}^2$ , représentant un recouvrement de surface modéré/élevé. Pour chaque série, des expériences ont été menées sur une gamme de pH entre 4 et 8, en utilisant des solutions de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NH}_3$  0.05 M. Aucune tentative n'a été faite pour fixer la force ionique des solutions expérimentales initiales, car la présence de sels de fond modifie considérablement le signal ESI-MS. Après agitation des tubes pendant 24 heures, les valeurs finales de pH des suspensions ont été mesurées. Des mesures de la mobilité électrophorétique des colloïdes d'hématite en suspension ont été effectuées. Les suspensions ont ensuite été centrifugées à 8000 rpm pendant 2,5 heures afin de séparer les colloïdes de la solution, et les surnageants ont été recueillis. Des aliquotes ont été isolées pour les mesures de carbone organique dissous (COD).

Les expériences complémentaires ont été menées en suivant la même procédure, à la différence que les rapports solide/solution soient de 3.75 g/L. Les concentrations en matière organique ajoutées ont été ajustées de manière à conserver les rapports MO/minéral utilisés ci-dessus (0.1 et 0.6  $\text{mgC/m}^2$ ). Ainsi, ces expériences sont effectuées à pH 4 et 8 uniquement. Cette multiplication des quantités permet d'analyser par ESI(-)-FTMS, les solutions de surnageants. Ces derniers ont été ajustés à une même valeur de pH de  $3 \pm 0,1$  avant l'analyse ESI-FTMS. Cet ajustement du pH pour l'analyse permet une comparaison directe de l'ensemble des données obtenues pour les différentes expériences (le pH pouvant affecter fortement l'ionisation des composés lors de l'analyse ESI-MS). Les analyses des surnageants ont été effectuées dans les mêmes conditions et les paramètres instrumentaux utilisés pour les analyses des solutions natives déjà décrites. Ainsi la même procédure est suivie pour le traitement des données spectrales.

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

Il est bien connu que l'intensité d'un ion sur un spectre de masse dépend non seulement de sa concentration, mais aussi de son efficacité d'ionisation et de la matrice de l'échantillon, à savoir le nombre et la structure des autres ions présents dans l'échantillon. Une simple dilution de la solution initiale peut donc avoir un effet sur les intensités relatives des pics des ions dans la solution. Puisque la concentration globale est plus faible dans les surnageants recueillis à la fin des expériences de sorption que dans les solutions natives (en raison de la sorption d'une partie de la matière organique à la surface des minéraux), il est nécessaire de déterminer l'effet d'une telle diminution de la

concentration sur les valeurs de  $I$  des ions de la MO, afin de le différencier de l'effet sur  $I$  du processus de fractionnement lui-même. Pour cela, on a comparé les spectres ESI-FTMS enregistrés pour les solutions initiales, à ceux obtenus pour les solutions natives de la MO diluées d'un facteur correspondant à la diminution globale du carbone organique dissous mesurée lors des expériences de sorption. Les valeurs de  $I$  qui résultent uniquement d'une dilution des échantillons ont ainsi pu être calculées.

Les spectres ESI-FTMS enregistrés pour les solutions initiales de JR2 (à pH 4 et à pH 8) ont été comparés à ceux obtenus pour ces mêmes solutions diluées. Les ions ont globalement des valeurs de  $I$  égales à  $0,9 \pm 0,2$  uniquement en raison de l'effet de dilution. En prenant en compte ces résultats pour l'interprétation des valeurs de  $I$  des ions lors des expériences de sorption, il peut être considéré qu'une valeur de  $I$  inférieure à 0,7 indique une bonne sorption d'un ion sur la surface minérale, tandis que les ions montrant des valeurs comprises entre 0,7 et 1.1 sont peu ou pas sorbés, et les ions montrant des valeurs supérieures à 1.1 ne sont pas du tout sorbés lors de l'expérience.

## 2.2. Sorption compétitive des métaux sur l'hématite et effet de la MO

Des séries d'expériences de sorption compétitive de Cu, Zn et Pb sur l'hématite en réacteur fermé ont été effectuées en fonction du pH variant entre 4 et 8, dans les systèmes métaux-minéraux, en l'absence et en présence de la MOJR2 extraite du grand canal d'Alsace. Des suspensions d'hématite ont été préparées dans des tubes individuels en PEHD avec un rapport solide/solution de 0.375g/L. Des aliquotes de solutions mères de Cu, Zn et de Pb préparées à partir d'échantillons standards ont ensuite été introduits pour obtenir les concentrations initiales en métaux désirées. Une série d'expériences a été menée à des concentrations initiales de  $0,8 \pm 0,2 \mu\text{M}$  pour chacun de Cu, Zn et Pb. Les valeurs de pH des solutions ont été ajustées à l'aide de solutions  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NH}_3$  à 0,05M. Après agitation des tubes pendant 24 heures à 298 K, les valeurs de pH des suspensions finales ont été mesurées. Des mesures de la mobilité électrophorétique (ME) des particules d'hématite et dans les suspensions ont également été effectuées. Les suspensions ont ensuite été centrifugées à 8000 rpm pendant 2,5 heures afin de séparer les particules de la solution, et les surnageants ont été recueillis. Des aliquotes ont été prises pour les mesures de COD et les surnageants restants ont été analysés par spectrométrie de masse à plasma couplé par induction (ICP-MS). D'autres séries d'expériences ont été réalisées en présence de JR2, en suivant la même procédure que celle décrite ci-dessus. Pour ces expériences, les rapports MO/minéral utilisés étaient aussi de 0,1 et 0.6 mgC/m<sup>2</sup>.

## Résultats et discussion

### I. Caractérisation des échantillons

#### 1. Caractérisation macroscopique

Le tableau 2 présente les données sur le pH, la température, la conductivité, la mobilité électrophorétique M.E. des particules, ainsi que la concentration en carbone organique total des cinq échantillons bruts et des échantillons concentrés par extraction de la matière organique :

Echantillon	pH	T (°C)	Conductivité (µS/cm)	M.E (µmcm/Vs)	COT Brut (mgC/L)	COT extrait (mgC/L)
Rhin-aval	7.85	7.1	383	-0.993	<LDD	738
Canal-aval	7.38	7.7	378	-0.5953		674
Confluence	8.71	8.2	376	-0.8513		771
Canal-amont	8.36	7.2	367	-0.5891		713
Rhin-amont	8.48	7.6	347	-0.8786		716

Tableau 2 : Caractéristiques macroscopiques des échantillons prélevés

Ces paramètres jouent un rôle important sur les processus d'échange des ETMs, surtout le pH. Concernant ce dernier, il varie entre 7.3 et 8.7, comme on peut remarquer une différence amont/aval. En amont de la centrale nucléaire, les pH sont plus élevés qu'en aval, à l'exception de la confluence, où le pH est le plus élevé, ce qui peut être due à la fréquence de l'activité industrielle avoisinant ce site de prélèvement. Il n'y a pas de différences significatives de température et de conductivité entre les différents échantillons. Ainsi, les données sur la mobilité électrophorétique assurent la présence des colloïdes dans ces eaux, avec une charge de surface négative. De tels résultats seront compris et justifiés en partie II. D'autre part, les prélèvements étant effectués en hiver, leur concentration en carbone organique est inférieure à la limite de détection du COT mètre.

#### 2. Caractérisation à l'échelle moléculaire de la MO extraite

Les spectres de masse enregistrés dans la gamme 120-798 m/z pour les cinq solutions des matières organiques extraites, en utilisant le mode d'ionisation négatif, montrent des distributions de pics monomodales. On peut remarquer à partir de 400 m/z une diminution de l'intensité des pics qui tendent à disparaître à des valeurs de m/z > 800, ce qui est cohérent avec la théorie des assemblages supramoléculaires des molécules ne dépassant pas quelques kDa de la MO qui sont dissociés lors de l'ionisation dans la sonde ESI (Reemtsma, 2009). La figure 4 (a) montre le spectre ESI(-)-FTMS enregistrés pour la solution de la matière organique extraite par cartouche OASIS de l'échantillon JR1 prélevé du Rhin en aval de la CNPE. Les spectres montrent clairement que la MO est un mélange très complexe de composés organiques, avec 8 à 14 pics résolus à chaque masse nominale grâce à la résolution élevée (100 000 à m/z = 400) de l'analyseur Orbitrap. Les spectres montrent des pics de fortes intensités aux valeurs de m/z entières impaires, et des pics d'intensités plus faibles aux valeurs de m/z entières paires. Il a été rapporté dans la littérature que ces derniers pics

correspondent soit à des isotopes  $^{13}\text{C}$  des ions de  $m/z$  impair, soit à des composés contenant un atome d'azote (Kim et al., 2003). Aucun espacement égal à  $(1,0034/n) m/z$  (avec  $n \geq 2$ ) n'a été détecté entre les pics mono-isotopiques et les pics correspondant à leurs isotopes  $^{13}\text{C}$ , ce qui montre qu'aucune espèce multichargée n'a été générée lors de l'analyse.

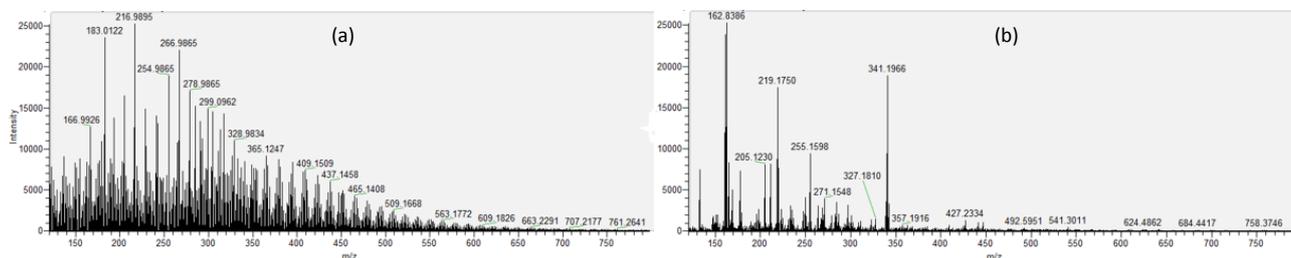


Figure 4 : spectre ESI(-)-FTMS enregistrés pour la solution de la matière organique extraite de l'échantillon JR1 par cartouche OASIS (a), ou par résine DAX (b).

D'autre part, la figure 4 (b) montre un spectre ESI(-)-FTMS enregistré pour la solution de la matière organique extraite par une résine DAX d'un échantillon prélevé du même site. Environ 8121 pics ont été détectés avec  $S/B > 4$  pour l'échantillon extrait à l'OASIS, alors que 3840 pics ont été détectés pour l'échantillon extrait à la DAX. Ce dernier a montré un pic caractéristique de chlorure de fer très intense lors de l'analyse par ESI(-)-FTMS. Ces ions ayant consommé une énergie d'ionisation élevée, n'ont pas permis d'analyser les composés organiques présents.

Ainsi, les diagrammes de Van Krevelen issus de ces deux spectres sont présentés dans la figure 5 (a, et b). Ces diagrammes permettent d'identifier la différence dans la nature des fractions extraites. Le diagramme de l'échantillon extrait à l'OASIS, montre un nuage de point étendu sur une gamme plus importante de H/C et O/C, que celui pour l'échantillon extrait à la DAX. Cette dernière montre une sélectivité de la fraction retenue, alors que la cartouche OASIS permet de retenir une fraction beaucoup plus large. De ce fait, l'utilisation des échantillons extraits à l'OASIS dans les systèmes modèles assure des approches expérimentales plus réalistes.

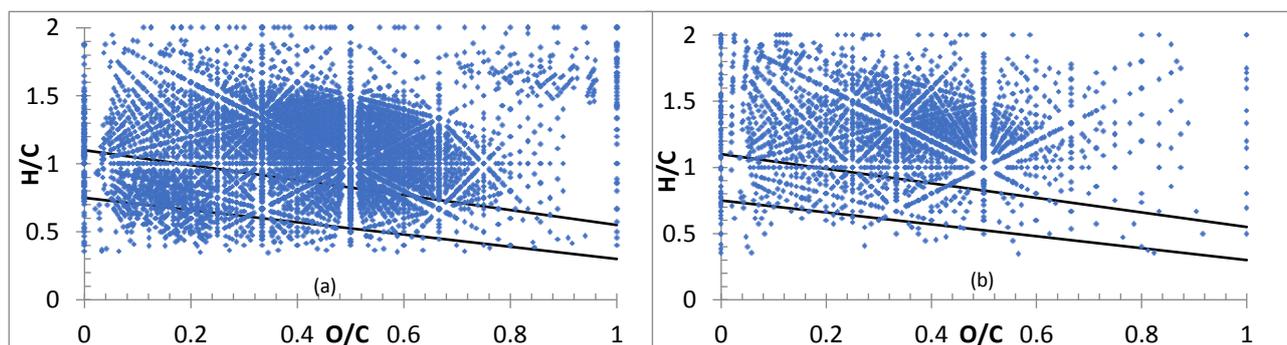


Figure 5 : Diagrammes de VK de la matière organique extraite de JR1 par cartouche OASIS (a), ou par résine DAX (b).

La comparaison de la composition en matière organique des cinq échantillons prélevés dans le système grand canal d'Alsace ne montre aucune différence cruciale. Les eaux du Rhin et du Canal présentent de grandes similitudes dans la nature de leurs composés organiques. Chaque échantillon comporte des aromatiques condensés (PACs) peu oxygénés, des aromatiques non condensés (NCAs) peu à moyennement oxygénés et des composés aliphatiques peu à très oxygénés. Les diagrammes de VK de ces échantillons sont représentés en annexe III.

### 3. Teneurs en éléments traces métalliques ETMs

Les teneurs en éléments traces métalliques pour les eaux sont présentées dans le tableau 3. L'élément trace le plus abondant est le Zn, ensuite par ordre décroissant se trouvent le Cu et le Pb.

Echantillon	Cu ( $\mu\text{g/L}$ )	Zn ( $\mu\text{g/L}$ )	Pb ( $\mu\text{g/L}$ )
Rhin-aval	0.85	5.14	-
Canal-aval	0.65	6.90	-
Confluence	4.88	26.88	0.0345
Canal-amont	0.58	8.19	0.028
Rhin-amont	0.73	4.37	0.03

Tableau 3 : Concentration des échantillons en ETMs d'intérêt (Cu, Zn et Pb)

On observe une différence de concentration entre le Rhin et le Canal à l'aval et à l'amont de la CNPE, avec des concentrations plus élevées en Zn pour le Canal que pour le Rhin, et l'inverse est observé pour le Cu. Ce résultat reflète certainement une différence dans le fonctionnement des deux systèmes. Une première corrélation entre la teneur élevée en ETMs dans les eaux à la confluence, le pH élevé enregistré sur ce site, et la concentration élevée en carbone organique dans cet échantillon, montre une dynamique des métaux (mobilité/rétention) lié aux interactions entre les différentes composantes du système. Dans la partie II, l'objectif est de comprendre cette dynamique dans un système ternaire, métal-minéral-matière organique, pour identifier l'effet de ces deux derniers sur le devenir et le comportement des ETMs.

## II. Etude du système modèle « hematite-ETM-MO »

### 1. Caractéristiques de l'hématite

La figure 6 présente les données sur la mobilité électrophorétique (qui reflète la charge de surface développée à l'interface minéral-solution) des colloïdes d'hématite en suspension dans le système hématite-solution. On tend à un point isoélectrique PIE proche de 8.5, qui est compatible avec celui déterminé par Madden et al. (2006) par micro électrophorèse. A  $\text{pH} < \text{PIE}$ , l'hématite montre une charge de surface positive en raison de la protonation de ses sites ferrinols. La diminution importante de la M.E. à partir de pH 7 environ, est due à la déprotonation des groupes ferrinols de surface qui augmente à partir de ce pH. Ces résultats sont en accord avec les constantes de protonation et déprotonation des sites ferrinols, -6,7 et 10,1 respectivement déterminées par Breeuwsma (1973) par étude sur la base d'un modèle à double couche diffuse de l'interface minéral-solution.

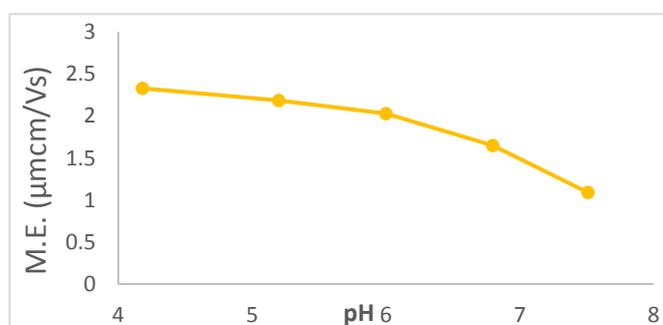


Figure 6 : Mobilité électrophorétique des colloïdes d'hématite en suspension en fonction du pH

## 2. Description des systèmes « MO-minéral-solution »

### 2.1. Adsorption macroscopique

La figure 7 présente la concentration de carbone organique de JR1 et JR2 adsorbée sur l'hématite (a), et le pourcentage adsorbé (b), en fonction du pH, pour différents rapports MO/minéral (r).

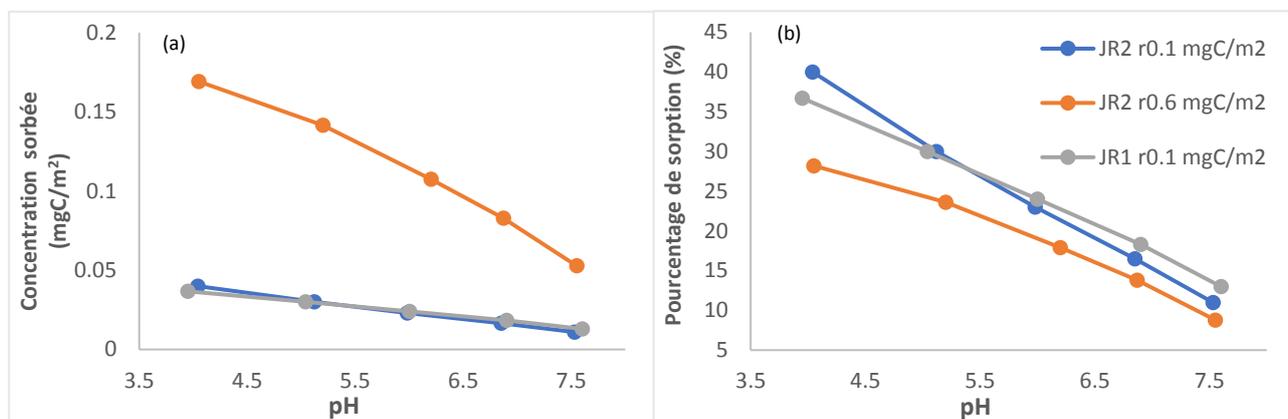


Figure 7 : Concentration sorbée et pourcentage de sorption du carbone organique (extrait des échantillons JR1 et JR2) sur l'hématite en fonction du pH, pour différents rapports MO/minéral (r) dans les suspensions.

Les résultats indiquent une dépendance de la sorption vis-à-vis du pH, et une diminution remarquable de la sorption lorsque le pH augmente est notée. Une telle évolution s'explique par le fait que la déprotonation des acides carboxyliques des composés organiques ainsi que celle des sites ferrinols à la surface de l'hématite augmente lorsque le pH augmente. Il a été largement rapporté que les groupes fonctionnels carboxyles des composés organiques ont des valeurs de pKa inférieures à 4 et les particules d'hématite utilisées ici possèdent un PIE aux alentours de 8. Une augmentation de la déprotonation avec le pH a donc pour effet de diminuer les interactions électrostatiques attractives entre les sites ferrinols des surfaces minérales et les composés organiques, ce qui défavorise l'approche des molécules organiques vers les surfaces minérales.

D'autre part, en augmentant, le rapport MO/hématite, une augmentation de la concentration de MO sorbée est normalement remarquée, mais il apparaît que les pourcentages de sorption diminuent lorsque ce rapport augmente. Ce résultat peut indiquer que plusieurs types de sites à la surface du minéral sont impliqués dans la sorption, et/ou que plusieurs types de complexes de surface ayant des constantes de formation très distinctes sont formés. La première hypothèse est soutenue par l'existence de sites forts (forte affinité) et de sites faibles (faible affinité), sur les différents plans de la structure cristalline de l'hématite qui peuvent être impliqués dans la sorption (configuration hydroxyle de surface (SHC) de l'hématite présentée en annexe IV).

Cet effet du rapport MO/hématite sur le pourcentage d'adsorption est important à pH acide, mais commence à disparaître lorsque le pH augmente. Ceci soutient l'hypothèse de l'existence de différents types de sites, et que leur implication dans la sorption est dépendante du pH. A pH faible, les fonctions hydroxyles sur les sites forts sont protonées ce qui favorise la sorption. Une augmentation de la concentration des composés organiques va induire une augmentation de la

concentration sorbée sur ces sites forts, tant qu'ils sont disponibles. Ces sites de forte affinité, qui existent en quantités limitées sur les particules d'hématite, peuvent être saturés dans les expériences à rapports MO/minéral élevé. De plus, lorsque le pH augmente, la déprotonation de ces sites commence et défavorise la sorption sur ces sites, ce qui annule l'effet d'une augmentation dans la concentration de molécules organiques.

Les résultats des mesures de mobilité électrophorétique réalisées pour les différentes expériences sont présentés sur la figure 8. Les données révèlent un effet énorme de la sorption des molécules organiques sur la surface de l'hématite. Une inversion du signe de la charge de surface de l'hématite dès pH 4.5, en présence de MO assure que les interactions MO-hématite ne sont pas uniquement de nature électrostatique, mais impliquent la formation de complexes de sphère interne à la surface des oxydes métalliques. En effet, la chimisorption est le seul processus de sorption capable d'induire une telle inversion du signe de la charge de surface des particules minérales.

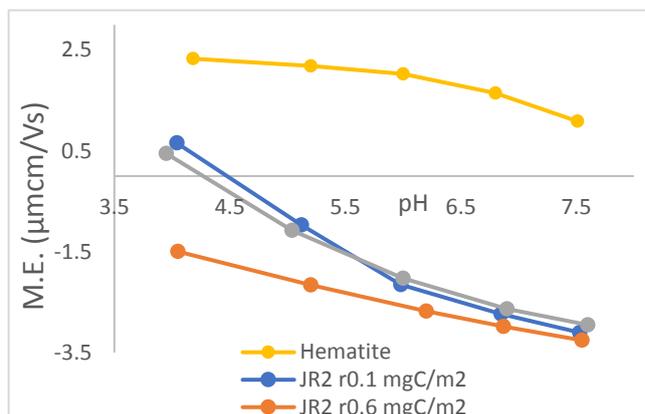


Figure 8 : M.E. des colloïdes d'hématite en fonction du pH, à différents rapports MO/ minéral (r)

Ces mesures de ME montrent que la sorption des molécules organiques confère une charge négative à la surface de l'hématite, ce qui est compatible avec l'implication des sites de forte affinité lors de la sorption. Ainsi, ces résultats suggèrent que la sorption des composés organiques extraits des échantillons d'eaux du canal favorise la stabilité des colloïdes d'hématite à pH élevé, en lui conférant une charge négative importante, ce qui favoriserait leur dissémination dans les eaux. Au contraire, aux pH acides, et particulièrement en présence d'une faible quantité de MO, ces particules auraient tendance à s'agréger et se sédimenter. Des mesures de taille par diffusion dynamique de la lumière, ont été effectuées pour assurer cela. Mais, étant donné que l'hématite en suspension est très polydispersée, les mesures réalisées n'ont pas répondu pas à des critères de qualité suffisantes.

## 2.2. Etude du fractionnement à l'échelle moléculaire

La figure 9 montrent les spectres de la solution native (a, b) et ceux du surnageant collecté lors de l'expérience de sorption de la matière organique JR2 (c et d) qui a été menée à un pH de  $4,0 \pm 0,1$  et à un rapport MO/minéral de  $0,1 \text{ mgC/m}^2$  et qui a conduit à 40% de sorption du carbone organique total sur l'hématite. En raison de la diminution de la teneur en carbone organique en solution après sorption, les courants d'ions totaux (TICs) mesurés pour les spectres de masse du surnageant sont inférieurs à ceux enregistrés pour les solutions initiales. De plus, les intensités en général sont plus faibles pour les spectres de masse du surnageant que pour ceux de la solution initiale. Des composés détectés avant adsorption n'ont pas été détectés sur les spectres du surnageant, ce qui indique que ces composés ont été totalement sorbés sur l'hématite. Au contraire, certains ions ont été

uniquement détectés sur les spectres de masse du surnageant. Ce phénomène a déjà été signalé par Galindo et Del Nero (Galindo et Del Nero, 2015). En fait, l'intensité d'un ion sur un spectre de masse dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son efficacité d'ionisation et de la matrice, à savoir le nombre, la quantité et la structure des autres ions présents dans l'échantillon. Une explication possible pour la détection de certains ions uniquement sur les spectres du surnageant est que ces ions, non détectables dans les solutions natives en raison de la complexité de la matrice, sont ionisés de façon plus efficace dans les conditions des matrices du surnageant en raison des effets combinés de leur faible sorption sur les minéraux et d'une libération de la charge d'ionisation due à la sorption préférentielle de certains composés. Ainsi, ces pics peuvent être à l'origine des complexes organométallique avec du fer dissout de l'hématite.

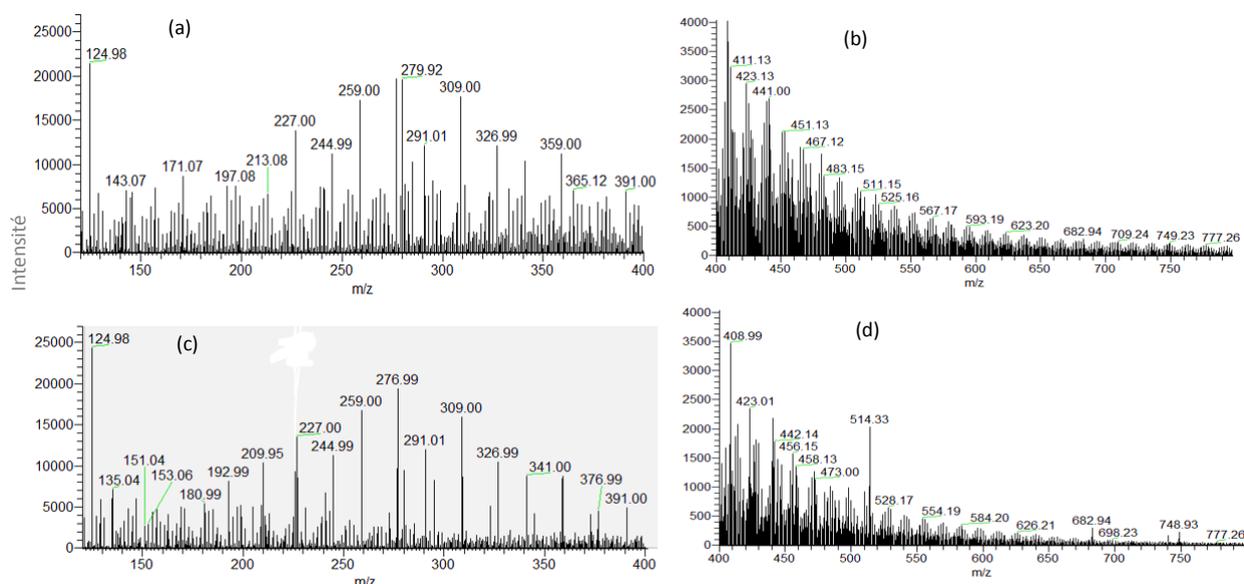


Figure 9 : Spectres ESI(-)-FTMS dans les gammes 120-400 m/z et 400-798 m/z de la solution initiale (a,b) et du surnageant issu de la sorption de JR2 sur l'hématite ( $pH = 4 \pm 0.1$  et  $r = 0.1 \text{ mgC/m}^2$ ) (c,d).

### a. Effet du pH

Les diagrammes de Van Krevelen présentés en figure 10 fournissent des informations sur l'ordre des affinités relatives des molécules organiques JR2 (triées en fonction de leurs valeurs de I) pour les surfaces de l'hématite à pH 4 (a) et à pH 8 (b) à un rapport MO/ minéral  $0.1 \text{ mgC/m}^2$ .

Des tendances générales claires sont observées. Premièrement, l'affinité des composés pour la surface diminue lorsque le rapport H/C augmente. Deuxièmement, à pH 4, un fractionnement déterminé a eu lieu. Les aromatiques condensés PACs sont totalement sorbés montrant une forte affinité pour la surface, même s'ils ne sont pas fortement oxygénés, impliquant dans ce dernier cas des interactions hydrophobes. Les aromatiques non condensés NCAs, présentent aussi une affinité importante, le nuage de points est déplacé vers des valeurs plus faibles de O/C lorsque les valeurs de I augmentent, ce qui suggère qu'une augmentation du nombre de fonctionnalités oxygénées pour ces molécules augmente leur affinité pour la surface. Les composés aliphatiques présentent une large gamme de valeurs de I, le nuage de points est déplacé vers des valeurs de O/C plus faibles, et des valeurs de H/C plus élevées, quand la valeur de I augmente. Ceci montre que la quantité de

fonctions oxygénées et/ou la longueur (ou le nombre) des chaînes aliphatiques sont des paramètres influençant l'affinité de ces molécules pour la surface.

A pH 8, ces ordres d'affinité ne sont pas évidents. L'affinité importante que présentent les NCAs pour la surface de l'hématite, et sa dépendance au nombre de fonctionnalités oxygénées d'une molécule, peuvent quand même être notées. Les PACs, et les aliphatiques, présentent une large gamme de valeurs de  $I$ , et le nuage de point est étendu sur une large surface du diagramme. Ceci implique une diminution importante dans la sélectivité de l'adsorption, et donc dans le fractionnement de la MO lorsqu'on passe de pH 4 à pH 8.

Ceci soutient aussi notre hypothèse de l'implication de différents types de sites lors de la sorption des composés organiques sur les différents plans d'hématite. A pH acide, les sites forts, positivement chargés, présents en nombre limité, interviennent dans la sorption par liaisons fortes (électrostatiques), favorisant la sélectivité du fractionnement. Alors qu'à pH 8, on défavorise l'implication de ces sites forts qui sont déprotonés, et d'autres sites interviennent certainement dans la sorption par des liaisons faibles (liaison hydrogène) ce qui diminue la sélectivité de l'adsorption.

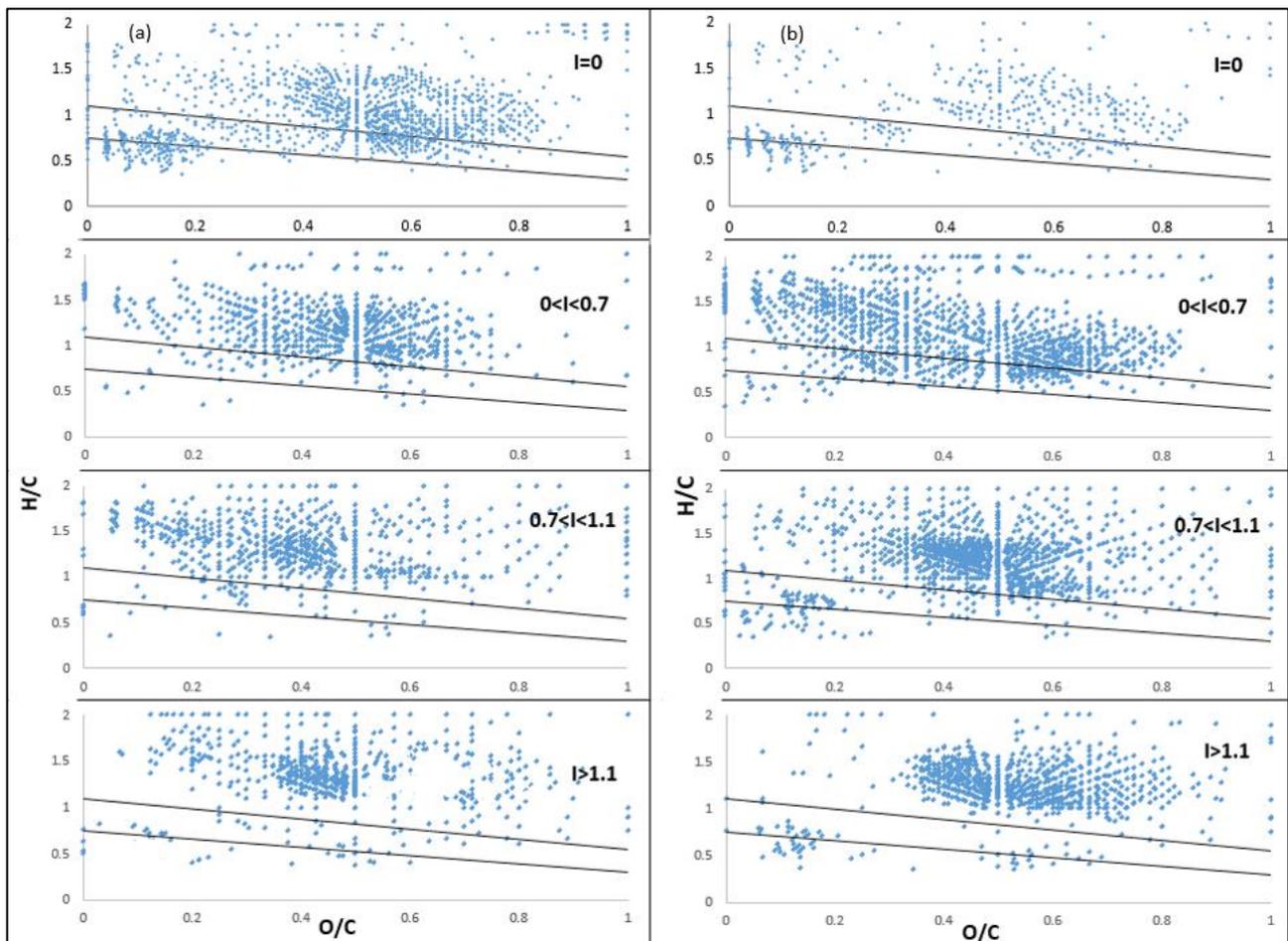


Figure 10 : Diagrammes de VK pour les composés de JR2 triés en fonction de leur affinité relative pour l'hématite à pH 4 (a) et à pH 8 (b) à un rapport MO/minéral 0.1 mgC/m<sup>2</sup>.

### b. Effet du rapport MO/ minéral

Les diagrammes de VK présentés en figure 11 fournissent des informations sur l'ordre des affinités relatives des molécules organiques (JR2) (triées en fonction de leurs valeurs de  $I$ ) pour les surfaces de l'hématite à pH 4, pour un rapport MO/ minéral  $0.6 \text{ mgC/m}^2$ .

Ces résultats montrent une diminution de sélectivité de la surface vis-à-vis de la MO extraites de JR2, comparée à celle observée à pH acide et à un rapport MO/hématite de 0,1. Les sites forts étant protonés, doivent intervenir dans la sorption et normalement assurer une sélectivité du fractionnement. Mais ces sites existent en quantités limitées sur les particules d'hématite. Probablement, ces sites s'approchent de la saturation à des rapports MO/minéral élevés, et les autres sites des différents plans d'hématite sont sollicités dès pH 4, ce qui rend défavorise le fractionnement des composés organiques sur l'hématite à un recouvrement de surface élevé.

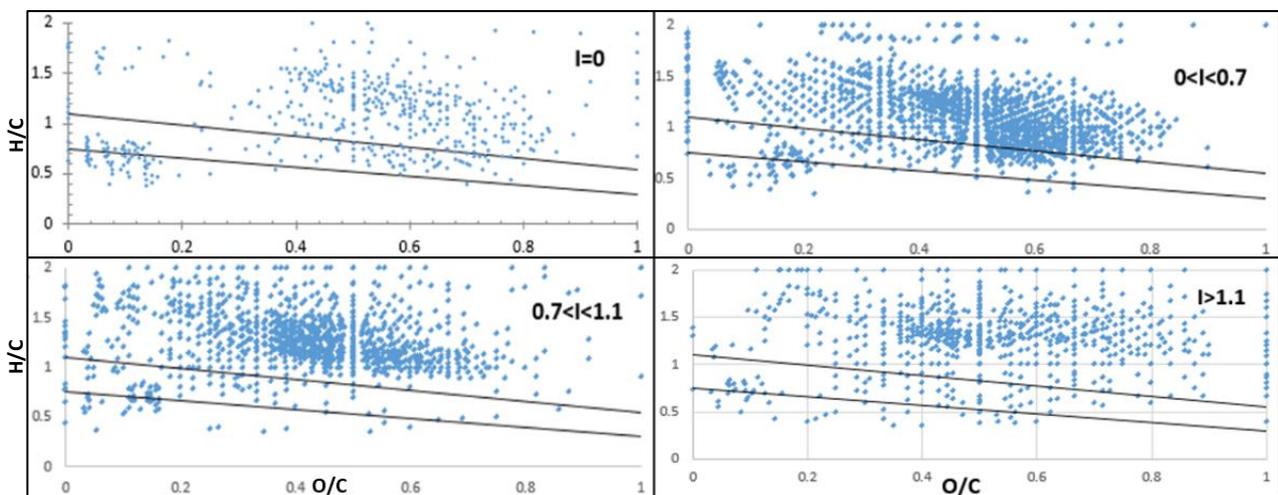


Figure 11 : Diagrammes de VK pour les composés de JR2 triés en fonction de leur affinité relative pour l'hématite à pH 4 et à un rapport MO/ minéral de  $0.6 \text{ mgC/m}^2$ .

### 3. Sorption compétitive des métaux (Cu, Zn et Pb) sur l'hématite

La figure 12 montre une dépendance par rapport au pH de la sorption compétitive de Pb, Cu et Zn dans les systèmes hématite-solution en l'absence de MO. Pour tous les métaux, la sorption augmente avec le pH. Les valeurs de PH50 (valeur de pH à laquelle 50% du métal est sorbé) suivent l'ordre des premières constantes d'hydrolyse des métaux, à savoir  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$ . Cette séquence a déjà été rapportée pour la sorption des métaux sur un hydroxyde de fer amorphe. En outre, plusieurs études ont depuis longtemps mis en évidence une corrélation positive entre la tendance des métaux à s'hydrolyser et leur tendance à interagir avec les surfaces hydroxylées (Benjamin 1981).

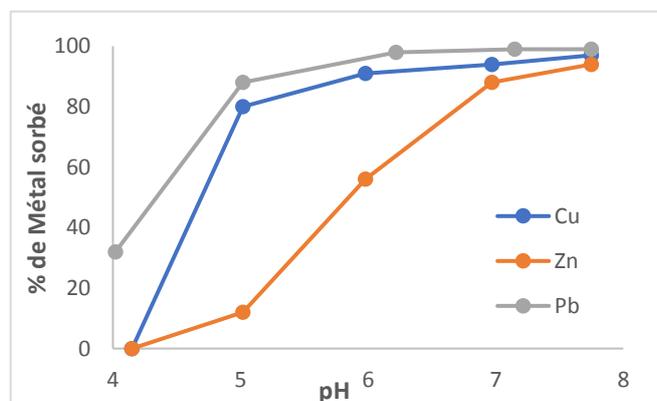


Figure 12 : Résultats d'expériences de sorption compétitive de Pb, Cu et Zn sur l'hématite

La figure 13 représente les données sur la mobilité électrophorétique des particules en suspension dans les systèmes hématite-solution. La sorption de Cu, Zn, Cd et Pb induit un décalage du PIE de l'hématite (jusqu'à environ 7) attestant la sorption chimique d'un ou plusieurs de ces métaux et la formation de complexes métalliques de sphère interne qui diminuent la charge de surface de l'hématite. En effet, la formation de complexes de sphère externe peut réduire la charge de surface mais seule la formation de complexes de sphère interne au niveau de la couche de Stern peut inverser la charge de surface.

L'effet de la sorption de Cu, Zn, Cd et Pb sur la charge de surface de l'hématite observé ici est cohérent avec la formation d'espèces non chargées ou chargées négativement. Nos données sont alors en accord avec les études rapportant l'existence de complexes de surface de sphère interne de Cu, Zn, et Pb sur les oxydes de fer (Peacock et al., 2004). Par exemple, l'adsorption du Cu à la surface d'(oxy)hydroxydes de fer ou d'aluminium a été largement décrite comme étant due à la formation de complexes de cuivre à la surface du minéral. La formation de plusieurs types de complexes de surface a été suggérée (selon le pH et le taux de recouvrement de surface par Cu). Peacock et al. (2004) reporte, que la sorption du cuivre engendre la formation de complexes neutres monodentates de type type (-FeO)CuOH ou de complexes formés selon les réactions données ci-dessous (-FeOH représente un site ferrinol de surface) :

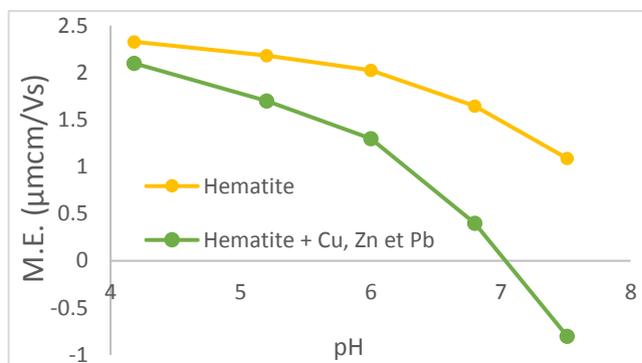
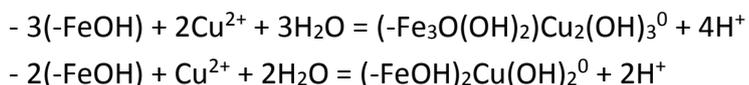


Figure 13 : M.E. des particules d'hématite en fonction du pH, en l'absence et présence des ETMs



Les résultats présentés ici suggèrent que différents types d'espèces métalliques sont formées au niveau des surfaces de l'hématite.

#### 4. Sorption des métaux en présence de la MO

La figure 14 (a, b et c) présentent les résultats issus de l'étude de la sorption compétitive de Cu, Zn et Pb respectivement dans les systèmes métaux-MO-hématite-solution.

Premièrement, à un pH 4, en présence de la matière organique, on observe un changement dans l'ordre d'affinité des métaux pour la surface de l'hématite. Pour le Cu, la sorption est favorisée par la présence de MO lorsque le pH est inférieur au front de sorption observé en l'absence de MO, et défavorisée pour des valeurs de pH plus élevées. Ces résultats s'expliquent par la formation de complexes métal-MO à la surface à pH faible, et par la compétition entre complexes métal-MO à la surface et en solution à pH plus élevé. Cette interprétation est cohérente avec les résultats obtenus lors d'expériences de sorption en réacteur fermé de Cu sur l'hématite en présence d'un AF réalisées par Christl and Kretzschmar (2001).

Cette sorption du cuivre est favorisée au détriment du plomb. Ceci peut s'expliquer par une affinité de cette matière organique au cuivre plus importante que celle au plomb, qui reste préférentiellement en solution à pH4. Ceci est en accord, avec les conclusions de Tipping (2002) qui étaye l'implication de différents sites des composés organiques lors de la complexation des métaux. Par ailleurs, une compétition entre complexation avec les molécules organiques dissoutes (non adsorbées) et complexation à la surface peut également expliquer le comportement du Pb. Le Plomb aurait une plus forte affinité pour les sites faibles et abondants du type carboxyles et phénols, alors que le Cuivre montre une affinité supérieure pour les sites forts et très sélectifs de nature azotés ou sulfurés. Par contre, la sorption de Zn à pH acide (4-5) est faiblement impactée par la présence des composés organiques.

Lorsque le pH augmente, la compétition tend à favoriser les complexes Cu-MO en solution à pH entre < 5, retrouvant l'ordre d'affinité des métaux en absence de la MO. A pH > 5 le cuivre tend à s'adsorber directement sur la surface de l'hématite et non par complexation avec la MO sorbée, ce qui augmente la sorption à nouveau. Les sites ferrinols de surface de forte affinité peuvent également contribuer à la sorption de Pb, et concurrencer la sorption des complexes Cu-MO à la surface d'hématite.

La comparaison des données obtenues à r faible et à r élevé, révèle une augmentation avec r de la sorption de Pb et de Cu à un pH de 5-7 (tandis qu'il n'y a pas d'effet visible à pH plus faible). Cela indique que Pb, en plus de son affinité pour les sites forts de l'hématite, il a une affinité importante pour les sites faibles des molécules sorbées des composés organiques, Ceci est en accord avec les constantes de formation Cu-et Pb-fulvate reportées par Kostic et al., qui indique une plus forte affinité du Pb pour les carboxyle et phénol des SHs que le Cu. Alors que le comportement de Cu semble résulter d'une compétition forte entre la MO dissoute et sorbée pour la coordination de Cu par les sites forts, ainsi de la sorption des complexes Cu-MO par pontage direct du Cu. Pour Zn, on n'a pas de changement significatif avec r, en accord avec les études publiées signalant un faible effet de la MO sur la sorption du Zn à la surface du minéral (Düker et al., 1995).

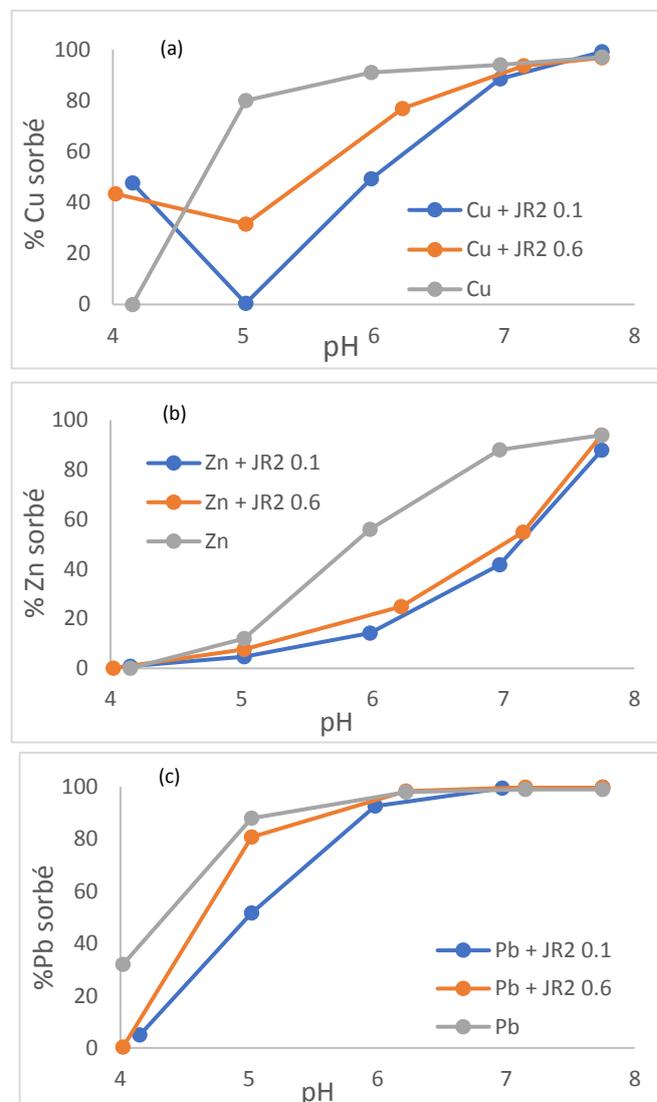


Figure 14: Pourcentage de sorption des ETMs Cu (a), Zn (b) et Pb (c), sur l'hématite en fonction du pH, pour différents rapports MO/minéral (r)

Les comportements des métaux lors de leur sorption compétitive sur l'hématite peuvent être expliqués par les différences dans les tendances de fractionnement observées avec l'augmentation du rapport MO/hématite. En raison de leur forte acidité de Lewis, Cu et Pb sont associés aux molécules organiques les plus fortement oxygénées qui sont bien sorbées à faible recouvrement de surface, ce processus conduisant à un pourcentage plus élevé de sorption de Cu et Pb. À r élevé, où seulement quelques molécules comportant de multiples fonctionnalités oxygénées existent à la surface de l'hématite, une forte compétition a lieu entre Cu et Pb pour la complexation avec les molécules de forte affinité des molécules sorbées à la surface. Seule une exception à  $\text{pH} < 5$ , les complexes Cu-MO sont adsorbés par pontage du Cu. En raison de sa plus forte acidité de Lewis, Pb est favorisé par rapport à Cu pour la formation de complexes de surface ternaires, aussi bien pour le fait que le Cu est susceptible de participer à la formation de complexes aqueux avec les aliphatiques et les NCAs fortement oxygénés qui ne sont pas adsorbés à ratio élevé.

Pour le Zn, la sorption à la surface d'hématite est défavorisée, sans observer de contribution potentielle du rapport MO/minéral. Ces résultats sont attribués à une plus forte affinité de Zn pour les sites hydroxyles de surface, en comparaison avec leur affinité pour les sites de coordination des composés organiques, Düker et al. (1995).

## Conclusion et perspectives

Ce travail s'inscrit dans une problématique générale de compréhension des cycles couplés de la matière organique et des éléments traces métalliques (ETMs) dans l'eau. Pour fournir une description complète, à la fois quantitative et qualitative de ces cycles, il était nécessaire d'acquérir des informations détaillées sur le fractionnement des composés organiques au cours des interactions MO-minéral-solution afin de bien comprendre les mécanismes et les paramètres moléculaires susceptibles de gouverner la sorption de la MO dans les eaux et de déterminer en partie le comportement de rétention/migration des métaux dans ces eaux. Dans ce contexte, les études ont visé à obtenir des données à l'échelle moléculaire sur le fractionnement de la MO sur des surfaces minérales d'hématite, et à investiguer l'effet de ce fractionnement sur la sorption des ETMs dans des systèmes modèles. Il s'agissait d'appliquer les connaissances acquises à la compréhension du comportement des ETMs dans le système du grand canal d'Alsace.

Dans un premier temps, la spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTMS a été appliquée à la description du fractionnement de la MO lors de leur sorption l'hématite, et à l'étude des effets sur ce fractionnement du pH et du taux de recouvrement de surface. Les données obtenues ont fourni de précieuses informations à l'échelle moléculaire sur les relations entre les caractéristiques chimiques des molécules organiques et leur répartition entre phases minérale et aqueuse. Le résultat principal est que les propriétés de surface des minéraux, le pH et le rapport MO/minéral déterminent en grande partie le schéma de fractionnement. Les résultats ont mis en évidence l'implication de différents types de sites de l'hématite lors de la sorption des composés organiques.

Ceci est dû à la configuration hydroxyle de surface (SHC) de l'hématite, qui présente des différences marquées entre les faces en ce qui concerne la présence et la proportion de groupes OH à coordination unique, double et triple. Cette propriété de surface de l'hématite crée une forte dépendance du fractionnement de la MO au pH ainsi qu'au rapport MO/minéral, en raison de limitation en nombre des sites forts et les circonstances de l'implication des autres sites. D'où, un fort fractionnement de la MO a été observé sur l'hématite à pH et r faible, menant à la rétention préférentielle des PACs et des composés les plus oxygénés parmi les NCAs et les aliphatiques.

La mise en regard de données macroscopiques sur la rétention de métaux trace divalents (Cu, Zn et Pb) sur l'hématite et de données moléculaires sur le fractionnement de la MO sur ces surfaces minérales, à différents rapports MO/minéral, a permis de faire des hypothèses sur les processus et l'identité chimique des molécules impliqués dans la rétention des métaux à la surface de l'hématite. Un résultat important est que la présence de la MO et son fractionnement induisent un changement de l'ordre d'affinité des métaux pour la surface d'hématite à pH acide. Ceci résulte de l'association des métaux avec différentes molécules organiques. Du fait de leur plus forte acidité de Lewis, le Cu et le Pb sont majoritairement associés aux molécules les plus oxygénées tandis que le Zn est associé à des molécules de rapports O/C intermédiaires. Les données ESI-FTMS sur le fractionnement de la MO sur l'hématite montrent que les molécules les plus oxygénées sont préférentiellement sorbées sur la surface de l'hématite à pH acide du fait de leur forte affinité pour cette surface par rapport aux molécules de O/C intermédiaires qui montrent de faibles degrés de sorption. Ainsi, sur l'hématite, la sorption de Cu et Pb est favorisée par rapport à celle de Zn dû à des degrés de sorption plus élevés des molécules fortement oxygénées comparé aux molécules de O/C intermédiaires.

Ces résultats expérimentaux ont été utilisés pour mieux cerner les effets des interactions minéral-MO-solution sur la migration/rétention des métaux dans le système grand canal d'Alsace. Cette matière organique montre une réactivité particulière vis-à-vis des interactions avec les surfaces minérales et les trois métaux étudiés. Selon les conditions du milieu, on peut déduire que la matière organique étudiée favorise la dissémination du Cu sous forme nanoparticulaire, en complexes ternaires. Pour le Zn la dissémination se produit par complexes ternaires ou par sorption directe sur le minéral, alors que le Zn migre sous forme  $Zn^{2+}$ .

Au vu des résultats de ce travail, il est clair que l'obtention de données qualitatives à l'échelle moléculaire sur la distribution des composés organiques naturels dans tels systèmes est nécessaire à une compréhension globale des dynamiques couplées des métaux et de la matière organique. Il est donc important de continuer à réaliser des études expérimentales et compléter cette approche avec des techniques de spéciation de surface telles que l'infrarouge à réflexion totale atténuée (IRTF-RTA) dans le but d'obtenir des informations précises sur la spéciation des ETMs aux interfaces minéral-solution dans des systèmes modèles en présence d'acides organiques modèles des différents types de molécules qui composent la MO. L'identification in-situ de la spéciation de métaux à l'état de traces aux interfaces minéral-solution en présence d'acides organiques naturels représente aujourd'hui un défi majeur dans le domaine de la spéciation des métaux aux interfaces...

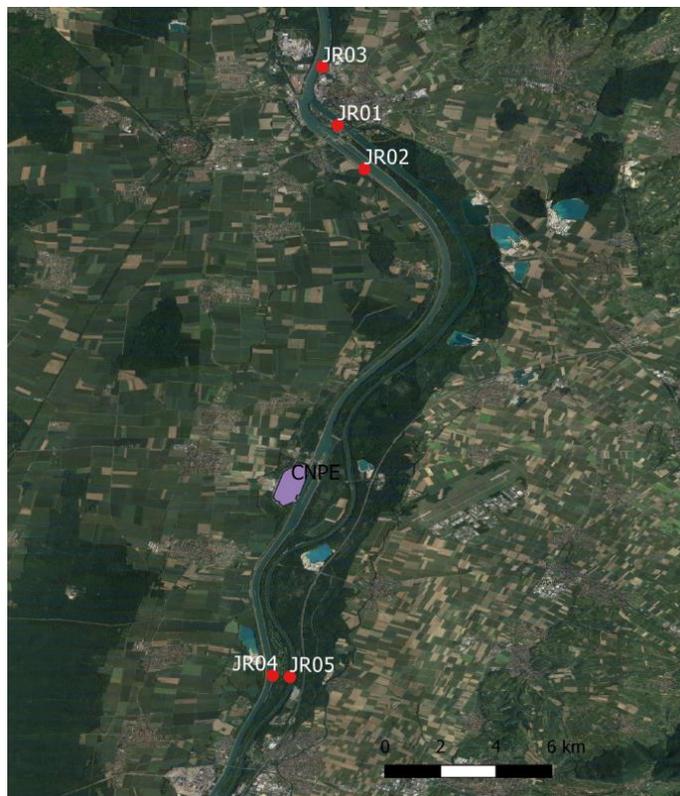
## Bibliographie

1. Meyer T. Les dynamiques territoriales de la centrale de Fessenheim. *HAL CCSD*, **2017**.
2. Sarkar B. Heavy metals in the environment. *Editions Marcel Dekker*, **2002**. 178-189.
3. Tipping E. et al. Simulating the long-term chemistry of an upland UK catchment: Heavy metals. *Environ. Pollut.*, **2006**. 141, 139–150.
4. Pourret O. Rare earth elements complexation with HA. *Chem. Geol.*, **2007**. 243, 128–141.
5. Feng X. et al. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Org. Geochem.*, **2005**. 36, 1553–1566.
6. Christl I. and Kretzschmar R. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochim. Cosmochim.*, **2001**. 65, 3435–3442.
7. Plancque G. et al. Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2001**. 15, 827–835.
8. Galindo C. and Del Nero M. Molecular Level Description of the Sorptive Fractionation of a Fulvic Acid on Aluminum Oxide Using Electrospray Ionization Fourier Transform Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**. 48, 7401–7408.
9. De Leeuw N. H. et Parker S. C. Effect of Chemisorption and Physisorption of Water on the Surface Structure and Stability of alpha-Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**. 82, 3209–2316.
10. Barron V. et Torrent J. Surface Hydroxyl Configuration of Various Crystal Faces of Hematite and Goethite, *Journal of colloid and interface sciences*, **1996**. 177, 407–410.
11. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.*, **2001**. 166, 810–832.
12. Tan K. H. Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies, 2nd edition., *CRC Press.*, **2014**.
13. Kujawinski B. et al. High-Resolution FT-ICR Mass Spectrometry of Humic and Fulvic Acids: Improvements and Comparisons. *Anal. Chem.*, **2002**. 74, 413–419.
14. Reemtsma T. Determination of molecular formulas of natural organic matter molecules by (ultra-) high-resolution mass spectrometry. *J. Chromatogra.*, **2009**. 1216, 3687–3701.
15. Wu Z. et al. Two- and Three-Dimensional van Krevelen Diagrams: A Graphical Analysis Complementary to the Kendrick Mass Plot for Sorting Elemental Compositions of Complex Organic Mixtures Based on UltrahighResolution Broadband Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Measurements. *Anal. Chem.*, **2004**. 76, 2511–2516.
16. Bradl H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**. 277, 1–18.
17. Elliott H. et al. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* **1986**. 15, 214–219.
18. Tipping E. Cation binding by humic substances., *Cambridge University Press, U.K.* **2002**.

# Annexes

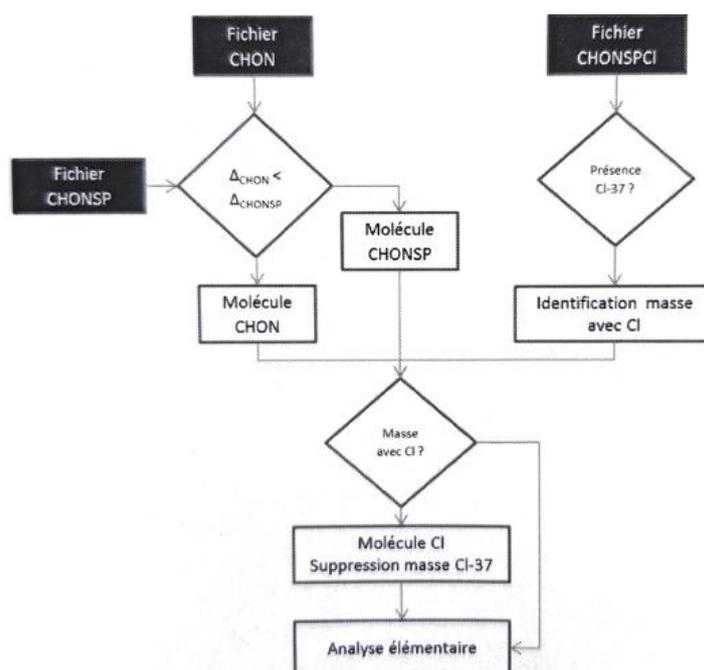
## Annexe I

Carte des sites de prélèvement, 27 février 2019 :



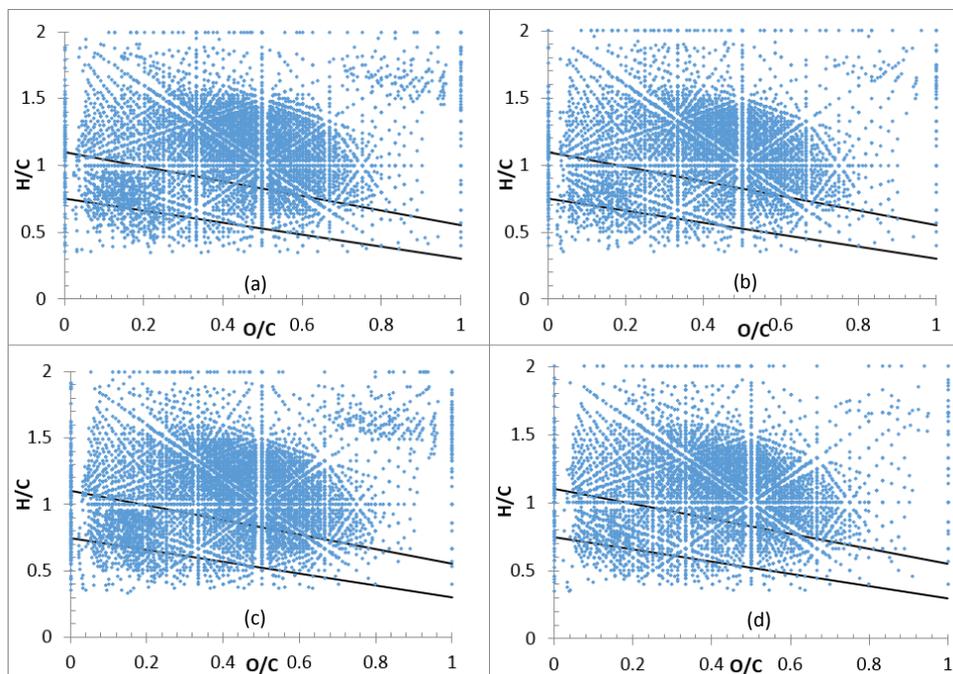
## Annexe II

Protocole de l'évaluation des formules élémentaires attribuées



### Annexe III

Les diagrammes de VK issus des spectres ESI(-)-FTMS enregistrés pour les échantillons prélevés du Rhin en aval de la CNPE (a), du canal en aval (b), du canal en amont (c), et du Rhin en amont (d).



### Annexe IV

Configuration hydroxyle de surface (SHC) de l'hématite

