



Analyse critique des données de complexation des lanthanides et actinides par la matière organique naturelle : cas des substances humiques

Pascal E. Reiller

► To cite this version:

Pascal E. Reiller. Analyse critique des données de complexation des lanthanides et actinides par la matière organique naturelle : cas des substances humiques. [Rapport de recherche] CEA-R-6240, CEA. 2010, pp.184. cea-02285988

HAL Id: cea-02285988

<https://cea.hal.science/cea-02285988>

Submitted on 13 Sep 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

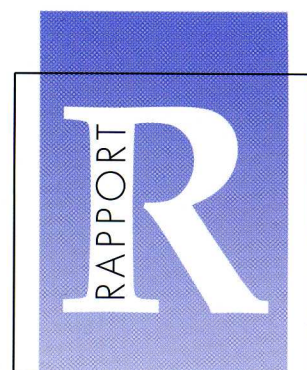


Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

**ANALYSE CRITIQUE DES DONNÉES DE COMPLEXATION
DES LANTHANIDES ET ACTINIDES PAR LA MATIÈRE ORGANIQUE
NATURELLE : CAS DES SUBSTANCES HUMIQUES**

**par
Pascal REILLER**

CEA - SACLAY
DIRECTION DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE
DIRECTION DÉLÉGUÉE AUX ACTIVITÉS NUCLÉAIRES
DE SACLAY
DÉPARTEMENT DE PHYSICO-CHIMIE
SERVICE D'ÉTUDE DU COMPORTEMENT
DES RADIONUCLÉIDES
LABORATOIRE DE SPÉCIATION DES RADIONUCLÉIDES
ET DES MOLÉCULES



DIRECTION DES SYSTÈMES
D'INFORMATION

**RAPPORT
CEA-R-6240**

RAPPORT CEA-R-6240 – Pascal REILLER**«Analyse critique des données de complexation des lanthanides et actinides par la matière organique naturelle : cas des substances humiques»**

Résumé - Ce document propose une analyse critique sur les modèles de description de la complexation des actinides et lanthanides par la matière organique naturelle en général, et par les substances humiques en particulier. Afin de mieux cerner les contraintes liées aux propriétés particulières de ces milieux, un bref rappel des propriétés les plus influentes sur la complexation est fait en introduction. Les modèles, ainsi que les données qui ont servi à les dimensionner, sont revus et comparés, éventuellement à des données indépendantes, afin d'identifier (i) leurs domaines d'applications, (ii) les simplifications possibles permettant d'obtenir des modèles opérationnels exploitables, (iii) les conditions dans lesquelles des simplifications ne sont pas encore justifiables, et (iv) les données ou les champs de connaissance encore trop incertains. Une comparaison entre les différents modèles est menée afin de tenter de transférer des paramètres d'un modèle à l'autre en minimisant les acquisitions expérimentales, ou au moins en permettant de cibler les données manquantes. De manière générale, les données sur les ions libres M^{Z+} sont fiables ; dès que l'hydrolyse, ou la compétition avec un autre ligand entrent en jeu, les données le sont moins. Les prédictions des modèles sont donc plus incertaines : la formation de complexes mixtes avec les hydroxydes ou les carbonates n'est pas univoque, quel que soit le type de modélisation envisagé. Des pistes de fonctions de transfert entre modèles réputés incompatibles pourraient être explorées afin de justifier les nécessaires simplifications en vue de l'utilisation de modèles opérationnels. L'influence sur la solubilité des oxydes peut être quantifiée, mais il est difficile de la découpler de phénomènes de stabilisation de particules colloïdales. La prise en compte de la compétition entre cations par les modèles a aussi été testée. A la vue du faible nombre de données expérimentales disponibles, il reste encore des incertitudes à lever, notamment pour des milieux proches de la neutralité, et dans le cas de la compétition avec le magnésium, mais surtout avec l'aluminium et le fer. L'influence de l'activité redox des substances humiques est aussi abordée dans les cas du fer et des actinides. Bien que le(s) couple(s) formel(s) ne puisse(nt) pas encore être identifié(s), il semble qu'une relation $E_h = f(pH)$ opérationnelle puisse être avancée.

2010 – Commissariat à l'Énergie Atomique – France

RAPPORT CEA-R-6240 – Pascal REILLER**«Critical analysis of the data on complexation of lanthanides and actinides by natural organic matter: particular case of humic substances.»**

Abstract - This document proposes a critical analysis of the models that describe the actinides and lanthanides complexation by natural organic matter in general and by humic substances in particular. In order to better delimit the particular properties of these substances the most influent physical and chemical properties on complexation are recalled as a preamble. Models as well as data that has been used are reviewed, compiled, and eventually compared to independent data in order to identify (i) their application domain, (ii) the possible simplifications which permit to obtain operational models, (iii) the conditions in which simplifications cannot be ascertained yet, and (iv) the data or fields of knowledge which are still too uncertain. A comparison between the different models is proposed in order to adapt parameters from one model to another minimising the experimental acquisitions, or at least to focus on missing data. Usually, data on the complexation of free ions M^{Z+} are reliable; as soon as hydrolysis, or competition with another ligand in general, in at stake data are much less reliable. Predictions from models are much more uncertain: formation of mixed complexes with hydroxide or carbonate anions is not univocal whatever the modelling strategy. Hints for transfer functions between models which are believed to be incompatible could be explored in order to justify necessary simplifications for using operational modelling. Influence on the solubility of oxides could be quantified, but it is difficult to clearly separate it from colloidal particles stabilisation. The account of the competition between cations by the models has also been tested. In view of the small number of available experimental data there still lie some uncertainties especially for the media that are close to neutrality and in the case of competition with magnesium, but overall in the case of the competition with aluminium and iron. The influence of redox activity of humic substances is also approached in the case of iron and actinides. Although the formal redox couple(s) cannot be yet identified, it seems that an operational $E_h = f(pH)$ relationship can be proposed.

2010 – Commissariat à l'Énergie Atomique – France

- Rapport CEA-R-6240 -

CEA Saclay
Direction de l'Energie Nucléaire
Direction déléguée aux Activités Nucléaires de Saclay
Département de Physico-Chimie
Service d'Etude du Comportement des Radionucléides
Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules

ANALYSE CRITIQUE DES DONNEES DE COMPLEXATION
DES LANTHANIDES ET ACTINIDES PAR LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE :
CAS DES SUBSTANCES HUMIQUES

Pascal REILLER

- Mars 2010 -

Avant propos et remerciements

L'origine de ce travail remonte à la fin du siècle dernier, quand **Valérie Moulin** m'a confié la charge d'animer, entre autres, la thématique « substances humiques » au LMGS. Pendant les interprétations des expériences de complexation et de rétention, menées majoritairement par **Florence Casanova** et **Christian Dautel**, il m'est assez vite apparu que ce que je croyais avoir compris du comportement des substances humiques était parfois assez éloigné d'une « forme de réalité » beaucoup plus complexe. La confrontation de nos résultats avec la communauté internationale, notamment dans le cadre des projets européens, m'a permis de me rendre compte que, comme dans d'autres communautés humaines, les dogmes sont souvent peu discutés, qu'il n'est pas toujours facile de « sortir de la caverne », et que les squelettes dans les placards ont parfois plusieurs vies. Quoi qu'il en soit, les discussions dans le cadre des projets HUMICS* et HUPA,[†] et notamment avec **Gunnar Buckau**,[‡] m'ont conforté dans l'idée que les évolutions des propriétés de structures de la matière organique naturelle, et particulièrement les substances humiques, en fonction des conditions physico-chimiques conditionnent la complexation des métaux et l'influence sur la rétention et la migration des métaux. Mais une fois ceci énoncé, il faut se rendre compte du flou artistique autour de ce que l'on nomme les propriétés physico-chimiques des substances humiques. Comme le dirait **Gyula Szabó**,[§] « Après plus de quinze ans passés à travailler sur le système, la seule chose dont je sois sûr au sujet des substances humiques, c'est que c'est marron... et encore ».

Le 10^{ème} colloque de l'International Humic Substances Society à Toulouse en 2000, a pour moi marqué un tournant : quelques-uns des premiers résultats d'ESI-MS appliqués à l'étude des substances humiques, notamment les travaux de **Gabriel Plancque** et **Badia Amekraz**, les présentations d'**Alessandro Piccolo**, de **Luuk Koopal** et une discussion avec **Marc Benedetti**, ont levé un coin du voile. C'est pourquoi, au début des années 2000, je me suis lancé dans la rédaction d'une sorte de bréviaire personnel, où je pourrais consigner ce que je pensais avoir compris des substances humiques, de leur structure, de leurs propriétés de complexation et de leurs comportements de rétention ; et ainsi de me forger une sorte de construction mentale de ces objets malicieux, qui ont la tendance parfois maligne de vous présenter une facette différente et inattendue à chaque fois que vous changez de point de vue. Une fois écrit, cela m'a permis de croiser et comparer les interprétations, différentes selon les auteurs pour un même phénomène ; les contradictions, non seulement entre différents auteurs mais aussi parfois entre les écrits de mêmes auteurs ; de remettre en cause mes propres certitudes.

J'ai pu poursuivre ce travail avec la bénédiction de **Christophe Moulin**, au LSRM, d'autant que certaines parties initialement écrites pour ce « bréviaire » ont fini par aboutir sous la forme de publications.** J'ai pu prendre le temps de comprendre les fondements de certains modèles de complexation – ce qui m'a permis d'avoir la chance de co-encadrer les thèses de **Laura Marang** et

* 4^{ème} PCRD

† 5^{ème} PCRD

‡ Institut für Nukleare Entsorgung, Karlsruhe

§ OSSKI, Budapest

** Reiller P. (2005). Prognosticating the humic complexation for redox sensitive actinides through analogy, using the charge neutralisation model. *Radiochim. Acta* 93, 43. Reiller P.E., Evans N.D.M. & Szabó G. (2008). Complexation parameters for the actinides(IV)-humic acid system: a search for consistency and application to laboratory and field observations. *Radiochim. Acta* 96, 345.

Noémie Janot avec **Marc Benedetti**^{*} –, d’approfondir les problèmes liés à la rétention des substances humiques sur les surfaces – y compris du point de vue de la spectrométrie de masse avec **Badia Amekraz**, ce qui a abouti aux travaux de **Francis Claret** et **Julien Brevet** en collaboration avec **Thorsten Schäfer**[†] –, et de revenir à mes premières amours SLRTienne – en collaboration avec **Michael Kumke**[‡] – sur des échantillons un peu spéciaux – avec **Alessandro Piccolo**[§] –.

Finalement, courant 2008 toutes les bases de ce document existaient. Il ne manquait que l’impulsion du jalon pour pouvoir le finaliser. **Michel Jullien** a été cet élément déclencheur.

Ce que je croyais n’être que de la remise en forme de ce qui existait c’est alors transformé en travail presque monastique de réinterprétation de certaines données pendant presque un an, où **Fanny d’Orlyé** a du supporter mes sarcasmes vis-à-vis de certains de mes pairs qui parfois déforment légèrement la réalité des faits pour faire entrer le cube dans le trou circulaire... Ensuite, il a fallu passer sous les « Fourches Caudines »^{**} de l’orthographe et de la grammaire, lances acérées et ennemis personnels, tendues, avec amitié néanmoins, par **Geneviève Périn**. Finalement, **Catherine Beaucaire** a eu la gentillesse et la patience de relire cette prose avec la minutie qu’on lui connaît – y compris les références bibliographiques –, d’en relever les incohérences et d’en tirer suffisamment d’intérêt pour en utiliser un peu pour ses applications.

Je ne suis pas sûr de mieux comprendre ce que sont les substances humiques aujourd’hui qu’il y a dix ans. Le lieu commun « les propriétés des substances humiques sont encore mal connues » a sans doute de beau jour devant lui. Ce que j’espère néanmoins c’est que vous comprendrez, comme me l’a soufflé **Laurent Grasset**,^{††} que malgré le nombre impressionnant de scientifiques travaillant sur ces systèmes depuis plus de deux siècles, il reste intrinsèquement des choses dans ce domaine que l’humain n’a pas encore pu rationaliser, qu’il ne pourra peut-être jamais le faire, et que l’on peut quand même vivre avec et avancer.

Ce travail se présente donc d’abord sous la forme de deux rapports internes, puis maintenant sous celle de ce premier document, axé sur la complexation, qui sera suivi par un autre plus succinct sur les problèmes liés à la rétention sur les surfaces.

^{*} IPGP, Paris

[†] Institut für Nukleare Entsorgung, Karlsruhe

[‡] Université de Potsdam

[§] Università Federico II, Napoli

^{**} http://fr.wikipedia.org/wiki/Fourches_caudines

^{††} Université de Poitiers

<u>Sommaire</u>	
1. INTRODUCTION	13
2. SUBSTANCES HUMIQUES : DEFINITIONS ET PROPRIETES	17
2.1. DEFINITIONS	17
2.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	18
2.2.1. <i>Concentration sur site</i>	18
2.2.2. <i>Compositions élémentaires</i>	19
2.2.3. <i>Structure des substances humiques</i>	20
2.2.3.1. Hypothèse macromoléculaire	21
2.2.3.2. Hypothèse supramoléculaire	21
2.2.3.3. Description fractale	23
2.2.3.4. Domaines hydrophobes	25
2.2.4. <i>Taille</i>	26
2.2.4.1. Microscopie électronique	26
2.2.4.2. Diffusion de la lumière, corrélation de photons	27
2.2.4.3. Microscopie de force atomique	29
2.2.4.4. Chromatographie d'exclusion stérique	30
2.2.4.5. Viscosimétrie	30
2.2.4.6. Tension superficielle	31
2.2.4.7. Mobilité électrophorétique	35
2.2.4.8. Synthèse	36
2.2.5. <i>Propriétés optiques</i>	37
2.2.6. <i>Propriétés acido-basiques</i>	38
2.2.7. <i>Propriété redox</i>	41
3. MODELISATION DE LA COMPLEXATION DES METAUX PAR LES SUBSTANCES HUMIQUES	46
3.1. DONNEES DE BASES	46
3.1.1. <i>Difficultés dans l'établissement des définitions</i>	46
3.1.1.1. Existe t'il un état standard ?	46
3.1.1.2. Comment représenter les variations de propriétés ?	47
3.1.1.3. Comment gérer les charges ?	47
3.1.1.4. Comment gérer les unités ?	48
3.1.1.5. Existe-t-il des logiciels de calcul et des bases de données associées	49
3.1.2. <i>Données structurales sur les complexes</i>	49
3.1.3. <i>Influence sur la solubilité</i>	52
3.2. VARIATION DE PROPRIETES LORS DE LA COMPLEXATION	54
3.2.1. <i>Variation de taille</i>	55
3.2.2. <i>Hydrophobicité</i>	57
3.2.3. <i>Surface spécifique</i>	59
3.2.4. <i>Force ionique</i>	59
3.2.5. <i>Compétition avec les organiques « simples »</i>	59
3.2.6. <i>Synthèse</i>	60
3.3. MODELISATIONS OPERATIONNELLES	60
3.3.1. <i>Modèles discrets</i>	62
3.3.2. <i>Modèle polyélectrolytique</i>	62
3.3.2.1. Ionisation des acides humiques	62
3.3.2.2. Complexation des métaux	63
3.3.3. <i>Modèle de neutralisation de charge</i>	64
3.3.3.1. Exposé du modèle	64
3.3.3.2. Possibilité de complexes mixtes	66
3.3.3.3. Influence de la force ionique	67
3.3.3.4. Traitement du calcul	69
3.3.3.5. Analyse critique	70

3.3.4.	<i>Applications</i>	70
3.3.4.1.	Lanthanides & Actinides (III)	71
3.3.4.2.	Actinides (IV)	91
3.3.4.3.	Actinides (V)	102
3.3.4.4.	Uranium (VI)	108
3.3.4.5.	Complexes mixtes	121
3.3.4.6.	Essai d'application aux actinides sensibles aux conditions redox par analogies	122
3.3.4.7.	Diagrammes de Pourbaix	128
3.3.4.8.	Compétition	129
3.3.5.	<i>Comparaison des modèles opérationnels</i>	132
3.3.6.	<i>Synthèse sur les modèles opérationnels</i>	133
3.4.	MODELES DE DISTRIBUTION DE SITES	134
3.4.1.	<i>Modèles de distributions continues</i>	134
3.4.1.1.	Exposé (Posner, 1966; Perdue & Lytle, 1983)	134
3.4.1.2.	Europium (III)	135
3.4.1.3.	Uranium (VI)	136
3.4.2.	<i>Model V/VI</i>	137
3.4.2.1.	Exposé du modèle (Tipping, 1993a, 1993b, 1998)	137
3.4.2.2.	Effet électrostatique	140
3.4.2.3.	Application	140
3.4.3.	<i>NICA-Donnan</i>	146
3.4.3.1.	Adsorption dans la phase gel (Donnan), interaction non spécifique	148
3.4.3.2.	Complexation spécifique, Modèle NICA (Non-Ideal Competition Adsorption model)	150
3.4.3.3.	Normalisation à la libération de protons	152
3.4.3.4.	Analyse des constantes proposées	153
3.4.3.5.	Influence de la force ionique	162
3.4.3.6.	Compétition entre cations	163
3.4.3.7.	Compétition avec les ions du système carbonate	167
3.4.3.8.	Application	168
3.5.	TRANSFERABILITE ENTRE MODELES	170
4.	CONCLUSION	172
4.1.	SYNTHESE GENERALE	172
4.2.	PROSPECTIVES	173
5.	REFERENCES	174

Liste des figures

Figure 1-1 : Analyse des résultats uniquement publiés entre 1990 et 2009 dans ISI Web avec les mots clés « humic or fulvic » et « natural organic matter ».	14
Figure 1-2 : Spectre RMN du ^1H (500 MHz) d'un acide fulvique issu d'un sol forestier (Irlande) : A spectre brut, B spectre recomposé après séparation par 2D-DOSY (Simpson <i>et al.</i> , 2001).	15
Figure 2-1 : Propositions de structures polymériques d'acides humiques et fulviques ; a. Stevenson (1982), b. Harvey <i>et al.</i> (1983), c. Schulten & Schnitzer (1993), d. Schulten (1996).	21
Figure 2-2 : Spectres d'acide fulvique de Mol (Belgique) obtenus en ESI-MS QTOF (Plancque <i>et al.</i> , 2001).	23
Figure 2-3 : Proposition de structures en agrégats : a. Schnitzer & Khan (1972), b. Plancque <i>et al.</i> (2001).	23
Figure 2-4 : Image obtenues en microscopie électronique à balayage environnementale de l'acide humique de Suwannee River à pH 9,8, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaCl), à 85% d'humidité (Redwood <i>et al.</i> , 2005).	26
Figure 2-5 : Variation de la taille d'acide humique Aldrich en fonction du pH, déterminée en spectroscopie de corrélation de photons ; $c_{\text{AH}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol NaClO}_4 \text{ L}^{-1}$.	27
Figure 2-6 : Evolution du diamètre hydrodynamique en fonction du pH mesuré en diffusion dynamique de la lumière pour un acide humique de tourbe (Pinheiro <i>et al.</i> , 1996) : $\blacklozenge$ acide humique directement dissous au pH expérimental ; $\square$ après ajustement par HNO_3 d'une solution mère à pH 10.	28
Figure 2-7 : Effet de la concentration en électrolyte sur ($\bullet$) la taille de particules d'acides humiques en diffusion dynamique de la lumière (Ren <i>et al.</i> , 1996; Rice <i>et al.</i> , 1999) (pH 9 en milieu NaCl précisé dans Tombácz <i>et al.</i> , 1997), et sur ($\square$) la viscosité (Rey <i>et al.</i> , 1996) (pH = 6, KNO_3).	28
Figure 2-8 : Effet de la concentration en électrolyte sur la taille des particules d'acides humiques en diffusion dynamique de la lumière, pour une acide humique de tourbe ($\blacklozenge$) directement dissous au pH expérimental, ($\blacksquare$) après ajustement à HNO_3 d'une solution mère à pH 10, et ($\triangle$) l'acide humique commercial Aldrich (Fluka) d'après les données de Pinheiro <i>et al.</i> (1996).	29
Figure 2-9 : Effet du pH et de la concentration en électrolyte sur la viscosité intrinsèque d'échantillons d'acides humiques : a. AH de tourbe, b. AH Aldrich ; $\blacktriangle$ $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\square$ $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\blacklozenge$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KNO_3 d'après Avena <i>et al.</i> (1999a).	31
Figure 2-10 : Viscosité spécifique de solutions d'acide fulvique en fonction du pH et de la force ionique (KNO_3) d'après Rey <i>et al.</i> (1996).	31
Figure 2-11 : Variation de la tension superficielle en fonction du pH pour des solutions d'acide humique et acide fulvique à 500 mg.L^{-1} d'après Yates & von Wandruszka (1999) : SRFA, acide fulvique de Suwannee River ; LHA, acide humique de Leonardite ; LHACB, mélange non traité d'acide humique de Leonardite ; SRHA, acide humique de Suwannee River.	33
Figure 2-12 : Compilation des différentes valeurs de tensions superficielles à pH fixé.	34
Figure 2-13 : Représentation schématique d'une particule molle et semi-pénétrable selon Duval <i>et al.</i> (2005).	36
Figure 2-14 : Evolution des paramètres de mollesse (λ_0^{-1}) de taille de couche organique chargée (δ_{H}) pour l'acide fulvique Suwannee River d'après Duval <i>et al.</i> (2005).	36
Figure 2-15 : Spectres d'absorption UV-Visible de différents acides humiques et fulviques : $c_{\text{SH}} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 7.	37
Figure 2-16 : Courbes de titrage par HClO_4 $0,101 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) et première dérivée (B) d'un acide humique extrait du Lac Bradford (Floride, Etats-Unis) (Tableau III.1 et III.3 issus de Torres, 1982) : ($\blacklozenge$) $c_{\text{AH}} = 36 \text{ g}_{\text{LBHA}}.\text{L}^{-1}$, NaClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; ($\circ$) $c_{\text{AH}} = 1,5 \text{ g}_{\text{LBHA}}.\text{L}^{-1}$, NaClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.	39
Figure 2-17 : Mesure de potentiel d'oxydo-réduction d'une solution d'acide humique avec une électrode de référence Ag/AgCl ($E = 220,7 \pm 0,05 \text{ mV}$), a. $c_{\text{AH}} = 2,8 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol}_{\text{NaCl}}.\text{L}^{-1}$, b. $c_{\text{AH}} = 1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ et $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaClO_4), d'après Österberg & Shirshova (1997).	42
Figure 2-18 : Diagramme redox des acides humiques, comparé à d'autres couples métalliques d'après Österberg & Shirshova (1997).	42
Figure 2-19 : Répartition Fe_{total} et Fe(II) dans les expériences de Weber <i>et al.</i> (2006a) à $c_{\text{Fe}} = 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (a), et $30 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (b).	43
Figure 2-20 : Diagramme de Pourbaix pour Fe à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, et estimation des pe en présence d'acide humique d'après le résultats de Weber <i>et al.</i> (2006a).	44

Figure 3-1 : Extinction de fluorescence d'un acide fulvique par la complexation de Co(II) à pH 6, les carrés noirs sont les données numérisées d'après Ryan & Weber (1983), la ligne correspond à la modélisation selon une isotherme de Langmuir ($r^2 = 0,959$).	49
Figure 3-2 : Intensité de fluorescence relative (a), longueur d'onde du maximum ($\square$) et largeur à mi-hauteur (O) des pics de fluorescence (b) du curium (III) en présence de substances humiques en fonction du pH dans les expériences de Morgenstern <i>et al.</i> (2000).	50
Figure 3-3 : Diagramme de solubilité de la ferrihydrite, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$, issu de Chivot <i>et al.</i> (2004), comparé aux données de Rose <i>et al.</i> (1998), Vilgé-Ritter <i>et al.</i> (1999) et Meier <i>et al.</i> (1999).	53
Figure 3-4 : Données de solubilité de $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ et données en présence d'acide humique Gohy-573 à 100 mg.L^{-1} et 300 mg.L^{-1} de Pashalidis & Buckau (2007) et Kolokassidou <i>et al.</i> (2009), comparées aux données de solubilité de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de la littérature (Guillaumont <i>et al.</i> , 2003).	54
Figure 3-5 : Variation de la tension superficielle de solutions d'acide humique en fonction de la concentration en Mg^{2+} et de la charge de l'ion complexé (Yates & von Wandruszka, 1999).	56
Figure 3-6 : Evolution relative de la fluorescence du pyrène en présence de 10 mg.L^{-1} d'acide humique pour différents bromures de cations : $\square$ KBr, $\diamond$ LiBr, $\circ$ CsBr, Δ MgBr (Engbretonson & von Wandruszka, 1994).	57
Figure 3-7 : Formule du pyrène et de l'atrazine.	58
Figure 3-8 : Evolution de la tension superficielle de solutions d'acide humique et acide fulvique en présence de Mg^{2+} en fonction du temps (Yates & von Wandruszka, 1999).	58
Figure 3-9 : Surface spécifique de complexes lyophilisés d'acide humique en fonction du temps de contact et de la concentration en cadmium (mol.L^{-1}) d'après Liu <i>et al.</i> (2001) : pH 5, $I = 0,01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$.	59
Figure 3-10 : Influence du pH sur la complexation des métaux par les acides humiques d'après Hummel <i>et al.</i> (2000) : a. (Eu,Am,Cm)(III) et U(VI) ; b. Np(V) ; c. Co(II).	61
Figure 3-11 : Influence de la concentration sur la constante de complexation apparente d'actinides et de lanthanides trivalents par les acides humiques (Hummel <i>et al.</i> , 2000).	61
Figure 3-12 : Variation du pK apparent d'un acide humique du Lac Bradford en fonction du degré d'ionisation d'après Torres (1982), les données originelles sont reportées sur la Figure 2-16.	63
Figure 3-13 : Variation de la constante de formation des complexes (Am,Cm)AH(III) en fonction de la force ionique d'après Czerwinski <i>et al.</i> (1996).	68
Figure 3-14 : Représentation graphique de l'équation (3-13).	69
Figure 3-15 : Variation du paramètre LC en fonction de la force ionique d'après Czerwinski <i>et al.</i> (1996) – $\text{LC(III)} = f(I_m^{-1/2})$, traits noirs – et d'après notre estimation – $I_m^{-1/2} = f(\text{LC(III)})$, traits rouge –.	69
Figure 3-16 : Données de complexation des An/Ln(III) de Moulin <i>et al.</i> (1987) sur Am(III) en absorbance à pH 4,65 (a), Bidoglio <i>et al.</i> (1991b) Eu(III) en fluorescence à pH 5,5, (b), et Moulin <i>et al.</i> (1992) sur Dy/Cm(III) à pH 5/5,2 (c).	72
Figure 3-17 : Données de complexation de Am(III) par l'acide humique du puits J-13 du Nevada Test Site d'après Minai <i>et al.</i> (1992) ; expression originelle de $\log {}^{\text{AH}}\beta_n$ (---), estimation après numérisation (—) et incertitudes sur les régressions (---).	73
Figure 3-18 : Détermination des constantes de complexation de Pu(III) par un acide humique par Mahajan <i>et al.</i> (1989) à pH 2,9 ($\diamond$) et pH 5,01 ($\blacksquare$), force ionique 0,5 mol.L^{-1} (NaClO_4).	74
Figure 3-19 : Représentation de l'équation 3-9 dans le cas de l'américium (III) et du curium (III).	75
Figure 3-20 : Réinterprétation des données de Moulin <i>et al.</i> (1992) dans le cadre de la CNM pour Dy(III) (a) et Cm(III) (b).	76
Figure 3-21. Réinterprétation des données de Kim <i>et al.</i> (1993) pour le Cm(III).	77
Figure 3-22 : Réinterprétation des données de Caceci (1985) pour Eu(III) dans le cadre de la CNM.	77
Figure 3-23 : Réinterprétation des données de Eu(III) de Bidoglio <i>et al.</i> (1991b) à pH = 5,5, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaClO_4) pour $c_{\text{Eu}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (a), et $c_{\text{Eu}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.	78
Figure 3-24 : Evolution de $\log \beta_{1,\text{III}}$ pour Eu(III) et Gd(III) en fonction de la concentration en métal pour $c_{\text{AH}} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ et $I = 10 \text{ mM}$ (NaClO_4) d'après Kautenberger & Beck (2007).	79
Figure 3-25 : Evolution de la « loading capacity » vis-à-vis des Ln/An(III) en fonction du pH pour différents acides humiques.	80

Figure 3-26 : Comparaison des constantes de formation des complexes humiques avec les lanthanides et actinides trivalents.	82
Figure 3-27 : Répartition des espèces du curium (III) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes proposés par Kim <i>et al.</i> (1993), $c_{\text{Cm}} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 70 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = $5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; a. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-12} \text{ atm}$, b. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$.	82
Figure 3-28 : Comparaison des données de Pourret <i>et al.</i> (2007a; 2007b) sur l'influence des carbonates sur la complexation humique de l'euporium (III) : $c_{\text{AH}} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.	83
Figure 3-29 : Calcul de la constante d'équilibre de formation de l'espèce CmOHAH(II) à partir des données disponibles dans Panak <i>et al.</i> (1996) : $c_{\text{Cm}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 8,75 \text{ mg.L}^{-1}$, $I = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ NaClO_4 .	84
Figure 3-30 : Comparaison des déterminations de constantes de formation pour les espèces AnOHAH(II) et $\text{An(OH)}_2\text{AH(I)}$ de Panak <i>et al.</i> (1996) et Morgenstern <i>et al.</i> (2000).	86
Figure 3-31 : Détermination de la constante de formation $\text{CmCO}_3\text{AH(I)}$ d'après des données de Panak <i>et al.</i> (1996).	86
Figure 3-32 : Répartition des espèces du curium (III) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes ternaires proposés par Panak <i>et al.</i> (1996) et Morgenstern <i>et al.</i> (2000), données de complexation de Wimmer <i>et al.</i> (1992) : $c_{\text{Cm}} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = $5,38 \text{ mmol.g}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; a. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-12} \text{ atm}$, b. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$; c. $[\text{CO}_3]_{\text{total}} = 8,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.	88
Figure 3-33 : Sensibilité de la spéciation humique du curium (III) en fonction du mode de calcul des constantes de formation dans les conditions de la Figure 3-32a ; traits fins constantes originelles, traits épais constantes recalculées.	89
Figure 3-34 : Influence de la prise en compte des complexes humiques sur la solubilité du curium (III).	89
Figure 3-35 : Comparaison des données de Pourret <i>et al.</i> (2007a) sans HCO_3 (carrés vides), de Pourret <i>et al.</i> (2007b) $c(\text{HCO}_3) = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (triangles noirs) avec les estimations à partir des données recommandées en CNM : complexes MAH(III) et $\text{M(OH)}_n\text{AH(III-n)}$ sans HCO_3 (losanges vides), MAH(III) et $\text{M(OH)}_n\text{AH(III-n)}$ avec HCO_3 (rond vides), $\text{MAH(III)} + \text{M(OH)}_n\text{AH(III-n)} + \text{MCO}_3\text{AH(I)}$ avec HCO_3 (triangles vides).	90
Figure 3-36 : Compilation des différentes données de complexation sur les Ln/An(III) exprimées en quantité fixée en fonction de la quantité libre.	91
Figure 3-37 : Données de complexation de Th(IV) par des substances humiques de différentes origines (Nash & Choppin, 1980).	93
Figure 3-38 : Constantes conditionnelles de complexation, entre le thorium (IV) et les substances humiques, déterminées par Ibarra <i>et al.</i> (1979), Nash & Choppin (1980), Murphy <i>et al.</i> (1999), Reiller <i>et al.</i> (2003; 2008), et Szabó <i>et al.</i> (2006; 2007) (a), et spéciation du thorium (IV) selon Rand <i>et al.</i> (2009).	95
Figure 3-39 : Evolution du rapport entre les solubilité calculée à pH 7, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pour UO_2 à partir des données de Warwick <i>et al.</i> (2005) corrigées par Reiller <i>et al.</i> (2007; 2008) pour les complexes humiques et la solubilité inorganique d'après Guillaumont <i>et al.</i> (2003).	96
Figure 3-40 : Comparaison des valeurs de $\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{An}^{4+})$ pour différents actinides corrigées selon l'hydrolyse de U(IV) (Neck & Kim, 2001): ■ U-Aldrich AH, and U-Boom Clay AH Warwick <i>et al.</i> (2005); ◇ Th-SiO ₂ -Aldrich AH, Schubert, and ♦ Th-SiO ₂ -Aldrich AH, isotherme pH (Reiller <i>et al.</i> , 2003); ▲ Th-SiO ₂ (Szabó <i>et al.</i> , 2006), (Szabó <i>et al.</i> , 2007) ; ◆ Pu-SiO ₂ -AH greffé (Guczi <i>et al.</i> , 2007); ○ Th-Aldrich HA, Lake Bradford AH, and ● IHA (Nash & Choppin, 1980) ; □ Th-SRHA (Murphy <i>et al.</i> , 1999); Th-Aldrich AH (Reiller <i>et al.</i> , 2008); Pu Lake Bradford AH (Torres, 1982); × U-AH (Li <i>et al.</i> , 1980).	97
Figure 3-41 : Complexation du plutonium (IV) par les acides humiques greffés sur silice d'après Guenzi <i>et al.</i> (2007) (losange) et Szabó <i>et al.</i> (2010) (carré) à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.	98
Figure 3-42 : Evolution de la constante conditionnelle en fonction de la force ionique de complexation de Pu(IV) par un acide humique greffé sur silice Szabó <i>et al.</i> (2010).	98
Figure 3-43 : Représentation de l'équation 3-6 dans le cas du Pu(IV) à pH 2,5, d'après les données de Buda <i>et al.</i> (2008).	99

Figure 3-44 : Répartition des espèces du neptunium en fonction du potentiel, dans les conditions d'une eau naturelle : a. $pH = 7,9$; $c_{Np} = 1 \mu g.L^{-1}$; $c_{CO_3} = 8 mmol.L^{-1}$, $c_{AH} = 70 mg.L^{-1}$, $CEP = 5,4 mmol.g^{-1}$; b. dans les conditions d'un site allemand (Gohy 573) : $pH = 7,9$, $c_{Np} = 1 \mu g.L^{-1}$, $c_{CO_3} = 8 mM$, $c_{AH} = 137,5 mg.L^{-1}$.	101
Figure 3-45 : Répartition des espèces du thorium (IV) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte le complexe $ThAH(IV)$ proposé dans ce rapport à partir des données de Nash & Choppin (1980) ; $c_{AH} = 140 mg.L^{-1}$, $CEP = 5,4 mmol.g^{-1}$.	102
Figure 3-46 : Répartition des espèces du thorium (IV) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes proposés dans ce rapport à partir des données de Nash & Choppin (1980) et de Reiller et al. (2003) : $c_{Th} = 0,1 \mu g.L^{-1}$, $c_{AH} = 140 mg.L^{-1}$, $CEP = 5,38 mmol.g^{-1}$, $I = 0,1 mol.L^{-1}$.	102
Figure 3-47 : Représentation de l'équation 3-9 pour le neptunium (V) d'après Kim & Sekine (1991).	103
Figure 3-48 : Evolution des valeurs des constantes conditionnelles et corrigées du pH recalculées de Kim & Sekine (1991).	104
Figure 3-49 : Compilation de données sur la complexation de $Np(V)$ dans le cadre du modèle de neutralisation de charge d'après Marquardt & Kim (1998).	104
Figure 3-50 : Estimation des constantes de complexation de $Np(V)$ $\log^{AH}\beta$ (■), sans prise en compte de la $LC(I)$ et $\log \beta_{1,1}$ (◇) en tenant compte de $LC(I)$, par un acide humique en fonction du pH d'après Marquardt <i>et al.</i> (1996).	105
Figure 3-51 : Réestimation de la complexation de $Np(V)$ de Glaus <i>et al.</i> (2000) par les acides humiques dans le cadre du modèle de neutralisation de charge, $\log^{AH}\beta$ (■) sans prise en compte de $LC(I)$, et $\log \beta_{1,1}$, en prenant en compte $LC(I)$.	107
Figure 3-52 : Comparaison des données de Seibert <i>et al.</i> (2001) et Glaus <i>et al.</i> (2000) pour le neptunium (V) selon le modèle de neutralisation de charge.	107
Figure 3-53 : Répartition des espèces du neptunium (V) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes proposés par Marquardt <i>et al.</i> (1996) (a,c) et Kim & Sekine (1991) (b,d), données de complexation de Guillaumont <i>et al.</i> (2003) : $c_{Np(V)} = 1 \mu g.L^{-1}$, $c_{AH} = 140 mg.L^{-1}$, $CEP = 5,4 mmol.g^{-1}$, $I = 0,1 mol.L^{-1}$; a, b. $P_{CO_2} = 10^{-12} atm$, c, d. $P_{CO_2} = 10^{-3,5} atm$.	108
Figure 3-54 : Estimation de la constante conditionnelle de complexation de $U(VI)$ d'après Laszak (1997), $pH 5$, $I = 0,1 mol.L^{-1}$.	109
Figure 3-55 : Complexation de l'uranium (VI) par les acides humiques : $c_{AH} = 100 mg.L^{-1}$, $CEP = 5,4 mmol.g^{-1}$, d'après les données originelles de Glaus <i>et al.</i> (2000).	111
Figure 3-56 : Représentation de l'équation 3-9 dans le cas de l'ion UO_2^{2+} (Czerwinski <i>et al.</i> , 1994).	113
Figure 3-57 : Représentation de l'équation 3-9 dans le cas de l'ion UO_2^{2+} à $pH 4$ et 5 , d'après les données de Czerwinski et al. (1994), Montavon <i>et al.</i> (2000), Pompe et al. (2000) et Beneš et al. (1999).	114
Figure 3-58 : Répartition des espèces de l'uranium (VI) selon le modèle de neutralisation de charge, avec l'espèce proposée par Czerwinski <i>et al.</i> (1994) (seules les espèces atteignant 10% sont identifiées) : $c_{U(VI)} = 5 \mu g.L^{-1}$, $c_{AH} = 70 mg.L^{-1}$, $CEP = 5,4 mmol.g^{-1}$, $I = 0,1 mol.L^{-1}$; a. $P_{CO_2} = 10^{-12} atm$, b. $P_{CO_2} = 10^{-3,5} atm$.	115
Figure 3-59 : Rétention de l'uranium sur les acides humiques de Gorleben (Gohy 2227) en fonction du pH sous atmosphère argon/ CO_2 (Données du tableau 2 dans Zeh <i>et al.</i> , 1997).	117
Figure 3-60 : Répartition des espèces fictives de $AH(II)$ postulées par Zeh <i>et al.</i> (1997).	117
Figure 3-61 : Répartition des espèces de l'uranium (VI) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes proposés par Czerwinski <i>et al.</i> (1994) et Zeh <i>et al.</i> (1997), données de complexation de Grenthe <i>et al.</i> (1992) : $c_{U(VI)} = 1 \mu g.L^{-1}$, $c_{AH} = 140 mg.L^{-1}$, $CEP = 5,4 mmol.g^{-1}$, $I = 0,1 mol.L^{-1}$; a. $P_{CO_2} = 10^{-12} atm$, b. $P_{CO_2} = 10^{-3,5} atm$.	119
Figure 3-62 : Interprétation des données de Glaus <i>et al.</i> (2000) par le modèle de neutralisation de charge.	120
Figure 3-63 : Compilation des différentes données de complexation sur $U(VI)$ exprimées en quantité fixée en fonction de la quantité libre.	121
Figure 3-64 : Répartition des espèces de l'uranium en fonction du pH ; $I = 0,1 mol.L^{-1}$, $E_h = -32 mV$, $c_U = 1 \mu g.L^{-1}$, $c_{AH} = 140 mg.L^{-1}$, $CEP = 5,4 mmol.g^{-1}$; a. $P_{CO_2} = 10^{-12} atm$, b. $P_{CO_2} = 10^{-3,5} atm$, c. $c_{CO_3} = 8,5 mmol.L^{-1}$ (la zone grisée représente la perte de contrôle des conditions de force ionique due à la présence des espèces carbonatées).	123

Figure 3-65 : Déplacement des conditions de prédominance des degrés d'oxydation de l'uranium par la complexation humique ; $c_U = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{AH} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = 5,4 mmol.g ⁻¹ , $P_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$; a. en fonction du pH, $E_h = -32 \text{ mV}$, b. en fonction du potentiel, pH = 8.	124
Figure 3-66 : Répartition des espèces du plutonium selon le modèle de neutralisation de charge, en faisant les analogies décrites dans le texte : $\text{Cm}^{3+}/\text{Am}^{3+}\text{-Pu}^{3+}$, $\text{NpO}_2^+\text{-PuO}_2^+$, $\text{UO}_2^{2+}\text{-PuO}_2^{2+}$, données calculées au § 3.3.4.2 pour Pu^{4+} . La zone grisée représente la déviation de la force ionique due à la présence des ions du système carbonate ; $c_{Pu} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{AH} = 135 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = 5,4 mmol.g ⁻¹ , $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_h = -32 \text{ mV}$; a. $P_{CO_2} = 10^{-12} \text{ atm}$, b. $P_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$.	125
Figure 3-67 : Répartition des espèces du plutonium selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes proposés par : Czerwinski <i>et al.</i> (1996), Panak <i>et al.</i> (1996) et Morgenstern <i>et al.</i> (2000) (Pu^{3+}) ; Marquardt <i>et al.</i> (1996) (PuO_2^+) ; Czerwinski <i>et al.</i> (1994) et Zeh <i>et al.</i> (1997) (PuO_2^{2+}) ; le cas de Pu^{4+} est traité § 3.3.4.2 ; $c_{Pu} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{AH} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = 5,4 mmol.g ⁻¹ , $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_h = -32 \text{ mV}$, $c_{CO_3} = 8,2 \text{ mmol.L}^{-1}$.	127
Figure 3-68 : Répartition des espèces du plutonium selon le modèle de neutralisation de charge en fonction du potentiel à pH = 8, $c_{Pu} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{AH} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = 5,4 mmol.g ⁻¹ , $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-] = 7,97 \text{ mmol.L}^{-1}$.	127
Figure 3-69 : Répartition des espèces du plutonium selon le modèle de neutralisation de charge ; $c_{Pu} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{AH} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = 5,4 mmol.g ⁻¹ , $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_h = -155 \text{ mV}$, $[\text{CO}_3]_{\text{total}} = 4,75 \text{ mmol.L}^{-1}$.	127
Figure 3-70 : Répartition des degrés d'oxydations dans les conditions de la Figure 3-68 sans acides humiques (trait plein) et avec (trait tiretés).	128
Figure 3-71 : Diagrammes de Pourbaix de l'uranium, du neptunium et du plutonium en solution d'après Guillaumont <i>et al.</i> (2003) (traits pleins) et equation d'Österberg et Shirshova (1997) (trait tiré).	129
Figure 3-72 : Comparaison entre valeurs $\log \beta(\text{Ca})$ de Choppin & Shanbag (1981) en fonction de l'ionisation de l'acide humique Aldrich dans différents tampons, estimation de $\log {}^{\text{AH}}\beta$ selon Minai <i>et al.</i> (1992) pour les différents tampons (trait noirs) et notre estimation pour le tampon acétate 0,1 mol.L ⁻¹ (traits rouges). Les hyperboles de confiances sont recalculées à partir des données originelles de Choppin & Shanbag (1981).	132
Figure 3-73 : Distributions des constantes de stabilité de l'euprécipité (III) pour un modèle sans prise en compte de l'influence du pH (traits pleins) selon Dobbs <i>et al.</i> (1989a), ou en prenant en compte l'évolution du pH entre 2,5 et 3,5 (traits tiretés) selon Dobbs <i>et al.</i> (1989c).	136
Figure 3-74 : Distribution de sites pour UO_2^{2+} selon Giesy <i>et al.</i> (1986).	136
Figure 3-75 : Répartition des valeurs de pK_i autour des valeurs moyennes définies dans Tipping <i>et al.</i> (2002).	138
Figure 3-76 : Corrélation $\log K_{MA} - \log K_{MB}$ dans le cadre de Model VI d'après les données de Tipping (1998) ; les points grisés sont rejetés de la régression.	139
Figure 3-77 : Evolution des indices de saturation de la calcite (CaCO_3) de la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et de la magnesite (MgCO_3) (a), et spéciation inorganique de Eu(III) (b) dans les conditions de l'eau « moyenne mondiale » utilisée dans Tang & Johannesson (2003), et spéciation obtenu dans l'article originel (Figure 4b de Tang & Johannesson, 2003) : composition d'eau dans le Tableau 3-8.	142
Figure 3-78 : Répartition des sites de complexation de Fe(III) (a), Am(III) (b) et Eu(III) (c) dans le cadre de Model(VI) (Tipping, 1998).	144
Figure 3-79 : Répartition des affinités du fer(III) pour les sites d'un acide humique dans le cadre du Model VI (Tipping <i>et al.</i> , 2002).	145
Figure 3-80 : Répartition des affinités de l'américium (III) pour les sites d'un acide humique dans le cadre du Model VI (Tipping <i>et al.</i> , 2002).	146
Figure 3-81 : Représentation schématique des phénomènes impliqués dans la complexation des cations métalliques par les substances humiques selon le modèle NICA-Donnan (Benedetti <i>et al.</i> , 1995; 1996a).	147
Figure 3-82 : Représentation schématique de l'évolution du potentiel dans le cas du modèle Nica-Donnan d'après Saito <i>et al.</i> (2004).	149
Figure 3-83 : Représentation de la répartition des constantes d'acidité d'un acide humique selon Nederlof <i>et al.</i> (1993).	150

- Figure 3-84 : Répartition du calcium (II) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan pour l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) et I variable de 1 mM puis fixé par la concentration en Ca (b) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiments de Donnan. 154
- Figure 3-85 : Répartition du magnésium (II) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan pour l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) (a) et sur l'acide humique de Gorleben d'après Marang (2007) (b) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiments de Donnan. 154
- Figure 3-86 : Répartition du cuivre(II) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan pour les acides humiques (a) et fulviques (b) génériques proposés par Milne *et al.* (2003) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiments de Donnan. 157
- Figure 3-87 : Répartitions de l'aluminium (III) (a) et du fer(III) (b) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan sur l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiments de Donnan. 158
- Figure 3-88 : Répartition de l'euporium (III), de l'américium (III) et du curium (III) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (a, c, e) et $I^\circ = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ (b, d, f, recalculée en chaque point) sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan sur l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiment de Donnan. 160
- Figure 3-89 : Répartition du thorium (IV) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan sur l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques ». 161
- Figure 3-90 : Répartition de l'uranium (VI) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) et $I^\circ = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ (b) recalculée en chaque point, sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan sur l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) (a,b), sur l'acide humique Aldrich (Saito *et al.*, 2004) (c) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiments de Donnan. 162
- Figure 3-91 : Influence de la force ionique à pH 4 sur la proportion d'Eu(III) fixé à l'acide humique générique défini par Milne *et al.* (2003), en fonction de la concentration en acides humiques (a), et en fonction de I à $c_{AH} = 20 \text{ mg L}^{-1}$. 163
- Figure 3-92 : Compétition entre Eu(III) et Ca(II) pour la sorption sur un acide humique générique selon Milne *et al.* (2001; 2003) : $pH = \{4; 6; 8\}$, $[NaClO_4] = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$, $c_{Eu} = 7 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, force ionique recalculée pour chaque concentration en Ca. 164
- Figure 3-93 : Compétition entre Eu(III) et Al(III) dans le cadre du modèle NICA-Donnan, limité par la précipitation de $Al(OH)_3(am)$: $c_{Eu} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4 (a), pH 6 (c), pH 8 (d), et $c_{Eu} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4 (b). 165
- Figure 3-94 : Compétition entre Eu(III) et Fe (a) en maintenant un rapport 1/1 entre Fe(II) et Fe(III) (b) à pH 4 limité par la précipitation de $Fe(OH)_3(am)$. 166
- Figure 3-95 : Compétition entre Th(IV) et Ca à pH 4. 167
- Figure 3-96 : Comparaison des données expérimentales de Pourret *et al.* (2007a) hors de la présence de carbonates, et en présence de carbonates (Pourret *et al.*, 2007b), avec un calcul prédictif dans le cadre du modèle NICA-Donnan en utilisant les données d'un acide humique générique de Milne *et al.* (2001; 2003) : $c_{Eu} = 32,9 \text{ nmol.L}^{-1}$, $c_{AH} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$. 168

Figure 3-97 : Corrélation entre la première constante d'hydrolyse des cations $\ast\beta_1^{\circ}$ correspondant à $M^{z+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^{z-1} + H^+$, et $\tilde{K}_i^{n_i}$ d'après les données de Milne <i>et al.</i> (2003), Pinheiro <i>et al.</i> (2000), Weber <i>et al.</i> (2006a; 2006b) Marang <i>et al.</i> (2006; 2007; 2008; 2009).	169
Figure 3-98 : Spéciation dans le cadre du modèle NICA-Donnan de Eu(III) dans une eau de rivière défini dans Tang <i>et al.</i> (2003) ; $c_{Eu} = 56,4 \text{ pmol.L}^{-1}$, $c_{CO_3} = 0,957 \text{ mmol.L}^{-1}$, $c_{Ca} = 0,375 \text{ mmol.L}^{-1}$, $c_{SH} = 5 \text{ mg}_{SH}.\text{L}^{-1}$ (80% acide fulvique, 20 % acide humique), en utilisant les données génériques de Milne <i>et al.</i> (2001; 2003).	170
Figure 3-99. Comparaison entre les données génériques de Milne <i>et al.</i> (2003) et les données disponibles pour les Ln/An(III) (Caceci, 1985; Kim <i>et al.</i> , 1991b; Buckau <i>et al.</i> , 1992; Moulin <i>et al.</i> , 1992; Kim <i>et al.</i> , 1993; Czerwinski <i>et al.</i> , 1996; Kim <i>et al.</i> , 1997).	171

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Concentration en carbone organique total ou dissous dans différents environnements. Les lignes en grisé ne contiennent pas de fraction humique.	19
Tableau 2-2 : Compositions et rapports élémentaires de différents échantillons humiques et fulviques.	20
Tableau 2-3 : Dimensions fractales obtenues en diffusion aux petits angles pour différents extraits de substances humiques.	25
Tableau 2-4 : Comparaison des valeurs d'aires occupées par une unité de substances humiques d'après les pentes de $\gamma = f(\ln c_{AH} \text{ g.L}^{-1}/550 \text{ g.mol}^{-1})$.	34
Tableau 2-5 : Valeurs sélectionnées de pK_a de phénols et d'acides benzoïques d'après Perdue (1985) et Martell & Smith (1977).	40
Tableau 3-1 : Constantes d'interaction entre l'américium et les acides humiques dans le cadre d'un modèle polyélectrolytique.	73
Tableau 3-2 : Constantes de formation des complexes humiques des actinides et lanthanides (III), $[\text{NaClO}_4] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ selon le modèle neutralisation de charge.	81
Tableau 3-3 : Constantes de formation des complexes mixtes de l'euporium (III), de l'américium (III) et du curium (III) déterminées par Dierckx <i>et al.</i> (1994), Panak <i>et al.</i> (1996) et Morgenstern <i>et al.</i> (2000). Voir les références des publications originelles pour les constantes d'hydrolyse et de carbonatation. Force ionique fixée à $0,1 \text{ mol}_{\text{NaClO}_4} \text{ L}^{-1}$.	87
Tableau 3-4 : Détermination de la constante de complexation de l'équilibre (3–31) Czerwinski <i>et al.</i> (1994) et estimation à partir de l'utilisation de l'équation (3–9).	113
Tableau 3-5 : Réinterprétation des données de Glaus <i>et al.</i> (1997) dans le cadre du modèle de neutralisation de charge.	120
Tableau 3-6 : Données de complexation de l'uranium (VI) à forte concentration de Borovec <i>et al.</i> (1979) par un acide humique de sol ($c_{AH} = 10 \text{ g.L}^{-1}$) dans le cadre du modèle de neutralisation de charge.	120
Tableau 3-7 : Valeurs des constantes de complexation humique utilisées pour l'exercice sur le plutonium. ^a	126
Tableau 3-8 : Concentration des éléments majeurs dans l'eau de rivière moyenne définie par Tang & Johannesson (2003).	141
Tableau 3-9 : Paramètres du modèle NICA-Donnan pour différents extraits humiques. Comparaison de différents métaux avec des lanthanides et actinides. ^a	156

1. INTRODUCTION

Les problèmes de complexation et de migration des radionucléides en présence de matière organique naturelle, notamment de substances humiques qui en sont la fraction extractible en milieu alcalin, ont fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies, voire siècles ; en effet la première mention de l'extraction alcaline remonte à la fin du XVIII^{ème} siècle par Achard (1786), et l'apparition du terme humus a été introduite par Nicolas Théodore de Saussure (1804). Parmi les exemples les plus marquants de l'influence de la matière organique naturelle sur la migration des radionucléides on peut citer :

- La migration du plutonium dans les sols de Nagasaki (Fujikawa *et al.*, 1999), du site de Rocky Flats (Santschi *et al.*, 2002), de Tchernobyl (Matsunaga *et al.*, 2004), ou dans un lac dystrophique suédois (Greis *et al.*, 2008) ;
- La migration de l'américium et du curium dans les sols suite au stockage de surface dans les tranchées du site du Laboratoire National d'Oak Ridge (McCarthy *et al.*, 1998a; McCarthy *et al.*, 1998b), Savannah River (Alberts *et al.*, 1986), ou du site de Rocky Flats (Santschi *et al.*, 2002) ;
- La migration d'actinides dans un aquifer suite à une injection forcée d'une eau naturelle contenant de la matière organique naturelle (Marley *et al.*, 1993; McCarthy *et al.*, 1993) ;
- L'association avec l'uranium dans un podzol acide des Landes (Crançon & van der Lee, 2003).

On pourrait aussi citer l'influence de la MO dans le cas de la préservation de UO₂ dans les réacteurs nucléaires naturels d'Oklo (Gabon) (Nagy *et al.*, 1991; Nagy *et al.*, 1993), mais celle-ci est principalement constituée de molécules hautement hydrophobes et ne répond pas à la définition des substances humiques.

La complexité et l'hétérogénéité de ces substrats, ainsi que la multitude d'interactions possibles avec le milieu environnant, font qu'une vision claire et globale des mécanismes mis en jeu n'est pas aisée. A titre d'exemple, une étude apparemment aussi simple que celle de la structure intime des acides humiques ne fait toujours pas l'objet d'un consensus général aujourd'hui. Les modèles proposés pour rendre compte de cette structure furent et sont encore extrêmement nombreux ; la majeure partie des auteurs propose une structure polymérique alors qu'aucun motif de répétition ou molécule de base n'a pu être mis en évidence. La situation est tout aussi compliquée dans le domaine de la complexation des cations, de l'association des halogènes ou de l'adsorption sur les surfaces minérales. Notons enfin que toutes ces réactions ne sont pas sans influence sur la structure changeante de cette matière organique naturelle.

Au jour d'aujourd'hui, une recherche sur ISI Web* donne plus de 18 000 réponses avec les mots clés « Humic or fulvic », et plus de 2 700 avec « natural organic matter ». Une représentation graphique peut en être faite sur la Figure 1-1 pour les articles parus entre 1990 et aujourd'hui. La plus importante

* <http://apps.isiknowledge.com/>

société savante du domaine, l'« International Humic Substances Society^{*} », comprend plus de 900 membres et organise une conférence internationale toutes les années paires.

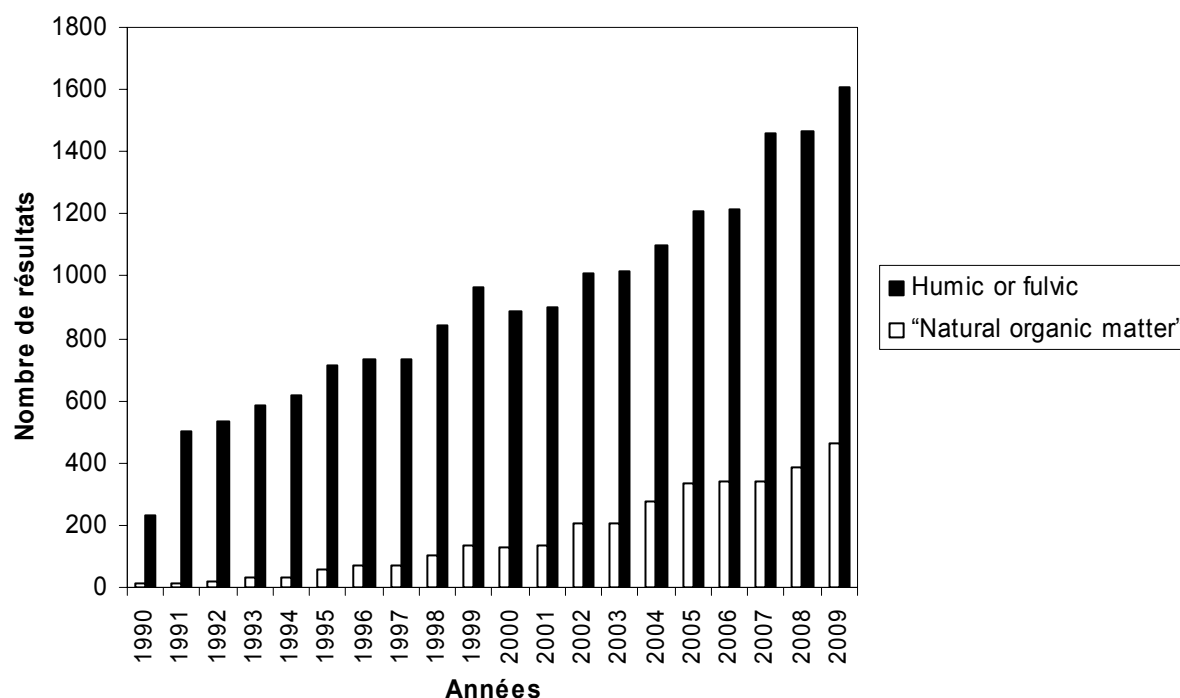


Figure 1-1 : Analyse des résultats uniquement publiés entre 1990 et 2009 dans ISI Web avec les mots clés « humic or fulvic » et « natural organic matter ».

Pour un œil extérieur au monde des « substances humiques », toutes ces études donnent l'impression de travaux partant dans tous les azimuts sans grands soucis d'homogénéité entre elles ; cette impression est parfois justifiée. Il ne faut néanmoins pas oublier que la matière organique naturelle est un mélange très hétérogène de molécules issues de la dégradation du vivant, et principalement de la biomasse végétale, par l'intermédiaire de réactions secondaires, impliquant souvent des bactéries, et des mécanismes complexes (Aiken *et al.*, 1985; Lichtfouse & Leveque, 1999; Swift, 1999; MacCarthy, 2001). Le résultat a donc peu de chance d'être un mélange simple de molécules bien caractérisées.

Le lieu commun consistant à dire que « la structure ou la réactivité des substances est encore mal connue », qui persiste depuis la définition des substances humiques il y a plus d'un siècle (Achard, 1786; Saussure, 1804), doit selon Swift (1999, page 790) « être un signal d'alerte pour le lecteur averti... que nous sommes en présence d'un groupe de composés, pour lesquels certaines des règles scientifiques normales sont difficiles à appliquer ». Nous pouvons citer à titre d'exemple les spectres parfois inextricables obtenus en résonance magnétique nucléaire du proton (Figure 1-2) ou du carbone-13 (Kim *et al.*, 1990; Kim *et al.*, 1991a; Schnitzer, 1991; Gu *et al.*, 1994, 1995; Simpson *et al.*, 2001), en spectrométrie infra-rouge (Kim *et al.*, 1990; Gu *et al.*, 1995) ou électrophorèse capillaire (Keuth *et al.*, 1998). Les spectres d'absorption UV-visible sont sans caractéristique particulière et très peu de données de fonctionnalités peuvent en être extraites (MacCarthy & Rice, 1985). Il n'en reste pas moins que les interactions avec la matière organique naturelle, dont font parties les substances humiques, contrôlent pour partie la spéciation et

^{*} <http://ihss.gatech.edu/ihss2/index.html>

les propriétés de migration des cations métalliques et notamment des radionucléides en milieu naturel (McCarthy *et al.*, 1998a; McCarthy *et al.*, 1998b; Fujikawa *et al.*, 1999; Kersting *et al.*, 1999; Weng *et al.*, 2001a).

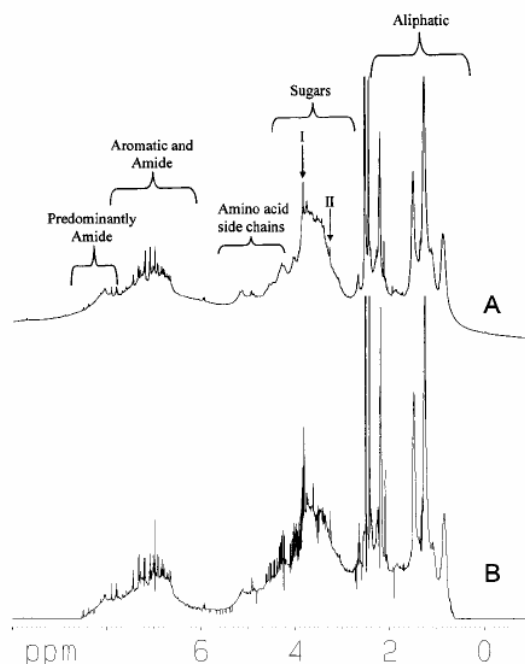


Figure 1-2 : Spectre RMN du ^1H (500 MHz) d'un acide fulvique issu d'un sol forestier (Irlande) : A spectre brut, B spectre recomposé après séparation par 2D-DOSY (Simpson *et al.*, 2001).

Les substances humiques ont non seulement une influence sur la chimie des cations, mais le caractère aromatique et oxydo-réducteur des entités constitutives en font l'un des intervenants important de la chimie environnementale (Spokes & Liss, 1996; Andersen *et al.*, 2002) et de la biochimie des halogènes en général et de l'iode en particulier (Huang *et al.*, 1994; Herzig *et al.*, 2001). Les substances humiques sont notamment impliquées dans des réactions d'inhibition d'enzymes de type oxydo-réductase au niveau du foie et de la thyroïde (Huang *et al.*, 1995; Fréchou *et al.*, 2002a; Fréchou *et al.*, 2002b; Yang *et al.*, 2002).

La modélisation des interactions entre acides humiques et cations métalliques a aussi fait l'objet d'une littérature riche et abondante. Il n'existe pas moins de cinq types de modélisations de la complexation des métaux utilisés dans le cadre des études sur les radionucléides, sans parler de la mise en évidence de paramètres cinétiques ou des propriétés oxydo-réductrices. Curieusement, alors que nous avons dit que la structure est encore méconnue et soumise à des variations imposées par le milieu, les modèles de complexation permettent souvent de prédire le comportement des systèmes simples binaires métal-substances humiques. En revanche, peu de modèles permettent de traiter de façon satisfaisante la compétition entre cations et particulièrement avec les alcalino-terreux. Le problème de la réversibilité de ces interactions est aussi un sujet particulièrement délicat, surtout dans le cas des cations les plus fortement chargés tels que les actinides (IV).

Ce rapport se propose de faire un point sur les différentes approches de modélisation des interactions entre la matière organique naturelle en général, et les substances humiques en particulier, avec les radionucléides cationiques, en se référant aux dernières avancées en matière de structure et de propriétés physico-chimiques de ces mélanges complexes. Les interactions prises en compte seront non seulement la complexation des radionucléides cationiques, mais aussi la conséquence de ce phénomène sur les propriétés physico-chimiques. Chaque fois que cela a été possible, nous nous sommes efforcés de nous questionner sur les incertitudes et sur des paramètres proposés par les auteurs et, lorsque les données sont disponibles ou peuvent être numérisées, de réinterpréter ces données dans d'autres modèles afin d'établir des corrélations et/ou de tester les « transférabilités » entre modèles.

2. SUBSTANCES HUMIQUES : DEFINITIONS ET PROPRIETES

2.1. Définitions

Les substances humiques peuvent être extraites de tous les environnements aquatiques et terrestres (Thurman, 1985), et constituent une des formes de matière organique les plus abondantes (Woodwell & Houghton, 1977). Les substances humiques sont à la fois oxydo-réductrices, tampon acido-basique, retiennent l'eau, complexent les métaux, retiennent les molécules organiques et catalysent des réactions photo-induites (Davies *et al.*, 2001). Les substances humiques sont, en général, extraites des cours d'eau ou des sols et des sédiments par traitement des substrats en solution alcaline. Dans les faits, cette classe de substances est définie par défaut car elle ne répond strictement à aucune des définitions « standards » de molécules organiques telles que les protéines, les polysaccharides ou les lipides.

Les substances humiques sont conventionnellement définies comme :

- “Un ensemble de substances de poids moléculaire relativement élevé, et formées par des réactions de synthèse secondaires.” (Stevenson, 1982) ;

ou bien comme :

- “Une catégorie de substances organiques naturelles, d'origine biologique et hétérogène, qui peut généralement être caractérisée comme étant de couleur jaune à noire, de haut poids moléculaire et réfractaire.” (Aiken *et al.*, 1985).

Puisque les définitions que l'on peut donner des substances humiques sont extrêmement vagues, il est plus commode de les définir en termes opérationnels selon les procédures d'extractions utilisées afin de les isoler. Les procédures d'extractions à partir de la matière organique (Thurman & Malcolm, 1981; Aiken *et al.*, 1985; Thurman, 1985) permettent d'obtenir trois fractions :

- L'humine est la fraction insoluble quelle que soit la valeur du pH ;
- Les acides humiques (AH) constituent la fraction insoluble à pH acide ;
- Les acides fulviques (AF) sont solubles quelle que soit la valeur du pH .

L'humine est en fait constituée d'un mélange de matière humique et non humique, tel qu'ont pu le montrer Banerjee *et al.* (1971) ou Rice & MacCarthy (1990).

Une fois les procédures opérationnelles permettant d'extraire les fractions des substances humiques établies, MacCarthy (2001) propose les formulations suivantes pour les définir :

- 1) Les substances humiques consistent en un mélange extraordinairement complexe et amorphe de molécules hautement hétérogènes, réactives chimiquement mais pourtant réfractaires* et omniprésentes dans l'environnement, produites lors des premières étapes de la diagenèse de la biomasse par des processus impliquant aléatoirement différentes réactions chimiques entre espèces provenant d'un fond commun de molécules diverses, et par l'intermédiaire d'altérations chimiques aléatoires de précurseurs.

* L'utilisation de ce terme dénote ici le fait que macroscopiquement les propriétés physico-chimiques ne semblent pas varier. L'auteur a défini pas par rapport à quelle propriété les SH sont réfractaires

- 2) L'hétérogénéité moléculaire inhérente aux substances humiques rend le matériau humique hautement réfractaire, lui donnant de ce fait un rôle clef dans le système écologique terrestre.

Il est bien évident que ces définitions par des critères opérationnels font qu'éventuellement, certaines molécules organiques pourraient répondre à ces définitions, sans être extraites de cours d'eau, de sols ou d'environnements naturels. De même, les substances humiques extraites d'un environnement sont dans les faits la « signature » de l'évolution de la matière organique de cet environnement selon une distribution de molécules qui lui est propre.

D'un point de vue plus « philosophique » on pourrait s'interroger sur la réelle existence de ces extraits dans les milieux naturels, puisqu'ils en sont « extraits » par des processus « non naturels ». On pourrait donc dire que les substances humiques pourraient bien représenter un analogue du comportement de fractions de la matière organique, étant donné les différents indices qui justifient ces analogies (Benedetti *et al.*, 1996b; Santschi *et al.*, 1997; Allard *et al.*, 2002; Hamilton-Taylor *et al.*, 2002; Aucour *et al.*, 2003; Cances *et al.*, 2003).

L'objectif de ce paragraphe n'est pas de présenter une revue complète des propriétés de la matière organique naturelle ou des substances humiques mais de faire le point sur celles qui nous paraissent importantes d'avoir à l'esprit avant d'aller plus avant dans la description des phénomènes de complexation des métaux. Le lecteur pourra se reporter aux ouvrages de références dans le domaine (Stevenson, 1982; Aiken *et al.*, 1985; Ghabbour & Davies, 2001, 2002).

2.2. Propriétés physico-chimiques

2.2.1. Concentration sur site

Les substances humiques peuvent être rencontrées dans tous les types d'environnement. Qu'il s'agisse d'environnements aquatiques de surface ou de formations profondes, la concentration en substances humiques dépend essentiellement de l'historique des conditions physico-chimiques du milieu, et donc de la maturation des molécules organiques.

A titre d'exemple, les substances humiques recueillies en surface, dans les cours d'eau ou extraites des sols, sont directement issues de la dégradation des plantes et animaux. Alors qu'en profondeur, tel que dans l'aquifère au-dessus du site de Gorleben (Allemagne), l'altération oxydante de molécules organiques peu riches en oxygène, par intrusion d'eau venant de la surface, a induit la formation des molécules organiques, extractibles par les méthodes appliquées aux substances humiques (Artinger *et al.*, 2000a; Buckau *et al.*, 2000a; Buckau *et al.*, 2000b). Notons aussi que l'altération alcaline de la matière organique fortement associée à l'argilite du Callovo-Oxfordien du site de Bure (France), pourtant dépourvu de substances humiques dans l'eau porale (Brevet *et al.*, 2007; Courdouan *et al.*, 2007a; Courdouan *et al.*, 2007b; Courdouan *et al.*, 2008), permet d'extraire un compartiment organique répondant aux définitions des substances humiques (Claret *et al.*, 2003; Schäfer *et al.*, 2003; Claret *et al.*, 2005).

La concentration de carbone organique total dans les sites connus est très variable. Un échantillon des sites étudiés dans le cadre de la caractérisation de site de stockage ou d'entreposage de déchets nucléaires est présenté dans le Tableau 2-1. Il est clair, au vu de ce tableau, qu'aucune corrélation avec la

profondeur de la formation ne peut être faite et que la présence de substances humiques est liée à des facteurs plus complexes. Il faut noter que tous les sites reportés contiennent un réservoir de carbone organique sans pour autant que ce carbone ne représente un réservoir de substances humiques. Dans le cas du site du Mont Terri, seul 5% du réservoir de COT semblent pouvoir être assimilés à des substances humiques (Glaus *et al.*, 1997, 2000; Hummel *et al.*, 2000). Dans les autres cas reportés dans le Tableau 2-1, des substances humiques ont été mises en évidence et la concentration massique de substances humiques représente environ 50% de la concentration en COT.

Tableau 2-1 : Concentration en carbone organique total ou dissous dans différents environnements. Les lignes en grisé ne contiennent pas de fraction humique.

Site	Concentration (mg.L ⁻¹) Carbone Organique Total	Formation	Profondeur (m)	Références
Grimsel (Suisse)	0,022	Granitique	450	Degeldre (1994)
Leuggern (Suisse)	0,042	Granitique	1650	Degeldre (1994)
Zurzach (Suisse)	0,035	Granitique	475	Degeldre (1994)
Stripa (Suisse)	2 - 10	Granitique	804	Petterson <i>et al.</i> , (1994)
Fanay-Augères (France)	2	Granitique	300	Moulin & Ouzounian (1992)
Gorleben (Allemagne)	COD = 0,5 - 184	Sable, argile	30-241	(Artinger <i>et al.</i> , 2000a; Buckau <i>et al.</i> , 2000a)
Yucca Mountain (USA)	0,15 - 0,54	Tuff		Minai <i>et al.</i> , (1992)
Soulaine (France)	2,5 - 15	Sable Albien	Surface	Montjotin (1996)
Mol (Belgique)	2 - 120	Sédimentaire	230	Moulin & Ouzounian (1992)
Mont Terri (Suisse)	4-10	Argile	300	Courdouan <i>et al.</i> (2007a)
Bure (France)	8-20	Sédimentaire	465	Courdouan <i>et al.</i> (2007a)

2.2.2. Compositions élémentaires

Les substances humiques étant issues de la dégradation des molécules du vivant, les éléments majoritairement représentés sont par ordre d'abondance le carbone ($\approx 40-60\%$), l'oxygène ($\approx 35-45\%$), l'hydrogène ($\approx 5\%$), l'azote ($1-5\%$) et le soufre ($\leq 2\%$). Ces abondances sont représentatives de l'historique de ces mélanges de molécules. Les rapports élémentaires H/C et O/C permettent, suite à des corrélations, d'avoir une indication sur les origines (aquatique, marine, sédimentaire...) et le caractère aromatique des substances humiques ; un rapport H/C proche de 1 révèle un caractère aromatique, alors qu'un rapport proche de 2 révèle un caractère aliphatique. Les corrélations H/C = f(O/C) permettent d'avoir des informations sur l'origine des substances humiques (Rice & MacCarthy, 1991; Montjotin, 1996, page 133). Quelques exemples de compositions élémentaires d'extraits humiques et fulviques sont reportés dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Compositions et rapports élémentaires de différents échantillons humiques et fulviques.

	Aldrich(H ⁺) MIRAGE II Kim <i>et al.</i> (1991a)	Argile de Boom AH(H ⁺) Kim <i>et al.</i> (1991a)	Argile de Boom AF(H ⁺) Kim <i>et al.</i> (1991a)	Fanay Augères AH(H ⁺) Kim <i>et al.</i> (1991a)	Fanay Augères AF(H ⁺) Kim <i>et al.</i> (1991a)	Mol 15 B (Montjotin, 1996)	Gohy AF 573 (Wolf <i>et al.</i> , 2004)	Gohy AH 573 (Wolf <i>et al.</i> , 2004)
C	53,44	62,36	56,80	50,26	50,53	53,30	54,10	59,4
H	4,34	6,05	5,49	6,60	4,33	4,40	4,23	4,57
N	0,31	2,94	1,75	9,82	1,21	1,90	1,38	2,01
O	36,43	26,98	34,74	31,32	42,91	39,40	38,94	32,1
S	2,25	1,66	1,22	2,01	1,02	1,10	1,32	2
H/C	0,97	1,16	1,15	1,56	1,02	0,98	0,93	0,92
O/C	0,51	0,32	0,46	0,47	0,64	0,55	0,54	0,41
N/C	0,005	0,04	0,03	0,17	0,02	0,03	0,02	0,03
	AH Soulaïne (Montjotin, 1996)	AH Châlon- sur-Marne Marson (Montjotin, 1996)	Peny AH S1 (Montjotin, 1996)	Gu <i>et al.</i> (1994)	IHSS HA Suwannee River II ^a	IHSS FA Suwannee River I ^a	IHSS Leonardite AH ^a	
C	51,87	59,89	50,88	48,30	52,63	52,44	63,81	
H	4,86	7,24	4,96	3,30	4,28	4,31	3,70	
N	1,02	6,31	2,86	1,60	1,17	0,72	1,23	
O	40,55	25,74	40,66	42,10	42,04	42,20	31,27	
S	1,69	0,83	0,64	3,10	0,54	0,44	0,76	
H/C	1,12	1,44	1,16	0,81	0,97	0,98	0,69	
O/C	0,59	0,32	0,60	0,65	0,60	0,60	0,37	
N/C	0,02	0,09	0,05	0,03	0,02	0,01	0,02	

^a <http://www.ihss.gatech.edu/Elements.html>

2.2.3. Structure des substances humiques

La structure des substances humiques a longtemps été considérée comme étant le résultat de réactions de polymérisation suite à la dégradation des végétaux (Stevenson, 1982) :

- réactions entre les composés aminés produits par les micro-organismes avec la lignine ou ses produits de dégradation ;
- réactions entre les polyphénols oxydés en quinones et des composés aminés ;
- réactions entre des sucres réducteurs et des composés aminés.

Ces réactions aboutissant à la formation de mélanges de macromolécules. Une revue de ces modes de réaction est faite par Clapp & Hayes (1999). Ces molécules peuvent, par la suite, subir des séries d'évolutions (dégradation) microbienne ou thermique dans les sols.

Depuis quelques années, d'autres modes de description sont venus contrarier la vision macromoléculaire des substances humiques, en proposant une description en agrégats de molécules plus simples que des polymères issues de la dégradation des végétaux. La cohésion de ces agrégats serait assurée par des liaisons faibles et/ou des liaisons hydrogènes.

Nous présenterons dans la suite de ce paragraphe les modes de description dans les deux cas.

2.2.3.1. Hypothèse macromoléculaire

Les substances humiques ont été considérées jusqu'à une époque récente comme des polyélectrolytes de structures complexes (Ghosh & Schnitzer, 1980), dont quelques structures sont proposées sur la Figure 2-1. En s'appuyant sur des travaux de modélisations moléculaires, certains auteurs ont proposé des structures secondaires et tertiaires (en trois dimensions) des substances humiques (Schulten & Schnitzer, 1993, 1995, 1997; Sein *et al.*, 1999). Sein *et al.* (1999) proposent même la formation d'une structure hélicoïdale impliquant la formation d'une liaison peptidique, comme dans le cas des protéines. Cette structure en hélice crée un "cœur" organique qui permet d'interpréter les phénomènes de dissolution de molécules organiques dans la structure des acides humiques (Ragle *et al.*, 1997; Yates *et al.*, 1997; Devitt & Wiesner, 1998). Swift (1999) rappelle les résultats obtenus par son groupe sur l'organisation en pelote aléatoire « random coil » de polymères polydispersés qui ne peut être en accord avec une organisation hélicoïdale qui donnerait une structure cristalline visible aux rayons X.

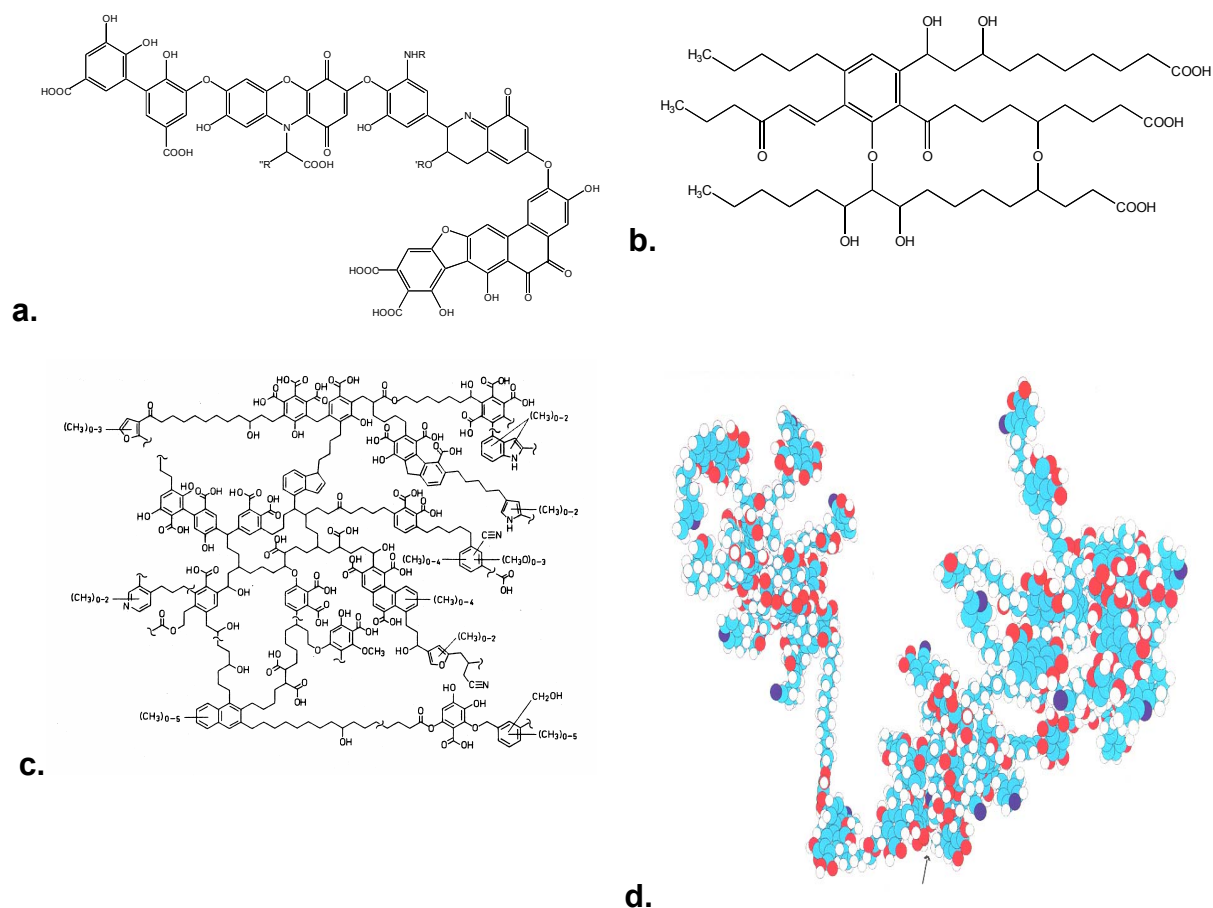


Figure 2-1 : Propositions de structures polymériques d'acides humiques et fulviques ; a. Stevenson (1982), b. Harvey *et al.* (1983), c. Schulten & Schnitzer (1993), d. Schulten (1996).

2.2.3.2. Hypothèse supramoléculaire

Un autre paradigme est utilisé, construit autour d'une description en agrégat de molécules plus « simple » tel que cela a pu être proposé par Wershaw (1993; 1999). Des structures des éléments constitutifs des agrégats ont été proposés par Schnitzer & Khan (1972) ou plus récemment par Plancque *et al.* (2001) pour les acides fulviques. La cohérence des agrégats humiques serait assurée par

des liaisons hydrophobes, en analogie avec les agrégats micellaires (Stigter, 1974; Nusselder & Engberts, 1992), et par des liaisons hydrogènes.

La structure des substances humiques en agrégats est supportée par les travaux de Piccolo *et al.* (1996) en chromatographie d'exclusion stérique à haute performance (HP-SEC). Les auteurs ont constaté un déplacement de la distribution en taille des substances humiques vers les plus faibles tailles en présence d'acide carboxylique. Cette modification serait due à la rupture des liaisons hydrophobes de type van der Waals au profit des liaisons hydrogènes et par la dissolution des acides organiques dans la structure des substances humiques. De plus, Conte & Piccolo (1999) en HP-SEC ont pu observer une même influence de l'addition de méthanol sur la distribution en taille des agrégats humiques. Le méthanol peut alors former des associations de type hydrophobe avec les parties organiques, et des associations hydrophiles avec les fonctions oxygénées (R-COOH, R-OH...). Il existe de nombreuses objections à cette analyse ; notamment le fait que les expériences de SEC faites par Piccolo *et al.* n'assurent pas la conservation de la masse des acides humiques dans la colonne (De Nobili & Chen, 1999; Perminova, 1999; Swift, 1999). Néanmoins, d'autres techniques permettent d'apporter d'autres preuves expérimentales de la composition plus simple des substances humiques.

Simpson *et al.* (2001) ont appliqué une technique de séparation avant de qualifier les différents composants de la matière organique des sols par RMN du ^{13}C . Les auteurs ont pu montrer que la matière organique est majoritairement constituée de molécules plus « simples » que des polymères.

Depuis la mise au point de la spectrométrie de masse à ionisation par électrospray (ESI-MS, Yamashita & Fenn, 1984), de nombreux travaux, réalisés notamment au CEA par Plancque *et al.* (2001), ont permis de montrer que la structure des substances humiques est constituée de molécules de masses comprises entre 100 et 1200 m/z. Différents auteurs ont observé que les spectres de masses des substances humiques obtenus en ESI-MS sont très complexes, tel qu'on peut le voir sur la Figure 2-2, issue de Plancque *et al.* (2001). Un signal est obtenu pour chaque rapport m/z entier, et un signal peut être aisément distingué pour chaque demi-rapport m/z. La structure des substances humiques ne semble pas résister à l'ionisation de l'ESI-MS et libère dans la chambre d'ionisation la diversité de molécules qui les compose. Une analyse plus poussée par la suite a permis de montrer qu'en fait chaque « pic » de masse visible sur la Figure 2-2 est composé de 5 pics différents (Kujawinski *et al.*, 2002; These *et al.*, 2004).

Ces résultats permettent en partie de réfuter l'hypothèse de Sein *et al.* (1999) et de Schulten *et al.* (1993; 1995; 1995; 1996; 1997), de la liaison peptidique comme liaison assurant la structure polymérique des acides humiques. En effet, les protéines donnent des spectres de masse beaucoup moins complexes (Fermandjian *et al.*, 2001). Des résultats concordants ont été obtenus par d'autres équipes (Brown & Rice, 2000; Persson *et al.*, 2000; Leenheer *et al.*, 2001; Kujawinski *et al.*, 2002; Reemtsma & These, 2003; These *et al.*, 2004; Reemtsma & These, 2005).

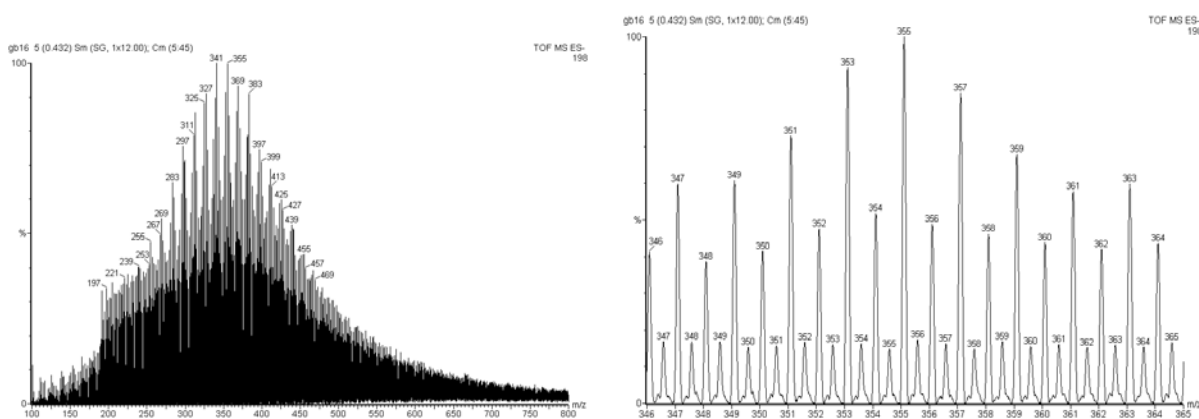


Figure 2-2 : Spectres d'acide fulvique de Mol (Belgique) obtenus en ESI-MS QTOF (Plancque *et al.*, 2001).

Plancque *et al.* (2001) ont aussi pu effectuer des analyses en MS-MS et ainsi identifier certains des composants des acides fulviques de Mol. Les auteurs ont pu identifier un « noyau commun », de type phénolique substitué, entre toutes les molécules analysées (Figure 2-3b). Cette structure est à rapprocher de celle proposée Figure 2-3a pour les acides fulviques par Schnitzer & Khan (1972).

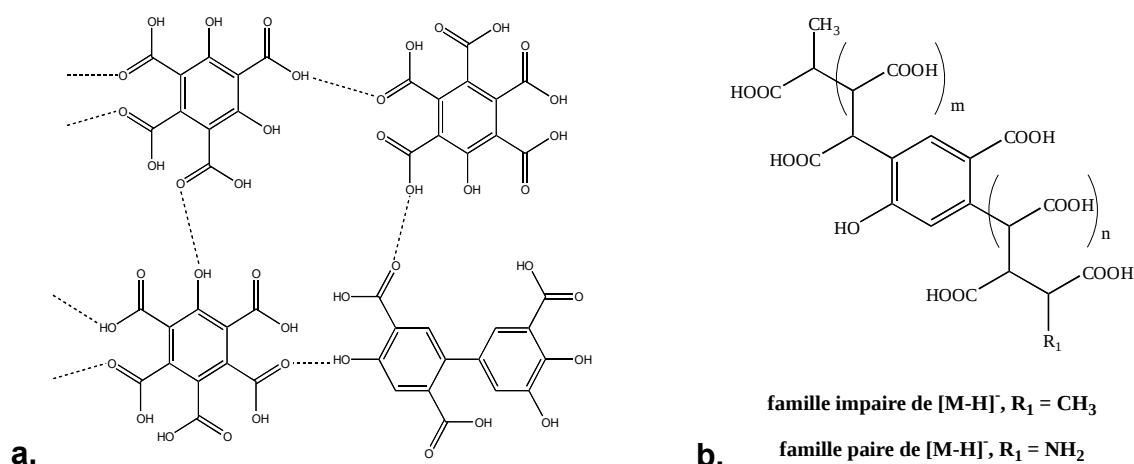


Figure 2-3 : Proposition de structures en agrégats : a. Schnitzer & Khan (1972), b. Plancque *et al.* (2001).

2.2.3.3. Description fractale

L'utilisation de la diffusion aux petits angles (small angle scattering) de neutron ou de rayons X, a permis de mettre en évidence que les acides humiques sont organisés de manière fractale. Ceci signifie que la diffusion des neutrons obéit à une loi en puissance sur plusieurs ordres de grandeur en dimension, et dans ces dimensions, la structure est la même quelle que soit l'échelle d'observation. Ceci est en général valide pour $1/\xi \leq Q \leq 1/a$, ξ étant la taille limite du cluster observé (quelques 100 nm pour les acides humiques), et a la dimension de chaque élément diffusant (quelques nanomètres).

Le vecteur de diffusion est défini par

$$Q = \frac{4 \pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Où n est l'indice de réfraction du milieu, λ la longueur d'onde du rayonnement et θ l'angle de diffusion. Pour une description de fractales en masse, telle qu'en solution, l'intensité de diffusion suit donc une loi puissance du type :

$$I(Q) \sim Q^{-D_m}$$

La valeur de D_m donne un renseignement sur la cohésion des agrégats ; pour une valeur proche de 1, le réseau est très lâche, alors qu'une valeur proche de 3 indique des particules denses.

Pour les fractales de surfaces, telle qu'observées pour une particule solide, on observe une dépendance en loi puissance comprise entre 3 et 4, et $D_s = - (6 - D_s)$.

Les premières études de Wershaw *et al.* (1967) semblent montrer plusieurs objets diffusants de quelques nanomètres mais pas de clusters. Österberg & Mortensen (1992) déterminent des tailles d'éléments diffusants a de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms, et estiment des tailles de clusters de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour un acide humique issu des stock IHSS mais dont la provenance n'est pas notée, et un autre extrait issu d'un sol suédois; les dimensions fractales de 2,3 sont obtenues. Il faut noter que les valeurs limites $1/\xi$ ou $1/a$ ne sont pas bien définies pour l'acide humique IHSS. En revanche, Österberg *et al.* (1995) montrent que le processus d'aggrégation d'un acide humique du sol suédois est indépendant de la concentration sur une assez large gamme entre 73 mg.L⁻¹ et 2,9 g.L⁻¹.

Rice & Lin (1993) proposent des dimensions fractales qui peuvent différer entre l'état « solide », 2,3-2,8 donnant des fractales de surface, et la solution, 1,6 et 2,5 donnant des fractales en masse pour les deux échantillons utilisés. Il est à noter que les autres déterminations de la littérature ne rapportent pas de valeurs inférieures à 2,1. Les travaux de Rice *et al.* (1999) ne semblent pas confirmer de différences importantes sauf pour une fraction humine où une rupture de pente est clairement notée. Les (mêmes) expériences rapportées dans Ren *et al.* (1996) et Tombácz *et al.* (1997) déterminent une dimension fractale D_m de 2,1 entre 2 et 10 g.L⁻¹. Il faut noter que les extraits utilisés ici sont fractionnés par ultrafiltration et que seul la fraction retenue par une membrane de seuil de coupure 50 kDa est étudiée.

Plus récemment, des expériences ont été menées au CEA Saclay sur 4 extraits d'acides humiques (Brevet & Testard, 2009; Testard *et al.*, à soumettre). Il apparaît que l'organisation fractale est aussi retrouvée pour ces quatre extraits. En revanche, les extraits aquatiques, dont l'acide humique IHSS issu de la Suwannee River (Etats-Unis) et de l'aquifère de Gorleben (Gohy-573, Allemagne) montrent deux pentes fractales traduisant la présence de sous-unités moins cohésives. Pour les acides humiques de sols (Léonardite, IHSS, Etats-Unis) et commerciaux (Tourbe, Aldrich) la présence de sous-unités n'est pas apparente.

Tableau 2-3 : Dimensions fractales obtenues en diffusion aux petits angles pour différents extraits de substances humiques.

Extrait	D _{masse}	D _{surface}	Référence
Sol			
AF	2,3	2,5	Rice <i>et al.</i> (1999)
AH	2,6	2,3	Rice <i>et al.</i> (1999)
AF		2,5	Rice & Lin (1993)
Sédiment			
AH de cour d'eau	2,5	2,3	Rice & Lin (1993)
AF		2,3	
AH	2,1		Ren <i>et al.</i> (1996)
			Tombácz <i>et al.</i> (1997)
AH	2,8		(Brevet & Testard, 2009; Testard <i>et al.</i> , à soumettre)
Aquatique			
?	1,6	2,5	Rice & Lin (1993)
Suwannee River	1,55 & 2,6		(Brevet & Testard, 2009; Testard <i>et al.</i> , à soumettre)
IHSS			
Gohy-573 Gorleben	2,16 & 2,8		(Brevet & Testard, 2009; Testard <i>et al.</i> , à soumettre)
Lignite			
AF		2,8	Rice & Lin (1993)
AH		2,3	Rice & Lin (1993)
AH	2,98		(Brevet & Testard, 2009; Testard <i>et al.</i> , à soumettre)

2.2.3.4. Domaines hydrophobes

Les résultats de l'équipe de Ray von Wandruszka (Engebretson & von Wandruszka, 1994; Engebretson *et al.*, 1996; von Wandruszka, 1998), dont nous reparlerons par ailleurs, ainsi que Danielsen *et al.* (1995), Chin *et al.* (1996) ou Green & Blough (1996) sur l'augmentation de fluorescence du pyrène en présence d'acide humique, laissent supposer la formation de domaines hydrophobes. Piccolo *et al.* (1999) montrent que la minéralisation du décanol est beaucoup plus lente dans un sol amendé en substances humiques, et que cette dégradation est fonction de l'hydrophobicité de l'acide humique ajouté. Ferreira *et al.* (2001) par résonance paramagnétique électronique (RPE), suivent aussi la fixation d'un dérivé nitro de l'acide stéarique (acide octadécanoïque) dans une structure humique, et mettent en évidence l'association à des domaines hydrophobes.

Par analyse en composantes principales d'images obtenues en Scanning Transmission X-ray Microscopy, Nachtegaal (2003) semble montrer que la répartition des fonctionnalités à l'intérieur des particules d'acides humiques n'est pas homogène ; les fonctions carboxyliques semblent être regroupées à l'extérieur de l'agrégat, alors que les parties aromatiques seraient regroupées à l'intérieur. Ceci doit inévitablement créer des micro-domaines de plus forte hydrophobicité.

La structure des agrégats humiques pourrait donc être décrite comme une organisation de domaines hydrophobes stabilisés par des liaisons faibles de type liaisons van der Waals entourées de domaines hydrophiles stabilisés par des liaisons hydrogènes. Ainsi, comme le notent Rice *et al.* (1999), les substances humiques pourraient représenter « le stade ultime du désordre moléculaire ».

2.2.4. Taille

Les acides humiques forment des agrégats quasi-sphériques, de dimension fractale, qui ont pu être observés récemment en microscopie de force atomique (Maurice & Namjesnik-Dejanovic, 1999; Myneni *et al.*, 1999; Namjesnik-Dejanovic & Maurice, 2000; Liu *et al.*, 2001; Brevet & Testard, 2009). Les déterminations de taille effectuées par différents auteurs en diffusion dynamique de la lumière* donnent un intervalle de taille compris entre 60 et 500 nm (Caceci & Moulin, 1991; Pinheiro *et al.*, 1996; Wagoner & Christman, 1998; Rice *et al.*, 1999; Manning & Bennett, 2000; Palmer & von Wandruszka, 2001). Ces tailles diffèrent autant en fonction de l'origine qu'en fonction des conditions physico-chimiques.

2.2.4.1. Microscopie électronique

L'utilisation des techniques de microscopie électronique semble *a priori* une technique de choix pour observer des particules colloïdales. Néanmoins, puisque les substances humiques contiennent une grande quantité d'eau, l'observation de ces particules a souvent mené à des biais. Tan (1985) présente d'ailleurs en microscopie électronique à balayage (MEB) plusieurs clichés différents d'un même échantillon ayant subi des traitements différents, séchage à l'air sur CaCl_2 , congélation à 0°C ou à l'azote liquide ; les structures observées vont de dépôts plus ou moins homogènes, à des sphéroïdes, des sphéroïdes connectées à des fibres, des « réseaux » de fibres, ou des « feuillets perforés ». Chen & Schnitzer (1976) montrent des évolutions en fonction du pH pour un acide fulvique, allant de fibres interconnectés jusqu'à des dépôts visuellement homogènes. Senesi *et al.* (1996; 1997) quant à eux proposent des clichés de particules séchées sur gel de silice de tailles assez importantes, soit plus de $20\text{ }\mu\text{m}$; ces particules sont certainement dues à l'agrégation lors du séchage. Les travaux récents de Redwood *et al.* (2005) en MEB environnemental à différente pression de vapeur d'eau permettent aussi d'apprécier l'évolution fractale des ces arrangements, ainsi que la formation de réseau fractal de fibres.



Figure 2-4 : Image obtenues en microscopie électronique à balayage environnementale de l'acide humique de Suwannee River à $\text{pH } 9,8$, $I = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$ (NaCl), à 85% d'humidité (Redwood *et al.*, 2005).

* Spectroscopie de corrélation de photons

Les résultats en microscopie électronique en transmission (MET) de Stevenson & Schnitzer (1982) en fonction de la concentration permettent de voir plusieurs types de conformations, dont certaines doivent être affectées de biais de préparation. Si les clichés obtenus pour des concentrations les plus faibles permettent d'observer des sphères de quelques nanomètres, puis des agrégats des mêmes sphères, la formation de « feuillets perforés » ressemblent aux structures montrées par Tan (1985) lors de la congélation par N_2 . Il est possible que cela soit dû à l'expulsion de grande quantité d'eau dans la structure lors de la mise sous vide.

2.2.4.2. Diffusion de la lumière, corrélation de photons

A titre d'exemple, nous pouvons représenter sur la Figure 2-5 la variation de taille des agrégats humiques commerciaux (Aldrich) mesurée en spectroscopie de corrélation de photon. L'augmentation de taille observée pour des valeurs de pH inférieures à 4 correspond à la neutralisation progressive des fonctions carboxyliques et à la précipitation progressive des acides humiques en milieu acide (Thurman, 1985). Une évolution directement comparable a été faite par Pinheiro *et al.* (1996) (Figure 2-6) sur un acide humique de tourbe. Les auteurs mettent aussi en évidence l'influence du mode de mise en solution ; l'augmentation de taille intervient pour des valeurs de pH plus importantes lorsque l'acide humique est mis en solution directement au pH expérimental, alors que la taille est stable jusqu'à des valeurs de pH de 4 lorsque les acides humiques sont équilibrés à pH 10, comme dans le cas de la Figure 2-5 où cette procédure est utilisée.

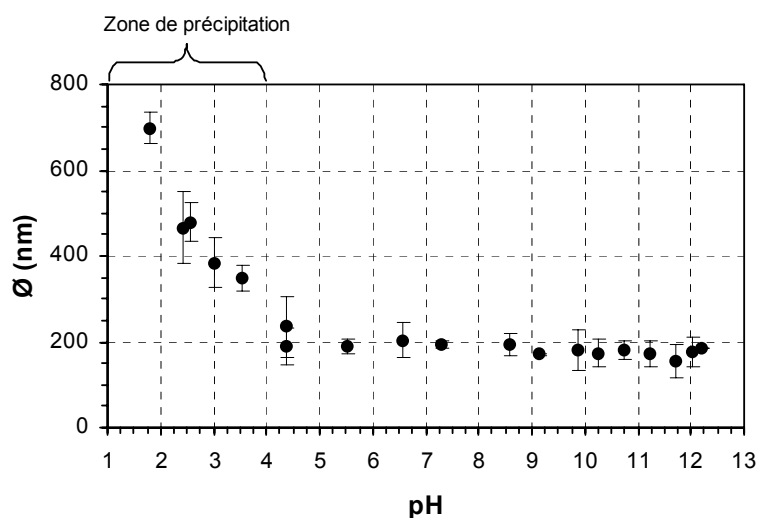


Figure 2-5 : Variation de la taille d'acide humique Aldrich en fonction du pH , déterminée en spectroscopie de corrélation de photons ; $c_{AH} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol NaClO}_4 \text{ L}^{-1}$.

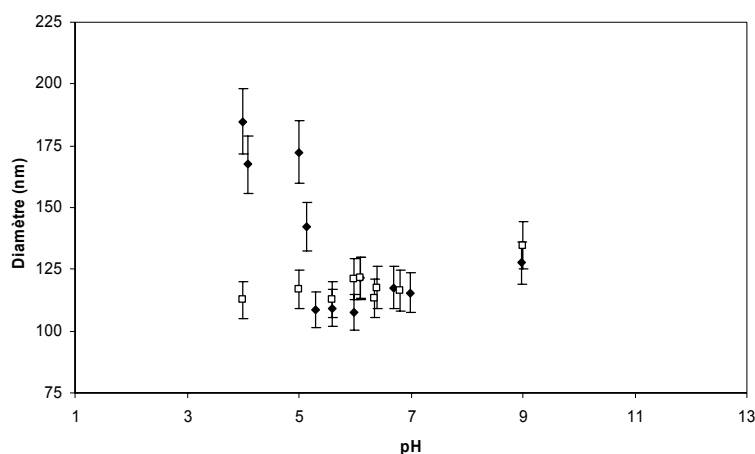


Figure 2-6 : Evolution du diamètre hydrodynamique en fonction du pH mesuré en diffusion dynamique de la lumière pour un acide humique de tourbe (Pinheiro *et al.*, 1996) : $\blacklozenge$ acide humique directement dissous au pH expérimental ; $\square$ après ajustement par HNO_3 d'une solution mère à pH 10.

Puisque les substances humiques sont des agrégats qui comportent de nombreuses fonctions ionisables, elles sont sensibles aux variations de concentration en électrolytes. Ren *et al.* (1996) et Rice *et al.* (1999) ont pu montrer cet effet en diffusion dynamique de la lumière qui peut être lié à la variation de la longueur de Debye qui décroît lorsque la force ionique croît (Lyklema, 1995), bien que les auteurs ne précisent pas explicitement la valeur du pH de leurs solutions (pH 9 en milieu $NaCl$ précisé dans Tombácz *et al.*, 1997). Cet écran vis-à-vis de la répulsion entre charge induit une compression de la structure des agrégats et une diminution de la taille des particules humiques observée en DDL (Figure 2-7).

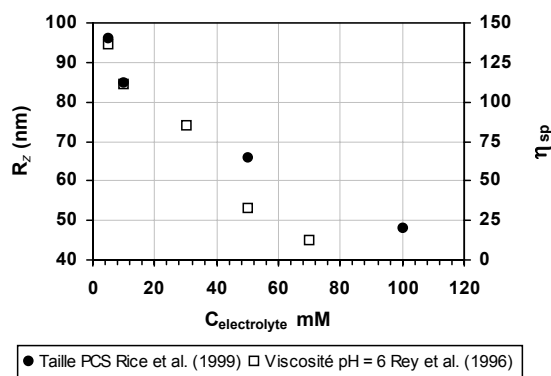


Figure 2-7 : Effet de la concentration en électrolyte sur ($\bullet$) la taille de particules d'acides humiques en diffusion dynamique de la lumière (Ren *et al.*, 1996; Rice *et al.*, 1999) (pH 9 en milieu $NaCl$ précisé dans Tombácz *et al.*, 1997), et sur ($\square$) la viscosité (Rey *et al.*, 1996) (pH = 6, KNO_3).

Pinheiro *et al.* (1996) montrent aussi cette contraction de taille pour des concentrations en électrolyte inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, mais semblent aussi montrer une influence du mode de mise en solution et de l'origine de l'acide humique (Figure 2-8). Dans le cas d'une mise en solution directement au pH d'étude d'un acide humique de tourbe, la décroissance initiale est bien retrouvée, mais une agglomération à force ionique supérieure est constatée (losanges pleins). Dans le cas d'un prétraitement alcalin du même

acide humique (pH 10) la taille ne varie pas au-delà de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (carrés pleins). Finalement, l'acide humique commercial (Fluka-Aldrich) ne subit pas de variation de taille notable dans la même fenêtre d'observation (triangles vides). Il est donc difficile de conclure sur un comportement général.

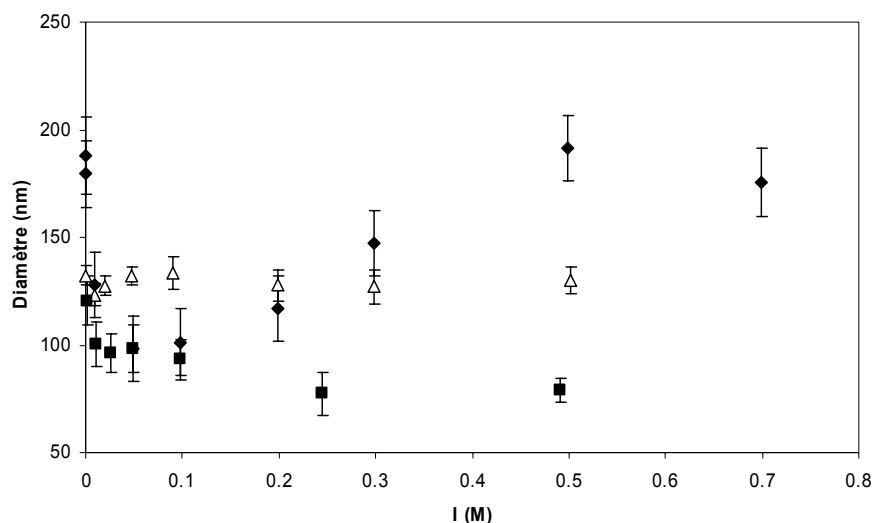


Figure 2-8 : Effet de la concentration en électrolyte sur la taille des particules d'acides humiques en diffusion dynamique de la lumière, pour une acide humique de tourbe (◆) directement dissous au pH expérimental, (■) après ajustement à HNO_3 d'une solution mère à pH 10, et (△) l'acide humique commercial Aldrich (Fluka) d'après les données de Pinheiro *et al.* (1996).

2.2.4.3. Microscopie de force atomique

La microscopie de force atomique (AFM) ne donne pas en elle-même l'information directe de la taille des particules humiques en solution. En effet cette technique repose sur le fait que des particules sont déposées sur une surface et, en quelque sorte, sorbées. De plus, comme le soulignent Lead *et al.* (2005), la dimension latérale n'est qu'une estimation de la taille des colloïdes puisque la courbure de la pointe est de l'ordre de grandeur de la dimension de ces particules. La méthode de préparation des échantillons peut aussi être un biais important en modifiant la conformation notamment le taux d'humidité (Redwood *et al.*, 2005). Néanmoins en choisissant judicieusement le support d'observation, il est possible de minimiser ces interactions. Baalousha & Lead (2007) ont pu observer des particules préalablement séparées par la technique de fractionnement par couplage flux-force ou « flow-field flow fractionation » (FFFF) après déposition sur du mica. Les fractions déposées sont séchées avant observation mais aucun commentaire spécifique n'est fait par les auteurs sur l'influence de cette perte d'eau d'hydratation sur la structure des acides humiques. Il ressort que les tailles des particules observées sont de quelques nanomètres. La FFFF permettant un fractionnement en taille d'une population de particules sous l'effet couplé d'un flux et d'une force (Giddings, 1973), il s'ensuit une dilution importante de la solution pendant l'étape de « migration » ; les fractions observées sont inévitablement très diluées et les clichés de Baalousha & Lead (2007) ne semblent donc pas comporter beaucoup de particules.

Récemment, les expériences menées au CEA en AFM en utilisant des solutions plus concentrées semblent montrer des assemblages de particules de quelques nanomètres formant des agrégats d'une centaine de nanomètres (Brevet & Testard, 2009). Ces déterminations semblent donc en accord avec les études en diffusion de neutrons aux petits angles sur les mêmes échantillons.

2.2.4.4. Chromatographie d'exclusion stérique

Les observations de Conte & Piccolo (1999) sur la répartition en taille en fonction du pH par HP-SEC sur des acides humiques naturels semblent en contradiction avec nos observations en corrélation de photons sur des acides humiques commerciaux (Figure 2-5). Les auteurs constatent un déplacement des pics en chromatographie d'exclusion stérique vers des volumes d'élutions plus importants, traduisant des tailles d'agrégats plus faibles, lorsque le pH de la solution est abaissé de 7 à 5,5, ce qui n'est pas observable sur la Figure 2-5 en corrélation de photons, ni en diffusion dynamique de la lumière (Pinheiro *et al.*, 1996).

2.2.4.5. Viscosimétrie

Ghosh & Schnitzer (1980) et Rey *et al.* (1996) ont mesuré les variations de viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction du pH , de la force ionique et de la concentration en substances humiques. Les auteurs s'accordent sur le fait que la variation la plus importante correspond à la « précipitation » des substances humiques lorsque le $pH \leq 4$. Ghosh & Schnitzer (1980) montrent aussi une différence de comportement en viscosimètre liée à la concentration en substances humiques : au-delà d'une concentration de 3,5-5 g.L⁻¹, un changement de configuration est observé. Ceci peut aussi être lié aux observations en tension de surface

Avena *et al.* (1999a) ont aussi comparé les valeurs de $[\eta]$ des acides humiques de provenances différentes et ont noté de légères différences de comportement entre les échantillons : de manière générale la viscosité augmente entre $pH = 4$ et 11, mais l'amplitude varie en fonction de la provenance des fractions et de la force ionique. Une faible force ionique implique une plus forte croissance de la viscosité.

Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Une résistance à l'écoulement de particules plus petites et donc plus « organisées » est plus importante que celle de particules plus grosses et laissant plus de place à l'écoulement du fluide. Dans le cas des acides humiques commerciaux Aldrich, Avena *et al.* (1999a) ne constatent pas de variation notable de viscosité, donc de taille, en fonction du pH pour une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ KNO₃ (Figure 2-9), ce qui est en accord avec nos résultats à 0,1 mol.L⁻¹ NaClO₄ (Figure 2-5). De même, les résultats d'Avena *et al.*, (1999a) sur le même échantillon d'acide humique de tourbe sont conformes aux évolutions de taille montrées par Pinheiro *et al.*, (1996). En revanche, l'acide humique de tourbe semble s'opposer plus fortement à l'écoulement de l'eau et devrait présenter une structure plus compacte que celle de l'acide humique Aldrich.

De manière générale, les évolutions de tailles semblent moins importantes lorsque la force ionique croît. Ceci peut être interprété par la diminution de la longueur de Debye lorsque la force ionique croît,

une approche plus aisée des particules, une tendance à l'agglomération plus importante et une moindre résistance à l'écoulement de l'eau.

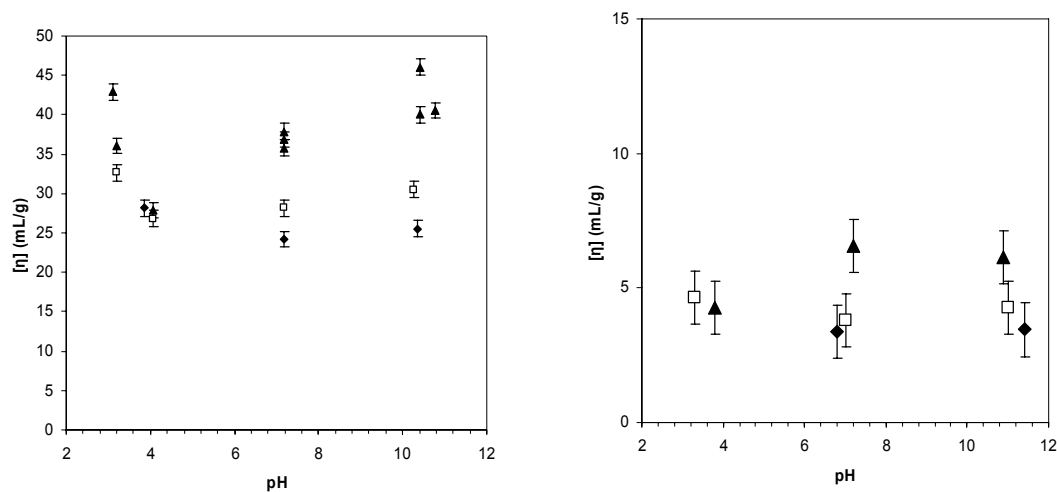


Figure 2-9 : Effet du pH et de la concentration en électrolyte sur la viscosité intrinsèque d'échantillons d'acides humiques : a. AH de tourbe, b. AH Aldrich ; $\blacktriangle$ 10^{-3} mol.L $^{-1}$, $\square$ 10^{-2} mol.L $^{-1}$ et $\blacklozenge$ $0,1$ mol.L $^{-1}$ KNO $_3$ d'après Avena *et al.* (1999a).

Rey *et al.* (1996) ont également noté la variation en fonction de la force ionique observée en PCS par Ren *et al.* (1996) et Rice *et al.* (1999) par mesure de viscosité, et obtiennent aussi une variation de viscosité compatible avec les résultats de Avena *et al.* (1999a) (Figure 2-10). Ici encore, l'augmentation de la force ionique entraîne une diminution de la résistance à l'écoulement de l'eau.

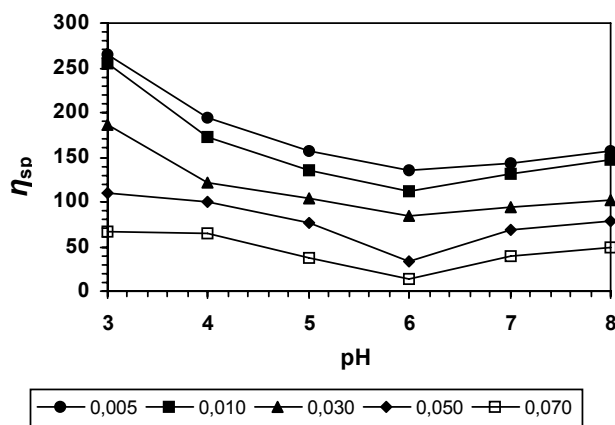


Figure 2-10 : Viscosité spécifique de solutions d'acide fulvique en fonction du pH et de la force ionique (KNO $_3$) d'après Rey *et al.* (1996).

2.2.4.6. Tension superficielle

La variation de la taille peut être reliée à la formation d'agrégats en solution. La mesure de tension superficielle γ est reliée à "l'expulsion hydrophobe" de la solution des composés amphiphiles qui se répartissent à l'interface eau-air (Tanford, 1980; Lyklema, 1995). Cette propriété est souvent utilisée pour déterminer les concentrations micellaires critiques (CMC) des tensio-actifs. Au-delà de la CMC, les « monomères » de tensio-actifs ne se répartissent plus à la l'interface, mais s'agrègent en solution ; la variation est alors nulle pour un produit pur. Dans le cas des acides humiques et acides fulviques, la

pende de γ en fonction de la concentration n'est pas rigoureusement nulle ; quelques éléments de base des agrégats peuvent donc encore se répartir à l'interface eau-air.

Wershaw *et al.* (1969) rapportaient déjà la décroissance de γ en fonction de la concentration en solution (Figure 2-12) entre 0 et 1% massique d'acide humique en solution. Plus tard, Tschapek & Wasowski (1976) ne montraient pas de variation de γ en fonction de la concentration en acides humiques. Il faut noter que les auteurs ne précisent pas le temps de mise à l'équilibre contrairement à d'autres auteurs (Hayase & Tsubota, 1983). En revanche, ils constatent une plus grande variabilité des valeurs de γ pour les humiques que pour l'heptanol, ceci peut être relié au temps nécessaire pour le changement de conformation en solution. Chen & Schnitzer (1978), dans le cas de substances humiques issues d'un sol, montrent un changement de pente de γ en fonction de $\log C_{SH}$, donc un changement de répartition à l'interface eau-air, pour des concentrations supérieures à 10 g.L⁻¹ pour un pH de 12,7.

Hayase & Tsubota (1983) ont aussi mis en évidence une variation de la tension superficielle de solutions d'acides humiques et fulviques issus d'un sédiment marin. La mesure de γ prend en compte le temps de mise à l'équilibre (15-60 heures). Après filtration de la solution mère d'acide humique en fractions de taille inférieure à 10 kDa, 10-50 kDa, 50-100 kDa, 100-300 kDa et supérieure à 300 kDa, les auteurs rapportent que les fractions fulviques et humiques inférieures à 10 kDa sont les plus actives : $\gamma(25^\circ\text{C}) = 36,8$ et 32 mN/m respectivement (dyne/cm) (Figure 2-12). Les valeurs de γ se stabilisent entre 7 et 20 g.L⁻¹. L'extrait fulvique semble avoir une influence plus grande sur γ que l'extrait humique. Guetzloff & Rice (1994), quant à eux, ont aussi étudié les variations de γ pour l'acide humique Aldrich à pH 12,3 ($I \approx 0,02$ mol.L⁻¹), sans noter de temps d'équilibre. Ces auteurs montrent une stabilisation de la valeur de γ vers $C_{AH} \approx 8-10$ g.L⁻¹. Guetzloff & Rice (1994) proposent une valeur de « concentration micellaire critique » pour les acides humiques de 7,4 g_{AH}.L⁻¹. D'après les résultats de Hayase & Tsubota (1983), cette valeur semble dépendre de l'extrait utilisé. Anderson *et al.* (1995) utilisent des concentrations de moins de 160 mg_C.L⁻¹, trop faibles comparées à celles de Hayase & Tsubota (1983) ou Guetzloff & Rice (1994), ainsi que les valeurs de γ pour l'acide fulvique et humique de Suwannee River (SRFA et SRHA) comparées à toutes les valeurs des autres auteurs.

Yates & von Wandruszka (1999) ont mesuré les variations de γ en fonction du pH pour différents extraits. Les différents échantillons de substances humiques analysés ont un comportement comparable (Figure 2-11). La valeur de γ subit une décroissance initiale due à l'ionisation des fonctions carboxyliques induisant un caractère amphiphile, ou due au phénomène d'agrégation-désagrégation des acides humiques à faible pH (voir Figure 2-5, 2-6 et 2-9) qui diminue le nombre de molécules susceptibles de se répartir à l'interface. Après un passage par une valeur minimale, cette diminution est suivie d'une remontée traduisant l'ionisation progressive des autres fonctions de pK plus élevée diminuant ainsi le caractère amphiphile et atteignant une valeur proche de celle de l'eau pure (72 mN.m⁻¹).

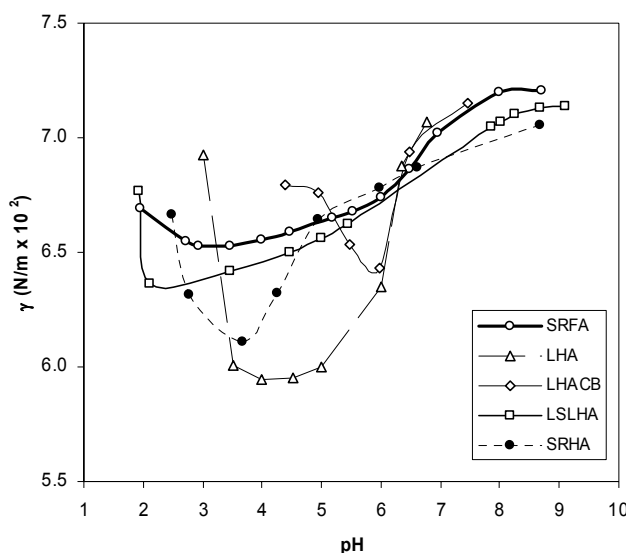


Figure 2-11 : Variation de la tension superficielle en fonction du pH pour des solutions d'acide humique et acide fulvique à 500 mg.L⁻¹ d'après Yates & von Wandruszka (1999) : SRFA, acide fulvique de Suwannee River ; LHA, acide humique de Leonardite ; LHACB, mélange non traité d'acide humique de Leonardite ; SRHA, acide humique de Suwannee River.

L'augmentation de la tension superficielle pour des pH supérieurs à 4 est confirmée par Terashima *et al.* (2004), pour un acide humique issu d'une tourbe. Le nombre de molécules à l'interface augmente avec le pH, pouvant traduire un changement d'organisation à l'interface. La variation en fonction de la concentration en acide humique montre aussi une décroissance quasi linéaire jusqu'à 1 g.L⁻¹ ; ce qui est nettement inférieur aux valeurs de Hayase & Tsubota (1983) ou Guetzloff & Rice (1994). Les inflexions sont aussi moins marquées.

Svenningsson *et al.* (2006) ont comparé les évolutions de γ pour différentes molécules et extraits organiques dont l'acide fulvique IHSS, qui doit être SRFA. Les concentrations sont données en mol_C.L⁻¹, ce qui peut être corrigé en g.L⁻¹ par la proportion de carbone (52,34%). Les valeurs de γ sont relativement importantes, ce qui nous laisse penser que la décroissance observée par les autres auteurs n'est pas encore atteinte (Figure 2-12).

A partir de ces données, il est possible de recalculer l'occupation par 'molécule' à partir de la pente maximale de l'équation d'adsorption de Gibbs :

$$\Gamma_{\max} = \frac{1}{n} \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C}$$

où R est la constante des gaz (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température absolue (K), Γ l'excès de molécule par unité de surface (mol.m⁻²), C la concentration molaire et n le préfacteur de Gibbs. Le fait que C soit en mol.L⁻¹ pourrait être perturbant mais en fait la valeur de la pente $RT\Gamma$ ne dépend pas de la valeur de masse molaire moléculaire choisie pour les substances humiques. La valeur de l'aire minimale occupée par une molécule du mélange est obtenue par :

$$A_{\min} = \frac{1}{\Gamma_{\max} \times N_a} \Rightarrow \frac{1}{A} = \frac{1}{4\pi r^2} = \frac{N_a}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C}, \text{ avec } A = 4\pi r^2, \text{ et donc } r = \sqrt{\frac{A}{4\pi}}$$

où N_a est le nombre d'Avogadro (6,022 10²³ mol⁻¹).

Les valeurs de $A_{\min}$ obtenues pour les différents auteurs, recalculées à partir de numérisation des figures originelles, sont du même ordre de grandeur sauf pour Anderson *et al.* (1995) dont nous avons noté les faibles valeurs de γ , ce qui est confirmé par la comparaison des différentes valeurs sur la Figure 2-12. Le Tableau 2-4 présente la compilation des valeurs de $A_{\min}$ obtenues d'après les données de la Figure 2-12. Les valeurs de C_{SH} en mol.L^{-1} sont obtenues d'après une masse molaire moléculaire de 550 g.mol^{-1} . En fait, pour des faibles valeurs de γ , les valeurs de $d\gamma/d\ln C$ sont trop faibles et sont rejetées lors des régressions linéaires : acides humiques pour Chen & Schnitzer (1978), Terashima *et al.* (2004).

Pour ces différents extraits, les molécules responsables de l'effet de surface semblent donc avoir une occupation de l'interface eau-air comparable.

Tableau 2-4 : Comparaison des valeurs d'aires occupées par une unité de substances humiques d'après les pentes de $\gamma = f(\ln c_{AH} \text{ g.L}^{-1}/550 \text{ g.mol}^{-1})$.

Auteurs		pH	$A \pm \sigma (\text{\AA}^2/\text{molécule})$
Wershaw <i>et al.</i> (1969)	AH ?	?	$62,9 \pm 9,6$
Tschapek & Wasowski (1976)	AH brown coal	5	$70,4 \pm 3,2$
		7	$74,5 \pm 2,0$
		9	$92,3 \pm 4,4$
Chen & Schnitzer (1978)	AF sol	12,7	$96,5 (121 \pm 5)$
	AH sol	12,7	$40,4 (41,6 \pm 2,9)$
Hayase & Tsubota (1983)	AH sédiment	8	$47,8 \pm 1,7$
	AF sédiment	8	$52,6 \pm 0,6$
Guetzloff & Rice (1994)	AH Aldrich	12,3	127 ± 11
Tuckermann & Cammenga (2004)	AH	?	$74,1 \pm 3,1$
Anderson <i>et al.</i> (1995)	AH		1196 ± 226
	AF		454 ± 23
Terashima <i>et al.</i> (2004)	AH	6	$63,1 \pm 2,0$
Svenningsson <i>et al.</i> (2006)	SRFA (?)	?	140 ± 45

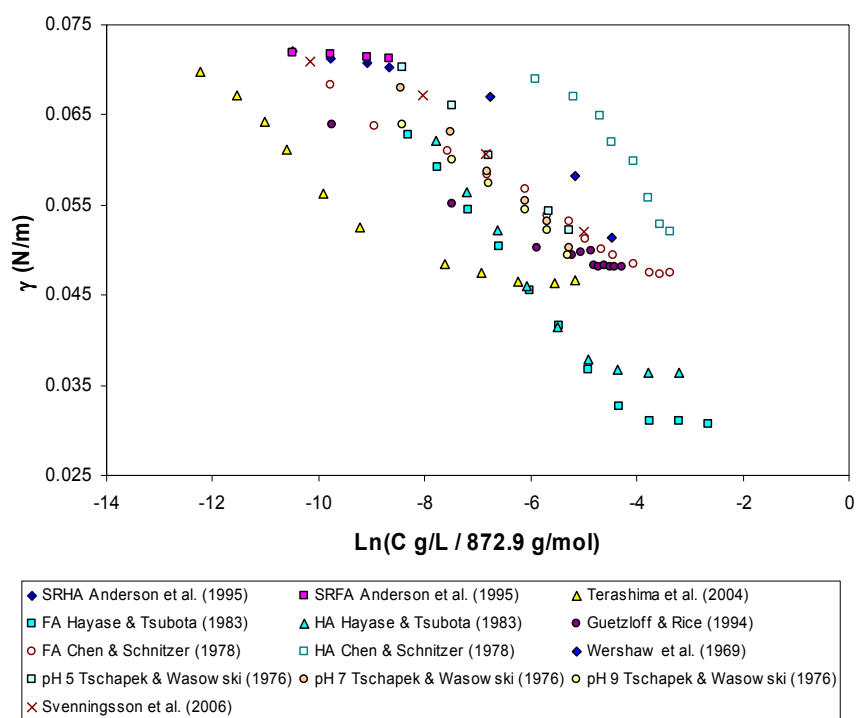


Figure 2-12 : Compilation des différentes valeurs de tensions superficielles à pH fixé.

2.2.4.7. Mobilité électrophorétique

L'électrophorèse a été utilisée pour caractériser la charge ou le potentiel des particules. Néanmoins, il est nécessaire d'avoir une idée « microscopique préconçue » de l'objet observé pour pouvoir effectuer la transformation de la mesure de mobilité électrophorétique μ en potentiel zêta ζ . De manière générale, il est accepté que quatre forces s'exercent sur une particule en mouvement (Overbeek & Wiersema, 1967) :

- La force exercée par le champ sur la charge ;
- La friction de Stokes ;
- Le retard électrophorétique, dû au mouvement opposé des particules chargées et de leurs contre-ions dans le champ ;
- L'effet de relaxation, est la conséquence de la distorsion de la couche diffuse occasionnée par le mouvement de la particule qui ralentit la particule.

Si l'effet de relaxation peut être considéré comme faible pour la plupart des particules minérales, considérées comme des sphères dures et impénétrables, il n'en est pas de même pour les substances humiques. D'une part, les plus petits éléments observés sont de l'ordre de quelques nanomètres ce qui est de l'ordre de grandeur de la couche diffuse. D'autre part, les substances humiques semblent être des particules molles et pénétrables (Jones & Bryan, 1998).

Hosse & Wilkinson (2001) déterminent des valeurs de rayons hydrodynamiques r_h de trois extraits humiques différents de l'IHSS : un acide fulvique, qui doit être celui de Suwannee River, un acide humique qui doit être celui de Suwannee River, et un acide humique de tourbe, qui doit être le Pahokee Peat. Les évolutions de r_h en fonction du pH sont comparables à celles de taille estimée par diffusion de la lumière, soit une augmentation importante pour des valeurs de pH inférieures à 5 et relativement plus faible au-delà. Les valeurs de r_h sont en revanche de l'ordre du nanomètre. Les objets observés ne sont donc pas les mêmes que ceux observés en diffusion de la lumière et se rapprochent de ceux mis en évidence en SANS.

Duval *et al.* (2005) quant à eux, réinterprètent les résultats de Hosse & Wilkinson (2001) en mobilité électrophorétique en considérant les substances humiques comme des colloïdes sphériques semi-perméables (Figure 2-13) comprenant un « cœur indéformable » de rayon a et une couche organique chargée pénétrable d'épaisseur δ . Le paramètre de « mollesse » de ces entités est défini par un paramètre $\lambda_o \text{ (nm}^{-1}\text{)} = (k_o/\eta)^{-1/2}$, où k_o est le coefficient de friction, et η la viscosité dynamique de l'eau. L'inverse de ce paramètre $\lambda_o^{-1} \text{ (nm)}$ caractérise la pénétration du flux d'eau dans l'objet pendant l'expérience. Notons ici que les hypothèses de potentiel donnent une fonction en « créneau » avec un potentiel relativement constant dans la partie pénétrable, soit un potentiel de Donnan. Les valeurs de λ_o^{-1} sont de l'ordre de 0,3 nm pour des dimensions de particules de l'ordre de 0,9-1 nm pour les trois extraits considérés à pH 10,7 en tampon Na_2CO_3 . De plus, en faisant varier les paramètres a et δ , soit en se mettant dans l'hypothèse d'une sphère dure impénétrable ($\delta = 0$), ou dans le cas d'une sphère totalement pénétrable ($a = 0$), les auteurs ne peuvent fournir une description satisfaisante des données de Hosse & Wilkinson (2001) : seule l'hypothèse d'une particule semi-pénétrable satisfait à la description.

En fonction du pH , les valeurs de δ varient de manières comparables pour les acides humiques et fulviques Suwannee River (Figure 2-14), et semblent décroître pour l'acide humique de tourbe. Les valeurs de λ_0^{-1} et de δ varient inversement en fonction du pH , traduisant une plus grande perméabilité aux faibles valeurs de pH et de plus grande taille de particule (agrégation).

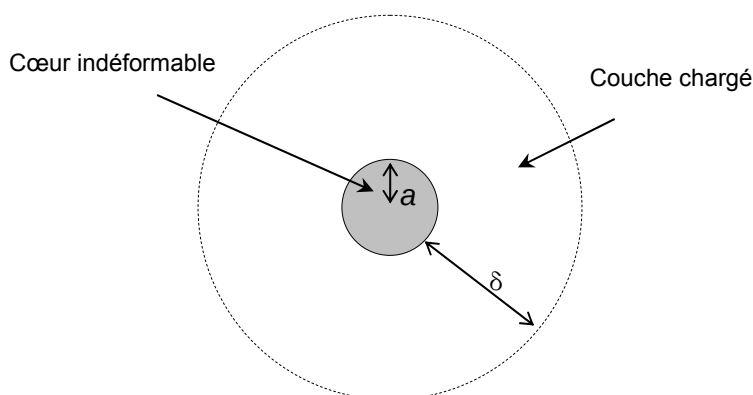


Figure 2-13 : Représentation schématique d'une particule molle et semi-pénétrable selon Duval *et al.* (2005).

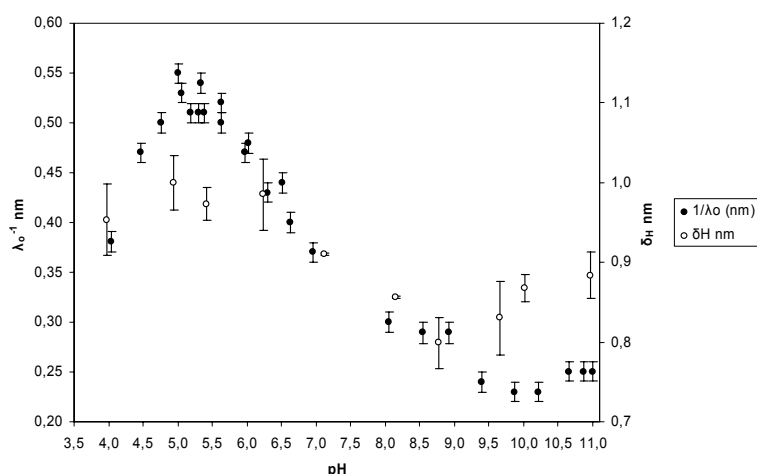


Figure 2-14 : Evolution des paramètres de mollesse (λ_0^{-1}) et de taille de couche organique chargée (δ_H) pour l'acide fulvique Suwannee River d'après Duval *et al.* (2005).

2.2.4.8. Synthèse

Ces informations peuvent sembler contradictoires. D'un côté, les résultats de corrélation de photons semblent montrer des tailles de particules pour des concentrations relativement modérées (100-200 mg.L⁻¹), alors que les variations de tension superficielle ou de viscosité n'interviennent que pour des concentrations plus importantes ($C \geq 1$ g.L⁻¹). Il est permis de penser que les phénomènes observés dans les deux cas ne sont pas les mêmes.

Il semble qu'à partir des observations à faible concentration en microscopie électronique en transmission (MET), en microscopie de force atomique (AFM), diffusion statique de la lumière (DLS), électrophorèse capillaire et diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) (Stevenson & Schnitzer, 1982; Österberg et al., 1995; Ren et al., 1996; Tombácz et al., 1997; Rice et al., 1999), la formation d'agrégats fractals soit, pour certains extraits, indépendante de la concentration et puisse être détectée dès des concentrations inférieures à 100 mg.L⁻¹. Les particules humiques seraient alors

des colloïdes avec une organisation fractale plus ou moins dense, donc les entités de base seraient de quelques nanomètres et les agrégats auraient une taille de quelques centaines de nanomètres. Ces particules seraient semi-perméables à l'eau aussi bien dans les entités nanométriques, qu'entre ces entités dans les agrégats de taille plus importante. Un phénomène d'agrégation supplémentaire interviendrait pour des concentrations supérieures au gramme/litre, détectable en tension de surface, SANS et viscosité, qui pourrait être imaginé comme des « agrégats d'agrégats ».

2.2.5. Propriétés optiques

Il n'est pas question ici de donner une description complète des propriétés optiques de ces mélanges complexes. Le lecteur pourra utilement se référer aux ouvrages de la littérature (MacCarthy & Rice, 1985). Les principales techniques utilisées sont l'UV-Visible, l'infra-rouge, la fluorescence et la spectroscopie de résonance de spin. De manière générale, les spectres obtenus donnent l'image des mélanges complexes qui composent les substances humiques ; il est souvent difficile de ressortir des informations quantitatives. L'infra-rouge, notamment donne des bandes larges qui permettent néanmoins de suivre des modifications de fonctionnalités, notamment dans le cas de la sorption (Gu *et al.*, 1994). Nous ne développerons ici que l'aspect UV-Visible.

De manière générale, les spectres d'absorption UV-visible des substances humiques sont monotones décroissants en fonction de la longueur d'onde et ne montrent donc pas de bande caractéristique (MacCarthy & Rice, 1985). A titre d'exemple, quelques spectres d'absorption UV-visible de différents extraits humiques sont présentés sur la Figure 2-15 ; il ne peut être extrait que peu d'informations. L'augmentation d'absorbance dans l'ultra violet proche ($\lambda \leq 400$ nm) traduit la présence de structures aromatiques mais aucun chromophore particulier ne peut être clairement mis en évidence. Etant donné la complexité des mélanges humiques, ces spectres sans structure particulière peuvent être dus à la superposition des influences de tous les chromophores présents et à des effets de chromisme (Vekshin, 1987, 1999). Plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent influencer sur les spectres d'absorption comme le pH (Dryer *et al.*, 2008) et la force ionique.

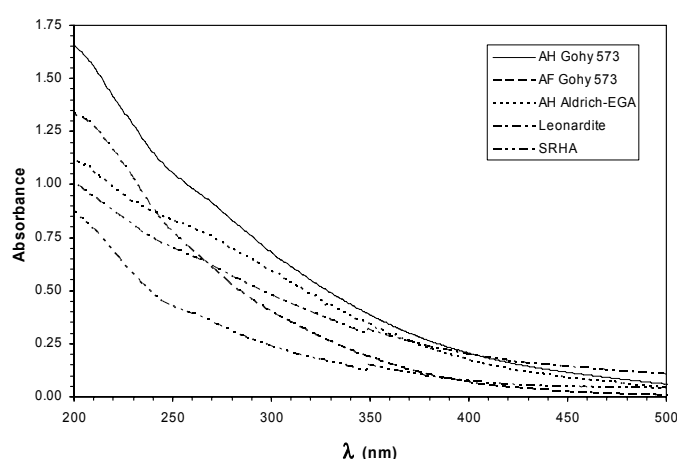


Figure 2-15 : Spectres d'absorption UV-Visible de différents acides humiques et fulviques : $c_{SH} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 7.

Néanmoins, les modifications de formes de spectres en fonction du pH semblent pouvoir donner des renseignements intéressants. Dryer *et al.* (2008) en utilisant une méthode de spectroscopie

différentielle, paraissent pouvoir donner des possibilités de titrage d'extraits humiques. De prime abord, ces résultats donnent une trop grande importance à la concentration en sites s'exprimant à pH supérieur à 7. En effet, ces fonctions étant principalement supportées par des noyaux aromatiques, des fonctions phénoliques par exemple (cf. § ci-dessous), ces chromophores ne réagissent sans doute pas de manière « linéaire », comme est sensée le faire une électrode lors d'un titrage potentiométrique. Une fonction de transfert, certainement opérationnelle, est donc nécessaire pour que titrages UV-visible et potentiométrique coïncident. Cette fonction de transfert est actuellement à l'étude dans le cadre d'une thèse BDI.*

Il est courant d'utiliser l'absorption des substances humiques pour déterminer une concentration en substances humiques, notamment vers 250 nm représentatif des chromophores aromatiques. Cette utilisation pose problème car les substances humiques, comme tout mélange de chromophore, sont soumis au phénomène de chromisme qui exalte ou inhibe l'absorption lorsque les chromophores interagissent dans le mélange (Vekshin, 1987, 1999). Cette propriété pose problème si l'absorption est utilisée pour interpréter des expériences de rétention ou d'ultrafiltration qui implique des modifications de compositions (Wang *et al.*, 1990; Reiller *et al.*, 2006; Claret *et al.*, 2008).

2.2.6. Propriétés acido-basiques

La fonctionnalité des substances humiques est majoritairement due à la présence de fonctions oxygénées de type acides carboxyliques et phénoliques. L'influence des fonctions azotées a aussi été rapportée (Alberts & Filip, 1998; Croué *et al.*, 2003) ou suspectée (Ephraïm & Marinsky, 1986).

Deux courbes de titrage d'un acide humique lacustre (LBHA, Lac Bradford, Floride, Etats-Unis) sont reportées sur la Figure 2-16A (Tableau III.1 et III.3 issu de Torres, 1982), ainsi que la première dérivée de ces courbes (Figure 2-16B). La courbe de titrage de cet acide humique est classique de ce type d'extrait et ne montre pas de point équivalent flagrant. L'analyse de la première dérivée montre deux régions remarquables que l'auteur analyse comme deux maxima de deux groupes de fonctions carboxyliques ($1,47 \pm 0,02 \text{ mmol.g}^{-1}$ et $3,86 \pm 0,03 \text{ mmol.g}^{-1}$). Ceci paraît surprenant en première approximation car les points d'inflexion sont situés pour des pH de 4-5 et 7-8.

* CNRS/CEA entre l'IPGP et le SECR/LSRM

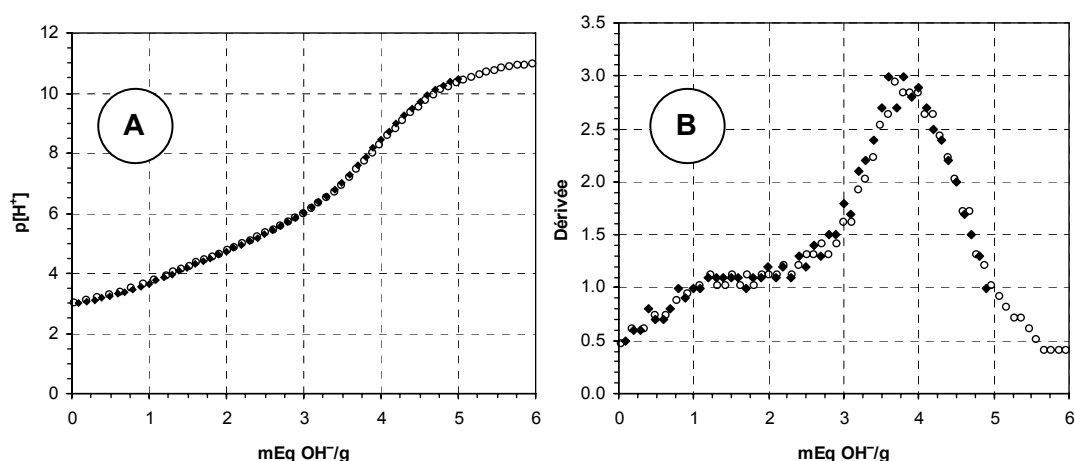


Figure 2-16 : Courbes de titrage par HClO_4 $0,101 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) et première dérivée (B) d'un acide humique extrait du Lac Bradford (Floride, Etats-Unis) (Tableau III.1 et III.3 issus de Torres, 1982) : ($\blacklozenge$) $c_{\text{AH}} = 36 \text{ g}_{\text{LBHA}}.\text{L}^{-1}$, NaClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; ($\circ$) $c_{\text{AH}} = 1,5 \text{ g}_{\text{LBHA}}.\text{L}^{-1}$, NaClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

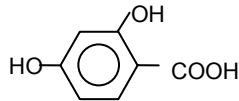
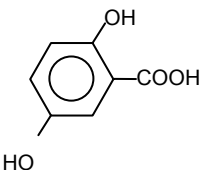
Les auteurs considèrent tous les sites des acides humiques comme étant des fonctions acides carboxyliques de type COOH , même si le pH est supérieur à 6. Ceci impliquerait des cycles aromatiques substitués de plus de 3 fonctions acides carboxyliques tels que l'acide 1,3,5 benzenetricarboxylique (Perdue, 1985). Un $\text{p}K$ de 7 pour un groupement acide carboxylique s'entend pour la cinquième acidité de l'acide benzenehexacarboxylique (acide mellitique). L'attribution de ces groupements à une famille de type phénolique paraîtrait plus raisonnable. De plus, la prise en compte explicite de groupements salicylates implique la prise en compte de groupements phénoliques en ortho de la fonction carboxylique ($\text{p}K \approx 3$). Les $\text{p}K$ de l'isomère 1,2 de l'acide hydroxybenzoïque (acide salicylique) sont de 2,97 et 13,74 (Martell & Smith, 1977; Lajunen *et al.*, 1997). A titre d'exemple la deuxième acidité de l'isomère 1,4 de l'acide hydroxybenzoïque est de 9,46 (Perdue, 1985).

Il faut noter ici que la « fenêtre d'analyse » d'un titrage de substances humiques est souvent limitée à $3 \leq \text{pH} \leq 10$ et que les fonctions situées en dehors de cette fenêtre sont, en général, mal quantifiées par les titrages classiques. En revanche, elles sont souvent quantifiées par les techniques « indirectes » : dosage par acétate de calcium et $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Tableau 2-5 : Valeurs sélectionnées de pK_a de phénols et d'acides benzoïques d'après Perdue (1985) et Martell & Smith (1977).

Groupe	pK_a COOH	pK_a phenolate
—H	4,20	9,98
—CHO	3,76	7,62
—COCH ₃	3,70	8,05
—COO ⁻	4,46	9,46
Acide coumarique	4,31	8,73
Acide Férulique	4,46	8,71
Acide phtalique	2,95	5,41
Acide 2-hydroxybenzoïque (salicylique)	2,97	13,74
Acide 2-hydroxy-5-iodobenzoïque (Lajunen <i>et al.</i> , 1997)	2,62	12,79
Acide 2.3-dihydroxybenzoïque	3,00 ($I = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) (Lajunen <i>et al.</i> , 1997) 3,4 ($I \rightarrow 0 \text{ mol.L}^{-1}$)	9,86 ($I = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) (Lajunen <i>et al.</i> , 1997) 10,5 ($I \rightarrow 0 \text{ mol.L}^{-1}$)
		13-14

Tableau 2-5 : Valeurs sélectionnées de pK_a de phénols et d'acides benzoïques d'après Perdue (1985) et Martell & Smith (1977).

Groupe	pK_a COOH	pK_a phenolate
Acide 2,4-dihydroxybenzoïque 	3,3 ($I = 0,1-0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) (Lajunen <i>et al.</i> , 1997) 3,5 ($I \rightarrow 0 \text{ mol.L}^{-1}$)	9,02 ($I = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) (Lajunen <i>et al.</i> , 1997) 9,7 ($I \rightarrow 0 \text{ mol.L}^{-1}$)
Acide 2,5-dihydroxybenzoïque 	2,82 ($I = 0,1-0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) (Lajunen <i>et al.</i> , 1997) 3,2 ($I \rightarrow 0 \text{ mol.L}^{-1}$)	10,1 ($I = 0,1-0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) (Lajunen <i>et al.</i> , 1997) 10,8 ($I \rightarrow 0 \text{ mol.L}^{-1}$)

2.2.7. Propriété redox

Les réactions d'oxydo-réductions par les substances humiques ne sont pas simples à interpréter (Skogerboe & Wilson, 1981; Matthiessen, 1994; Österberg *et al.*, 1995; Österberg & Shirshova, 1997; Struyk & Sposito, 2001). Les substances humiques sont riches en composés phénoliques. Parmi ces composés, la présence de fonctions comprenant le couple quinone/hydroquinone est supposée pour interpréter le comportement oxydo-réducteur. Des réactions photo-rédox ont aussi été mises en évidence. Ces deux types de réactions semblent nécessiter la médiation du couple Fe(II)/Fe(III) (Scott *et al.*, 1998).

Dans un cadre général, l'état stationnaire peut être écrit pour une espèce A^{y-} accepteur de proton et d'électrons :



Lors de la mesure de force électromotrice, les cellules utilisées sont du type :



où ME est l'électrode de mesure (platine, verre), la solution est constituée d'acide humique et de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$, et SE est l'électrode de référence Ag,AgCl. L'équation du potentiel de l'électrode de verre s'écrit :

$$E_G = E_G^o - \frac{RT \text{Ln}(10)}{nF} p_H + E_j$$

Le FEM de l'électrode redox s'écrit :

$$E_R = E_R^o - \frac{RT \text{Ln}(10)}{F} \frac{q}{n} p_H + \frac{RT \text{Ln}(10)}{nF} \log \frac{[A]^r}{[H_q A_r]}$$

Österberg *et al.* (1995) et Österberg & Shirshova (1997) ont mesuré l'évolution de la force électromotrice de solution d'acide humique de surface (Figure 2-17). Ces auteurs ont aussi noté

l'existence de phénomènes oscillatoires pour des valeurs de pH supérieures à 5, comme l'avaient noté Wahlberg & Ågren (1996).

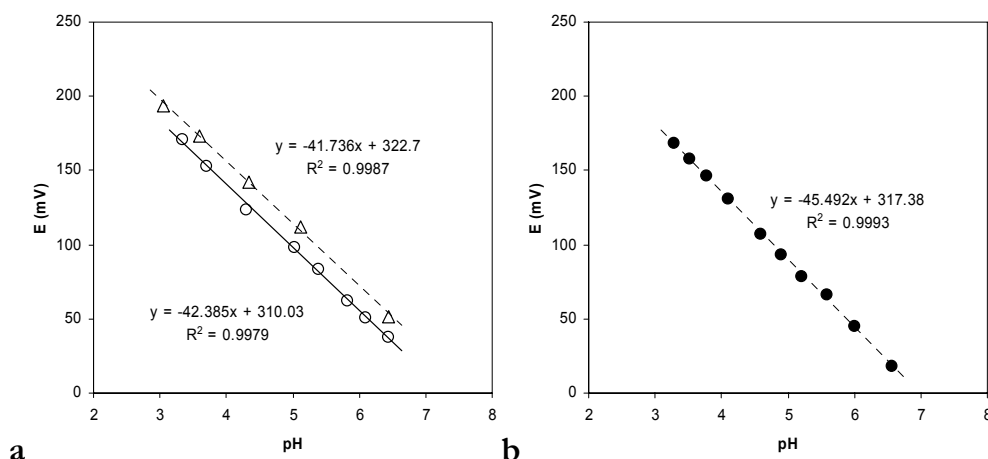


Figure 2-17 : Mesure de potentiel d'oxydo-réduction d'une solution d'acide humique avec une électrode de référence Ag/AgCl ($E = 220,7 \pm 0,05 \text{ mV}$), a. $c_{AH} = 2,8 \text{ g.L}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol}_{NaCl} \cdot \text{L}^{-1}$, b. $c_{AH} = 1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ et $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{NaClO}_4)$, d'après Österberg & Shirshova (1997).

Après correction des valeurs de la Figure 2-17 du potentiel de leur électrode Ag/AgCl de référence ($220,7 \pm 0,05 \text{ mV}$), Österberg & Shirshova (1997) estiment un potentiel à $pH = 0$ de $E^\circ = 530 \text{ mV}^*$ environ et l'ont comparé à d'autres couples naturels. Sur la Figure 2-18, nous avons reporté et complété cette comparaison avec d'autres couples d'intérêt, sans tenir compte des réactions d'hydrolyses. De manière générale, tous les couples redox situés au-dessus des valeurs en traits tiretés peuvent être réduits par les substances humiques : les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$, mais aussi comme nous le verrons plus tard, les couples $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$, $\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}$, $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{3+}$, $\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{3+}$ et $\text{NpO}_2^+/\text{Np}^{4+}$.

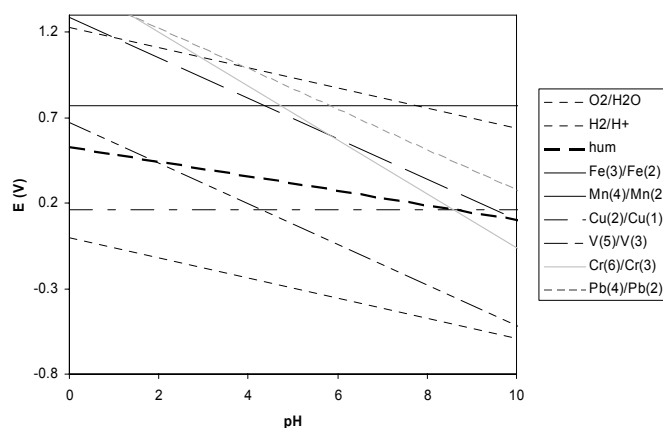


Figure 2-18 : Diagramme redox des acides humiques, comparé à d'autres couples métalliques d'après Österberg & Shirshova (1997).

Les résultats de Stryuk & Sposito (2001) sont plus délicats à interpréter. En effet, les auteurs utilisent la réduction de l'iode $\text{I}_2(\text{aq})$. Or, les réactions de substitutions électrophiles des halogènes moléculaires $\text{X}_2(\text{aq})$ sur les substances humiques, catalysées par l'acide hypohalogéneux HXO , sont aussi connues

* $E = 310,0 + 220,7 \text{ mV}$

(Lee, 1967; Bichsel & von Gunten, 1999; 2000). Si la libération de l'iode sous forme I^- préalablement lié à un composé phénolique est possible, elle intervient par un autre mécanisme, de type substitution nucléophile, qui s'apparente en fait à un échange isotopique : un I^- libre peut entraîner le départ d'un I^- lié. Il est à craindre que cette détermination soit entachée d'erreur systématique.

Ces réactions influent notamment sur le degré d'oxydation de certains actinides tels que le protactinium (V) (Kim *et al.*, 1994b), le neptunium (V) (Zeh *et al.*, 1999; Artinger *et al.*, 2000b), le plutonium (V) (Sanchez *et al.*, 1985; André & Choppin, 2000) et le plutonium (VI) (Nash *et al.*, 1981). Comme nous l'avons vu plus haut, cette réduction est aussi caractérisée entre autres pour le fer (Miles & Brezonik, 1981; Skogerboe & Wilson, 1981; Liang *et al.*, 1993a; Liang *et al.*, 1993b; Jansen *et al.*, 2002; Weber *et al.*, 2006a), le chrome (VI) (Nakayasu *et al.*, 1999), le manganèse (IV) (Spokes & Liss, 1995), le mercure (II) (Skogerboe & Wilson, 1981), PbO_2 (Dryer & Korshin, 2007) ou le vanadium (V) (Lu *et al.*, 1998). Jusqu'à présent aucune réaction de réduction n'a été observée en laboratoire sur l'uranium (VI) (Czerwinski *et al.*, 1994; Moulin *et al.*, 1996; Artinger *et al.*, 2002), sauf par la médiation de micro-organismes (Gu & Chen, 2003; Gu *et al.*, 2005) ou l'utilisation de composés synthétiques riches en catéchol (Sachs *et al.*, 2004a). Au contraire, il semble qu'une oxydation de l'uranium (IV) intervienne si le milieu n'est pas strictement anoxique (Gu *et al.*, 2005).

D'autres types de réactions simultanées peuvent être postulées. Les phénomènes de stabilisation de degrés d'oxydation par déplacement du potentiel de Nernst, suite à une complexation sélective, sont bien connus dans les domaines du retraitement (Bion *et al.*, 1995; Bion *et al.*, 1997; Chartier *et al.*, 1999) ou dans le domaine biologique (Reed *et al.*, 1998; Lack *et al.*, 2002). Connaissant la forte interaction entre les substances humiques et les éléments tétravalents, nous pouvons envisager une réaction analogue entre les substances humiques et certains actinides sensibles aux phénomènes redox, sans pour autant exclure d'autres phénomènes tels que ceux impliqués par les groupement quinones.

Dans le cas du fer, les résultats de Weber *et al.* (2006a) peuvent être traités après numérisation. Les auteurs ont déterminé la proportion $Fe(III)/Fe(II)$ dans l'intervalle de pH 2-3,5 à $[Fe]_{total} = 30$ et $50 \mu mol.L^{-1}$. La numérisation donne les points de la Figure 2-19 ; les incertitudes de tous les points ne sont pas apparentes dans l'article original, aussi nous les assimilons dans ce cas à la taille du point.

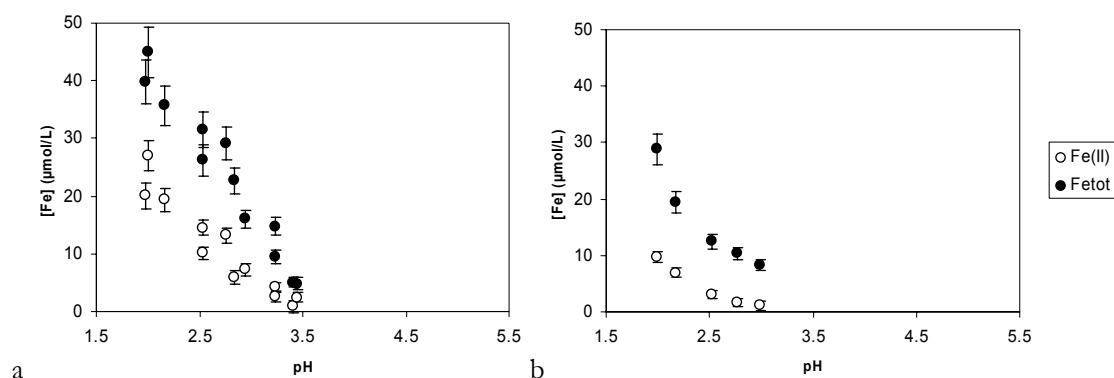


Figure 2-19 : Répartition Fe_{total} et $Fe(II)$ dans les expériences de Weber *et al.* (2006a) à $c_{Fe} = 50 \mu mol.L^{-1}$ (a), et $30 \mu mol.L^{-1}$ (b).

Une estimation du potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est alors possible. Weber *et al.* (2006a) estiment que la valeur du potentiel ne varie pas avec le $p\text{H}$, or la première constante d'hydrolyse, $\log^*\beta_1^{\circ} = -2,19$ selon Chivot *et al.* (2004), doit modifier la pente de l'équation de Nernst.

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,059 \log \frac{C_{\text{Fe(III)}}}{[\text{Fe}^{2+}] \alpha}, \text{ à } I = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pe = 12,48 + \log \frac{C_{\text{Fe(III)}}}{[\text{Fe}^{2+}] \alpha}, \text{ à } I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Avec

$$pe = \frac{F E}{RT \ln(10)}$$

Le diagramme de prédominance (Pourbaix) simplifié du fer à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, peut donc être tracé sur la Figure 2-20. Il apparaît que même à l'équilibre avec l'air ($P_{\text{O}_2} = 0,209 \text{ atm}$) l'équilibre $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ est déplacé en présence de substances humiques aux environs du potentiel des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour des valeurs de $p\text{H}$ inférieures à $-\log \beta_1$, puis $\text{FeOH}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ au-delà.

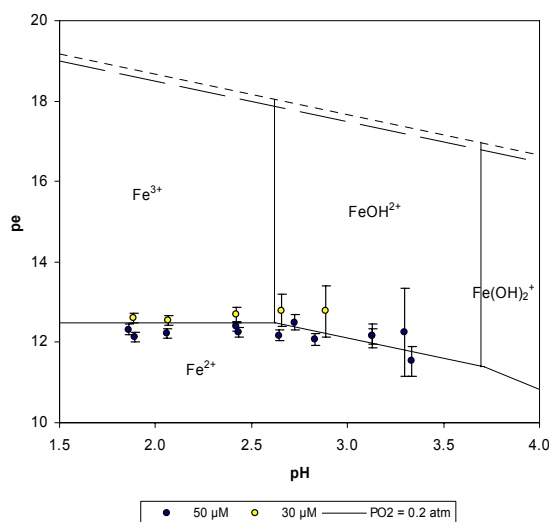


Figure 2-20 : Diagramme de Pourbaix pour Fe à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, et estimation des pe en présence d'acide humique d'après les résultats de Weber *et al.* (2006a).

Dans le cas des actinides, et notamment du neptunium et du plutonium, les travaux de Nash *et al.* (1981), Zeh *et al.* (1999), André & Choppin (2000), Marquardt *et al.* (1996; 2004), Seibert (1999) et Dardenne *et al.* (2009), montrent que cette réactivité est complexe. Marquardt *et al.* (1996) semblaient montrer que la réduction de Np(V) était limitée à des domaines de $p\text{H}$ acides ($p\text{H} < 6$). Zeh *et al.* (1999) et Seibert (1999) quant à eux montrent que Np(V) serait réduit avec une cinétique lente en Np(IV) fixé au substances humiques de Gorleben.

Dans le cas du plutonium, Marquardt *et al.* (2004) montrent que Pu(VI) et Pu(V) sont réduits vers $p\text{H} 7$ en Pu(IV) en présence d'acide humique de Gorleben (Gohy-532). La réduction se poursuit avec une cinétique lente vers un mélange $\text{Pu(IV)}/\text{Pu(III)}$. Une expérience à partir de Pu(III) donne une réoxydation du Pu en un mélange 65/35 de $\text{Pu(IV)}/\text{Pu(III)}$. Ceci peut être rapproché des résultats sur le fer que nous avons réinterprété précédemment. Dardenne *et al.* (2009) en revanche ne semble pas montrer de formation de Pu(III) en EXAFS toujours en présence d'acide humique de Gorleben (Gohy-

532). Il semble même que la solution 65/35 de Marquardt *et al.* (2004) ait été complètement oxydée en Pu(IV). Il est donc à craindre qu'un artéfact se soit produit lors du transport.

La réduction en uranium (IV) de l'uranium (VI) n'a jusqu'à aujourd'hui pas été observée en présence de substances humiques naturelles ; les seuls cas avérés ont été remarqués pour des extraits synthétiques contenant de fortes proportions de fonctions hydroquinone et cathecol (Sachs *et al.*, 2004b), ou des produits de dégradation hydrothermaux du bois en contexte minier (Abraham *et al.*, 1999a; Abraham *et al.*, 1999b; Baraniak *et al.*, 1999; Abraham, 2002). Ces travaux sont uniquement rapportés dans des rapports du Forschungszentrum Rossendorf ou dans une thèse (Abraham, 2002) et ne sont publiés nulle part ailleurs. La seule estimation est dans Abraham *et al.* (2004) où rien n'est dit sur les expériences précédentes. Seule la complexation de U(VI) est envisagée.

La réduction de l'uranium (VI) en présence de substances humiques requiert, selon Gu *et al.* (2005), des conditions anaérobies bien contrôlées. Les auteurs montrent aussi que la réoxydation de U(IV) est favorisée par la présence d'acide humique et ceci d'autant plus que la phase solide est obtenue par bioréduction en présence d'acide humique. Dans le cas d'une phase solide obtenue sans acides humiques l'effet est nettement moins spectaculaire. La détermination du degré d'oxydation n'est pas formelle, car Gu *et al.* (2005) ne déterminent qu'une augmentation de « solubilité », par une augmentation de la fraction d'uranium passant au travers d'une membrane de seuil de coupure 0,2 µm après réoxydation à l'air. Néanmoins, les cinétiques sont significativement augmentées en présence d'acides humiques. Affirmer la présence de complexes U(IV)-AH, même s'ils ont été montrés par ailleurs ne peut être assuré ici.

L'activité redox des substances humiques est importante. Elles semblent agir en réducteur directement sur tous les couples dont le potentiel est supérieur aux valeurs déterminées par Österberg et al. (1995; 1997). L'activité en oxydation a pu être montrée pour le plutonium (III). L'activité sur l'uranium (IV) qui semble être mis en évidence n'est néanmoins possible qu'en système aérobie.

3. MODELISATION DE LA COMPLEXATION DES METAUX PAR LES SUBSTANCES HUMIQUES

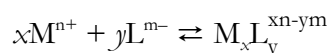
Comme nous l'avons noté plus haut, de par l'hétérogénéité des substances humiques, et de la difficulté qu'il y a à les définir, il existe un grand nombre de modèle de « complexation ». Nous rappellerons ceux qui ont été principalement utilisés dans le cadre de la chimie des radionucléides cationiques sans qu'il y ait de jugement de valeur sur ceux qui ne seront pas notés. Les meilleurs exemples sont le modèle de neutralisation de charge, quasiment uniquement développé et appliqué autour de la chimie des actinides mais fortement discuté sur ces fondements théoriques, et le modèle NICA-Donnan très avancé en matière de prise en compte de la compétition, mais dont l'application dédiée à nos problématiques n'est que très récente. Les concepts de distribution d'affinité de site, et de fonction d'équilibre différentiel ne seront pas non plus abordés ici, bien qu'ayant été appliqués avec succès pour des cations de transitions (Altmann & Buffle, 1988; Buffle *et al.*, 1990).

3.1. Données de bases

3.1.1. Difficultés dans l'établissement des définitions

3.1.1.1. Existe t'il un état standard ?

La première étape pour définir une réaction d'équilibre est d'écrire la réaction de complexation ou de dissociation à l'état standard ; dans le cas d'une solution, cet état standard est celui d'une hypothétique dilution infinie. De manière générale, la complexation d'un métal par un ligand est définie par la réaction chimique,



et par la constante de formation.

$$K^\circ = \frac{[M_xL_y^{xn-ym}]}{[M^{n+}]^x [L^{m-}]^y}$$

Cette constante est reliée à une variation d'enthalpie libre.

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

Ce $\Delta_r G^\circ$ étant la différence entre les enthalpies libres de formation des produits et des réactifs à l'état standard.

$$\Delta_r G^\circ = G_f^\circ(M_xL_y^{xn-ym}) - x G_f^\circ(M^{n+}) - y G_f^\circ(L^{m-})$$

Pour ce qui concerne la complexation des métaux par les substances humiques, la réaction est souvent définie en omettant les charges.



Ici réside la première difficulté dans la définition de l'état standard d'une « molécule humique » ou d'un « objet thermodynamique humique », et donc de l'enthalpie libre de formation du complexe MHS et du « ligand » HS

$$\Delta_r G^\circ = G_f^\circ(\text{MHS}) - G_f^\circ(\text{M}^{n+}) - G_f^\circ(\text{HS})$$

Comme nous l'avons vu plus haut, les substances humiques sont un (des) mélange(s) de milliers de molécules qui sont soumis à de nombreux modes d'agrégation. A partir de ces difficultés, la manière la plus souvent utilisée pour représenter la complexation des substances humiques a été l'utilisation de modèles empiriques, plus ou moins fondés sur des hypothèses plus ou moins solides. Comme Hummel (1997) le note dans sa revue, il en ressort une « véritable jungle » de modèles, où les constantes d'interactions, intimement liées aux hypothèses fondamentales des modèles, sont difficiles, voire même impossibles, à appliquer en dehors de leur champ de détermination. Cette constatation n'est qu'une image de la réalité que tout scientifique travaillant dans ce domaine doit gérer. Ainsi, pour décrire les résultats expérimentaux acquis dans la fenêtre analytique d'une méthode donnée, l'utilisation de concepts ou de fonctions « extra-thermodynamiques » est indispensable pour représenter les propriétés intrinsèques et l'hétérogénéité des substances humiques.

3.1.1.2. Comment représenter les variations de propriétés ?

Le premier problème que l'on rencontre est l'augmentation des constantes d'interactions apparentes en fonction du pH (Schnitzer & Skinner, 1966, 1967), qui peut être relié à une ionisation progressive des sites réactionnels. Si ceci peut être géré par une valeur de pK dans le cas des acides faibles, cela est plus difficile à faire dans le cas des substances humiques. Différentes stratégies ont été utilisées.

D'abord, dans l'hypothèse qui définit les substances humiques comme un mélange de sites complexants indiscernables, il est nécessaire de définir une fonction « extra-thermodynamique » qui représente cette augmentation de l'interaction. Il est alors possible de définir :

- une augmentation de la constante apparente de complexation, qui peut alors « varier » avec le pH ;
- une augmentation de l'ionisation avec un paramètre décrivant l'interaction qui soit une constante.

D'un point de vue applicatif, ces deux approches sont équivalentes et peuvent être classifiées en « approches à sites discrets ».

Une autre façon de gérer le problème est de définir des pK différents, ou des distributions de pK . Les sites ne sont plus indiscernables, mais appartiennent à des familles ou à des distributions de sites. Les fonctions « extra-thermodynamiques » sont toujours utilisées à des degrés plus moins importants.

3.1.1.3. Comment gérer les charges ?

Comme il existe un grand nombre de preuves expérimentales de la formation de particules par les substances humiques, l'établissement d'un potentiel dû à la répartition des charges, à la surface ou à l'intérieur des particules, a été inclus dans certains modèles. Et là vient une difficulté supplémentaire. La description d'une double, ou triple couche est intimement liée à la définition d'une sphère dure de taille finie (Davis *et al.*, 1978; Davis & Leckie, 1978; Dzombak & Morel, 1990) ; ces descriptions ont amené, néanmoins, à des ajustements satisfaisants.

Mais il existe aussi des indications que ces particules sont plutôt molles et perméables (Jones & Bryan, 1998; Duval *et al.*, 2005). Dans le cadre de ces modèles, la description du potentiel est plutôt faite en utilisant une fonction « créneau » pour aboutir à un potentiel constant dans la particule ; un potentiel de Donnan. Ainsi, le bon accord d'ajustement des modèles utilisant des sphères dures pourrait être trompeur et cacher d'autres biais.

3.1.1.4. Comment gérer les unités ?

Un autre problème récurant est la définition de la concentration en substance humique. Comme nous l'avons vu plus haut, la définition d'une masse molaire n'est pas univoque ; une concentration molaire est donc difficile à définir. De nombreux auteurs définissent cette concentration molaire à partir de la mesure de masse molaire en chromatographie d'exclusion ou spectrométrie de masse (Schnitzer & Skinner, 1966, 1967; Ryan *et al.*, 1983), qui peuvent amener à des biais (De Nobili & Chen, 1999; Perminova, 1999). Une autre façon est d'utiliser les données de titrage des substances humiques, et de définir ainsi une concentration molaire de sites réactifs. Ici aussi un biais peut intervenir car toutes les fonctions possibles dans les substances humiques (cf. Tableau 2-5, page 40) ne sont pas nécessairement titrées dans la fenêtre paramétrique d'un titrage acido-basique – $3 \leq \text{pH} \leq 9-10$ –. Quoiqu'il en soit, ces définitions ne sont pas toujours utilisées dans la littérature, et de nombreux auteurs utilisent la concentration massique. Dans ce qui suit, nous dénommerons les valeurs constantes sur l'échelle des concentrations massiques par cK , et par K ou β pour les constantes individuelles ou cumulatives sur l'échelle de « concentrations molaires » que ce soit en fonction de détermination en chromatographie ou par titrage.

Dans certains cas, notamment pour les acides fulviques, ces imprécisions sur les valeurs de K ou β ne sont pas rédhibitoires. Prenons l'exemple d'une valeur générique de capacité d'échange proposée par Milne *et al.* (2001) de $7,74 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour les acides fulviques et de $5,7 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour les acides humiques. Ces valeurs correspondent à environ $130-170 \text{ g.mol}^{-1}$, ce qui est assez proche des déterminations pour des acides fulviques par chromatographie, c'est-à-dire $500-600 \text{ g.mol}^{-1}$ (Schnitzer & Desjardins, 1962).

On peut étudier à titre d'exemple, la numérisation des données de complexation du Co(II) de Ryan & Weber (1983) sur la Figure 3-1, obtenues pour un acide fulvique de $M_w = 644 \text{ g.mol}^{-1}$ (Weber & Wilson, 1975) à $\text{pH} 6$. Pour une concentration massique de $10 \text{ mg}_{\text{FA}}.\text{L}^{-1}$, soit $1,55 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, les auteurs obtiennent une valeur de $K = 5,4 \cdot 10^3 \text{ L.mol}_{\text{AF}}^{-1}$ ($\log K = 3,73$) que nous pouvons réajuster pour obtenir les incertitudes 2σ soit $K = (5,4 \pm 0,8) \cdot 10^3 \text{ L.mol}_{\text{AF}}^{-1}$ ($\log K = 3,73 \pm 0,06$). L'ajustement des données est fait en utilisant les données génériques de Milne *et al.* (2001), le nombre total de sites ionisés à $\text{pH} 6$ est de $5,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{\text{site}}.\text{L}^{-1}$, ce qui conduit à une valeur de $K = (5,9 \pm 0,8) \text{ L.mol}_{\text{site}}^{-1}$ ($\log K = 3,77 \pm 0,06$), peu différente numériquement de la valeur précédente.

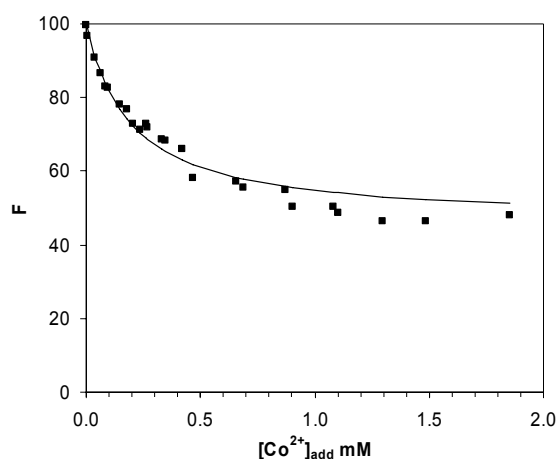


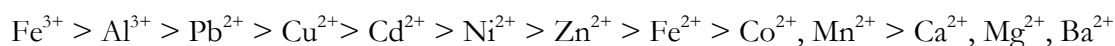
Figure 3-1 : Extinction de fluorescence d'un acide fulvique par la complexation de Co(II) à pH 6, les carrés noirs sont les données numérisées d'après Ryan & Weber (1983), la ligne correspond à la modélisation selon une isotherme de Langmuir ($r^2 = 0,959$).

3.1.1.5. Existe-t-il des logiciels de calcul et des bases de données associées

Etant donné la multitude de modèles de complexation, il n'est pas étonnant qu'il n'existe pas de plateforme logicielle unique permettant de faire tous les calculs de spéciation prenant en compte la matière organique naturelle. La résolution analytique des équations chimiques à l'aide d'un tableur est souvent la solution la plus facilement accessible. Néanmoins, en fonction des types de modèles et de la complexité du système, notamment dès que des phénomènes de compétitions interviennent, certains logiciels disponibles qu'ils soient commerciaux (CHESS, WORKBENCH), ou issus du domaine public (PHREEQC, MINTEQA2) peuvent être « adaptés » pour faire ce type de calcul ; le plus souvent par l'intermédiaire des fichiers d'entrées. Seuls trois logiciels intègrent entièrement certains modèles (ECOSAT, WHAM, VMTEQA2) et permettent de représenter un système complexe sans adaptation. Nous reviendrons sur ces stratégies ou sur les logiciels dans la suite de ce document.

3.1.2. Données structurales sur les complexes

La faculté des substances humiques à fixer des cations est connue depuis de nombreuses années (Basu *et al.*, 1964; Szalay, 1964; Rashid & Leonard, 1973; Bunzl *et al.*, 1976). Les associations des cations métalliques suivent l'ordre "classique" de la série d'Irving-Williams (Schnitzer & Skinner, 1966, 1967; Rashid, 1974; Bunzl *et al.*, 1976; Kerndorff & Schnitzer, 1980).



Les fonctions potentiellement complexantes des substances humiques sont principalement des acides carboxyliques et des phénols. Ces fonctions ont été clairement mises en évidence lors d'études structurales de complexes (Manceau *et al.*, 1996; Pompe *et al.*, 2000). Cependant, en fonction de l'origine des substances humiques, une proportion non négligeable peut être attribuée à des fonctions azotées (Goodman & Cheshire, 1973; Alberts & Filip, 1998; Croué *et al.*, 2003). La proportion d'azote est relativement faible dans les substances humiques (cf. Tableau 2-2, page 20), mais ces fonctions azotées sont généralement relativement sélectives et peuvent s'exprimer fortement pour des concentrations en métal faibles. Elles semblent constituer une part importante des « sites forts » des substances humiques.

La complexation par les substances humiques s'exprime dans un large domaine de pH . Par exemple, il est indéniable que dans le cas de Cm(III), la complexation humique a lieu jusqu'à des valeurs de pH 10, puisque une décroissance bi-exponentielle caractéristique des lanthanides et actinides fluorescents dans ces milieux est obtenue (Morgenstern *et al.*, 2000; Kumke *et al.*, 2005; Brevet *et al.*, 2009; Marang *et al.*, 2009), et que la longueur d'onde maximale de fluorescence ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics évoluent en fonction du pH (Figure 3-2). Nous devons néanmoins préciser que les espèces sont assignées *a priori* alors que les évolutions des données spectrales sont continues.

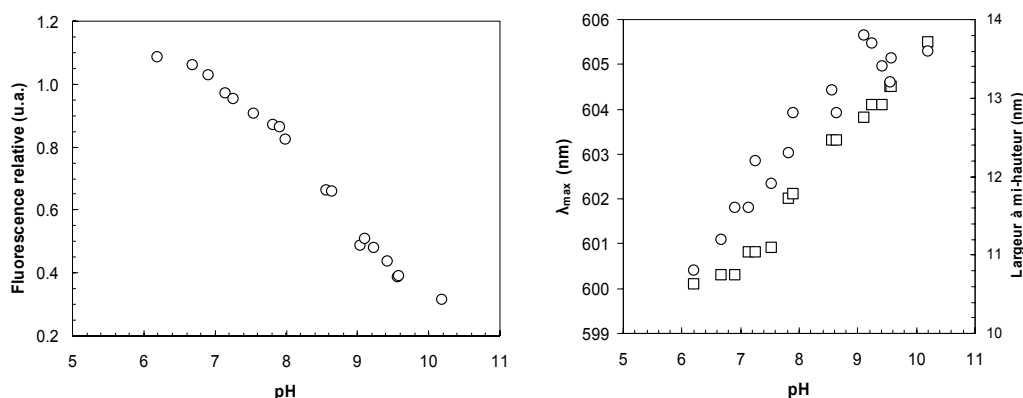


Figure 3-2 : Intensité de fluorescence relative (a), longueur d'onde du maximum (□) et largeur à mi-hauteur (○) des pics de fluorescence (b) du curium (III) en présence de substances humiques en fonction du pH dans les expériences de Morgenstern *et al.* (2000).

L'environnement des cations complexés avec les substances humiques n'est pas aisé à observer. Il existe des études EXAFS sur Cu(II), Zn(II), U(VI) ou Th(IV), qui ont été menées sur des échantillons précipités et fortement chargés en métal. De manière générale, les études sont souvent faites en présence de métal non hydrolysé, à l'exemple de UO_2^{2+} (Schmeide *et al.*, 2003), Pu^{3+} (Schmeide *et al.*, 2006) ou des actinides (IV) (Denecke *et al.*, 1999; Schmeide *et al.*, 2005).

Sarret *et al.* (1997) ont pu observer lors d'étude en EXAFS que la coordinence du zinc (II) évolue avec le rapport molaire métal/carbone. Les auteurs ont mis en évidence une coordination 4 ou 6, en fonction de l'origine des acides humiques, lorsque le rapport est faible ($300-5000 \text{ mg}_{Zn} \cdot \text{kg}_{AH}^{-1}$, soit $0,1-1,8 \text{ mmol}_{Zn} \cdot \text{mol}_C^{-1}$). La proportion de carbone des acides humiques utilisés n'est pas reportée dans l'article originel. Lorsque le rapport est de $32 \text{ g}_{Zn} \cdot \text{kg}_{AH}^{-1}$ ($0,012 \text{ mol}_{Zn} \cdot \text{mol}_C^{-1}$), la coordinence est de 6 quelle que soit l'origine des acides humiques. Lorsque le rapport est important ($500 \text{ g}_{Zn} \cdot \text{kg}_{AH}^{-1}$, soit environ $0,2 \text{ mol}_{Zn} \cdot \text{mol}_C^{-1}$), l'information des voisins immédiats des atomes de zinc n'est plus accessible et la complexation est alors supposée être de type sphère externe. Il faut aussi remarquer que si de nombreux environnements se superposent il deviendrait difficile de les discriminer.

Dans le cas du cadmium (II), voisin du zinc, lors d'étude en EXAFS sur la complexation par une fraction humique de sol de l'IHSS ($500 \text{ mg}_{AH} \cdot \text{L}^{-1}$),[†] Liu *et al.* (2001) n'ont pas mis de différences notables entre les coordinences d'échantillon de concentrations en cadmium (II) de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et

* si 50 % de carbone

† Référence 1S102H de l'International Humic Substances Society, Elliot Soil, 58,13 % C (<http://www.ihss.gatech.edu/>)

$10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, soit des rapports molaires métal/carbone respectivement de $4,1 \cdot 10^{-5}$ et $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{\text{Cd}} \cdot \text{mol}_{\text{C}}^{-1}$, ce qui est compatible avec les données de Sarret *et al.* (1997).

Rose *et al.* (1998) ont pu appliquer cette technique à l'étude de la complexation du fer par la MON dans un échantillon d'eau de rivière.* Les auteurs ont comparé les spectres EXAFS d'échantillons naturels issus d'une rivière sans séparation préalable. Les spectres EXAFS sont comparés aux résultats obtenus avec des complexes oxalates, ce qui n'est pas forcément un choix judicieux pour simuler les interactions avec les MON, puisque l'ion oxalate est connu pour former des liaisons bidentates. Néanmoins, la première sphère de coordination est représentée de manière satisfaisante par un octaèdre d'atome d'oxygène (ou d'élément de masse proche). La prise en compte d'atome de fer en deuxième sphère n'est pas satisfaisante. La précipitation de goëthite semblerait donc retardée par la complexation de la MON. La comparaison avec les études précédentes, en terme de rapport molaire métal/carbone, peut être faite car les concentrations massiques totales en fer ($478 \mu\text{g.L}^{-1}$, $8,56 \mu\text{mol.L}^{-1}$) et en carbone ($12,5 \text{ mg.L}^{-1}$) de l'échantillon sont connues : soit un rapport de $8,2 \text{ mmol}_{\text{Fe}} \cdot \text{mol}_{\text{C}}^{-1}$, ce qui est compatible avec les données de Sarret *et al.* (1997) pour l'observation d'une coordinence. Notons que la concentration en fer est supérieure à la solubilité de la ferrihydrite, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$; $[\text{Fe}]_{\text{max}} = 0,35 \mu\text{mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$. Or, les auteurs n'observent pas d'entités polynucléaires de fer. Ces conclusions peuvent être comparées aux études en résonance paramagnétique électronique (RPE) où, à forte concentration en fer, un signal de cluster de fer(III) est mis en évidence dans de la MON (Allard *et al.*, 2002; Allard *et al.*, 2004) et dans une fraction d'acide humique (Weber *et al.*, 2006b). Ces clusters pourraient être vus comme des phases colloïdales stabilisées par enrobage. Ce processus de stabilisation est connu pour des colloïdes d'oxydes de fer(III) (Tipping & Higgins, 1982; Tipping & Cooke, 1982; Kretzschmar & Sticher, 1997) ou d'aluminium (Davis, 1982) par des substances humiques. Kolokassidou & Pashalidis (2009) suspectent aussi la formation de microentité pour $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$.

Dans le cas de l'uranium, Pompe *et al.* (1996) ont acquis des résultats sur un système comprenant $c_{\text{AH}} = 125 \text{ g.L}^{-1}$ et $c_{\text{U(VI)}} = 0,044 \text{ mol.L}^{-1}$ ($2,44 \text{ mL}$ de $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 2 mL de solution d'acide humique) à $\text{pH} = 5,7$. Un calcul de solubilité effectué avec les données de Grenthe *et al.* (1992) pour l'uranium, montre que la shœpité ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est insoluble dans ces conditions si la complexation par les acides humiques n'est pas prise en compte. Si, comme nous pourrons le voir par la suite, la complexation de l'uranium (VI) est prise en compte, la solubilité est alors assurée par la très forte concentration en acide humique : $125 \text{ g}_{\text{AH}} \cdot \text{L}^{-1}$ équivalant à près de $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ de sites complexants soit un rapport molaire métal/carbone de $0,06$. L'uranium serait alors entièrement complexé par la matière organique naturelle. Dans ces conditions les auteurs estiment que l'uranium est lié aux deux atomes d'oxygène axiaux de UO_2^{2+} , plus 4 à 5 atomes d'oxygène plus éloignés dans le plan équatorial. Denecke *et al.* (1997; 1998), suite à des études en infra-rouge à transformée de Fourier et en EXAFS, proposent le même type de coordination et rejettent la possibilité de complexes où les carboxylates forment des complexes bidentates ou pontant entre deux atomes d'uranium. Dans ces deux études, comme dans le cas de l'étude de Pompe *et al.* (1996), l'uranium est totalement complexé par les acides humiques,† si l'on se

* $\text{pH} = 5,7$

† Fluka 57,4% C, Gorlben 57,32 %C

réfère aux données de complexation (cf. § 3.3.4.4). Les sites humiques peuvent être occupés entre 8 et 90 % par de l'uranium (VI). Les rapports molaires varient pour ces expériences de 4 à $73 \text{ mmol}_U \cdot \text{mol}_C^{-1}$, compatibles avec les données de Sarret *et al.* (1997).

Les cas des métaux tétravalents, thorium (IV) et hafnium (IV), ont été étudiés par Denecke *et al.* (1999) en EXAFS à pH 1,63 en présence d'acide fulvique, puisque les acides humiques sont, par définition, insolubles dans ces conditions. Les auteurs observent une coordinence de 6-7 atomes d'oxygène pour Hf(IV) et 9-10 pour Th(IV). Les seconds voisins sont identifiés comme des atomes de carbone issus d'acides carboxyliques, ce qui est logique étant donné la valeur acide du pH où aucune fonction phénolique n'est ionisée. Nous devons donc modérer les conclusions des auteurs qui jugent la part prise par ces dernières fonctions comme minoritaire dans les phénomènes humiques. Les rapports molaires métal/carbone en solution sont de 0,13 pour Hf(IV) et 0,11 pour Th(IV), ce qui laisserait supposer, en comparaison avec Sarret *et al.* (1997), une difficulté pour observer la coordinence. Or, la valeur acide du pH laisse une grande partie des fonctions ionisables non actives. Les rapports massiques métal/AH reportés dans l'article sont de $85,5 \text{ mg}_{Hf} \cdot \text{g}_{AH}^{-1}$ et de $127,5 \text{ mg}_{Th} \cdot \text{g}_{AH}^{-1}$, ce qui correspond respectivement aux rapports molaires de $0,01 \text{ mol}_{Hf} \cdot \text{mol}_C^{-1}$ et $0,012 \text{ mol}_{Th} \cdot \text{mol}_C^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec celles de Sarret *et al.* (1997). Nous pouvons remarquer qu'il est alors difficile de calculer un nombre de fonctions ionisées dans ces conditions, puisqu'en général les titrages de substances humiques s'effectuent entre pH 3 et 10. Une valeur ne pourrait être que le résultat d'une extrapolation difficile à justifier.

La structure des complexes métal-substances humiques paraît donc être relativement bien élucidée, tant que l'hydrolyse n'intervient pas, et tant que de réels complexes MAH sont en présence. Lorsque la concentration en métal devient importante, la stabilisation de clusters « colloïdaux » semble intervenir.

3.1.3. Influence sur la solubilité

Vilgé-Ritter *et al.* (1999) ont poursuivi les travaux de Rose *et al.* (1998) en simulant la floculation de la MON par l'adjonction de Fe(III) ($40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}] = 7,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH = 5,5$ et $7,5$), et ont pu constater que le fer présente un caractère faiblement polynucléaire. La précipitation de phases solides dans ces conditions paraît retardée ou limitée à quelques unités octaédriques. Les mêmes auteurs ont aussi étudié la floculation par l'aluminium (III) et aussi observé une séparation des unités polynucléaires en présence de MON (Masion *et al.*, 2000). Les données expérimentales de Rose *et al.* (1998) et de Vilgé-Ritter *et al.* (1999) peuvent être comparées aux valeurs de solubilités de la goëthite $\alpha\text{-FeOOH}$ et de la ferrihydrite (Chivot, 2004) (Figure 3-3).

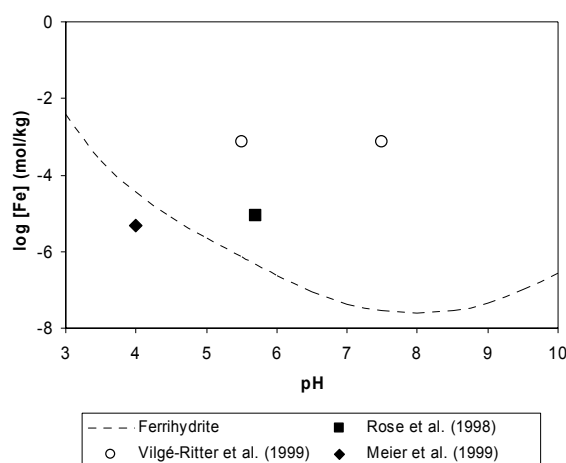


Figure 3-3 : Diagramme de solubilité de la ferrihydrite, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$, issu de Chivot *et al.* (2004), comparé aux données de Rose *et al.* (1998), Vilgé-Ritter *et al.* (1999) et Meier *et al.* (1999).

De même, Wood *et al.* (1994) ont pu constater une augmentation de la « solubilité » du palladium en présence d'acide fulvique. Il n'existe que très peu d'étude de détermination de constante sur les éléments du groupe des platinoïdes et notamment sur le palladium (II). Dans un rapport précédent (Reiller & Moulin, 1998), nous concluons à une interaction faible avec les substances humiques dans des conditions argileuses réductrices, où le sulfure PdS et le palladium métallique devraient contrôler la chimie de l'élément. En milieu plus oxydant, les travaux de Wood *et al.* (1994), montrent que la précipitation de 1 mM de $\text{Pd}(\text{II})$ en $\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{s})$, est très fortement diminuée en présence d'acide fulvique (149 mg AF/L, 7,72 mmol/g AF, soit 1,15 mmol/L voir Gamble, 1970) entre pH 2-7 et 11-12.* Nous devons noter que les auteurs n'ont pu caractériser leur solide en diffraction des rayons X. Les travaux menés récemment sur les platinoïdes issus des catalyseurs automobiles permettent aussi d'avoir une indication des interactions $\text{Pd}(\text{II})$ -HS (Menzel *et al.*, 2001; Bowles & Gize, 2005; Sures & Zimmermann, 2007).

Néanmoins, il apparaît clairement que la présence d'acide fulvique influe sur la solubilité du palladium (II) et que les complexes avec la MON peuvent influencer sur la chimie de cet élément, ce qui est confirmé par une étude de terrain (Bowles *et al.*, 1994) en milieu superficiel.

Comme nous le verrons par la suite, Warwick *et al.* (2005) ont étudié l'augmentation de la solubilité de UO_2 , en présence d'acides humiques commerciaux (Aldrich) et naturels (Argile de Boom). Ces données corrigées dans Reiller *et al.* (2007; 2008), peuvent entraîner une augmentation de solubilité de plus d'un ordre de grandeur pour 1 $\text{mg}_{\text{AH}}/\text{L}$. Aucune quantification de la rétention des acides humiques sur la surface n'est prise en compte.

Dans le cas de l'uranium (VI), Pashalidis & Buckau (2007) et Kolokassidou & Pashalidis (2009) montrent une augmentation de la solubilité de $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ en présence de l'acide humique de Gorleben (Gohy-573), mais notent aussi une floculation de l'acide humique et une forte sorption sur $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$. Les données de solubilité de la phase solide sont redéterminées et légèrement en

* Manque de données entre pH 7 et 11 dû à des problèmes expérimentaux

désaccord avec les données de la littérature pour $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Guillaumont *et al.*, 2003) (Figure 3-4). Kolokassidou et Pashalidis (2009) mettent en évidence la perte de 2 H_2O en analyse thermogravimétrique, indiquant la structure $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La phase solide semble être bien identifiée en diffraction-X comme étant $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$. Kolokassidou & Pashalidis (2009) rapportent aussi une diminution de la taille des particules de $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ avec la concentration en acide humique et une modification de la structure du solide en présence de 300 mg.L^{-1} d'acide humique à partir de la modification des spectres de diffraction-X. Les concentrations en uranium sont déterminées par la méthode de l'arsenazo III.

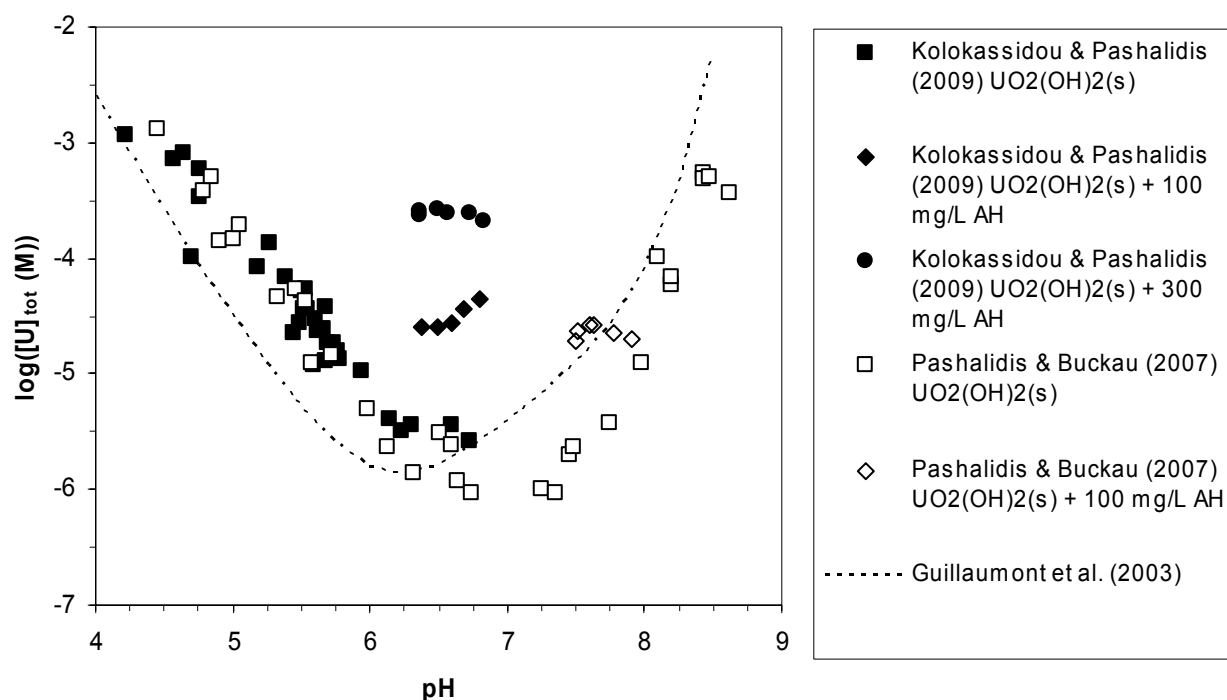


Figure 3-4 : Données de solubilité de $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ et données en présence d'acide humique Gohy-573 à 100 mg.L^{-1} et 300 mg.L^{-1} de Pashalidis & Buckau (2007) et Kolokassidou *et al.* (2009), comparées aux données de solubilité de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de la littérature (Guillaumont *et al.*, 2003).

Les substances humiques ont donc bien une influence sur la solubilité des métaux. En revanche, il est encore difficile de savoir si cette augmentation de solubilité est la conséquence de la formation de complexes et/ou la stabilisation de structures « oligomériques » colloïdales.

3.2. Variation de propriétés lors de la complexation

La majeure partie des études portant sur la complexation des métaux par les substances humiques est principalement axée sur la variation de concentration en éléments liés aux substances humiques et ne prennent pas toujours en compte la variation des propriétés des substances humiques, telles que la morphologie en fonction de la concentration des cations, comme cela a été démontré par Caceci & Moulin (1991) ou Plaschke *et al.* (2002). De manière générale, le lien entre la proportion de colloïdes dans les eaux naturelles et la concentration en calcium a été clairement montré par Degueldre (1993), et

ceci peut être relié aux phénomènes de floculation. Oste *et al.* (2002) ont aussi noté l'augmentation du carbone organique dissous (COD) de différents sols en fonction du pH et la diminution du COD avec la concentration en calcium ajoutée.

3.2.1. Variation de taille

Caceci & Moulin (1991) ont clairement montré en spectroscopie de corrélation de photon que la taille des agrégats humiques augmente brutalement pour une concentration "critique" en cation de $c_{Ca} = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $c_{Eu} = 50 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour une solution de 100 mg.L^{-1} d'acide humique commercial Aldrich (53,44% de carbone, capacité en proton de 5,4 mmol/g, Kim *et al.*, 1991a). Ce qui correspond à un rapport molaire métal/carbone de $0,9 \text{ mol}_{Ca}.\text{mol}_C^{-1}$ et de $0,011 \text{ mol}_{Eu}.\text{mol}_C^{-1}$. Cette modification n'est pas sans conséquence sur les propriétés d'échanges des agrégats humiques, comme cela est souligné par Caceci (1985) ou Hummel *et al.* (2000), ou montré par Jansen *et al.* (2002). Si nous comparons ces données aux rapports molaires calculés pour les expériences de Sarret *et al.* (1997), Pompe *et al.* (1996) et Denecke *et al.* (1997; 1998) (cf. § 3.1), le calcium (II) serait en fixation non spécifique, et l'euprium (III) garderait une coordinence décelable. Dans le cas du calcium, aucune donnée expérimentale ne peut confirmer cette hypothèse.

Dans le cas de l'euprium (III), Plaschke *et al.* (2002) ont observé l'agglomération des acides humiques commerciaux Aldrich en présence d'euprium (III) en spectroscopie de force atomique (AFM) et en microscopie de transmission X (STXM). Les rapports molaires des deux expériences ne sont malheureusement pas identiques. Si dans le cas des expériences STXM, le rapport molaire de $38 \text{ mmol}_{Eu}.\text{mol}_C^{-1*}$ est effectivement supérieur à la valeur "critique" déterminée par Caceci & Moulin (1991), il n'en est pas de même pour les expériences en AFM où un rapport molaire de $2,2 \text{ mmol}_{Eu}.\text{mol}_C^{-1\dagger}$ peut être calculé. Dans le cas des expériences en STXM, les auteurs ne peuvent déterminer de façon claire la coordinence de l'euprium (III) au seuil K du carbone en NEXAFS puisque les signaux des carboxylates ne semblent pas affectés par la complexation de Eu(III). Il faut aussi rappeler que Buckau *et al.* (1992) constatent une « précipitation » de l'acide fulvique de Gorleben, pour des concentrations de 8 mg.L^{-1} (calculé d'après les valeurs de nombre de sites utilisés $15,4 \times 3 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ et la fonctionnalité $5,7 \text{ mmol.g}^{-1}$) et des concentrations d'Am de 5 à $46 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$.

De plus, Yates & von Wandruszka (1999) ont aussi observé des modifications notables de propriétés de tension superficielle (γ) de solutions d'acide humique lors de l'ajout de cations métalliques. Les auteurs ont ainsi noté une diminution lente de la valeur de γ lors de l'ajout de cation jusqu'à une valeur « critique » ou γ augmente brutalement jusqu'à une valeur proche de celle de l'eau pure ($\gamma_{H_2O} = 72 \text{ mN.m}^{-1}$). Les valeurs des concentrations critiques pour Mg(II) et Sm(III) sont en accord avec celles déterminées par Caceci & Moulin (1991) sur Ca(II) et Eu(III) pour deux acides humiques différents.[‡] Il est à noter néanmoins qu'aucune indication de contrôle de la force ionique n'est disponible. Cette augmentation traduit le dépeuplement en unité apolaire de l'interface air-eau suite à l'expulsion hydrophobe des molécules amphiphiles (Tanford, 1980), et la formation d'entité en solution.

* [Eu] = 0,32 mM ; [AH] = 190 mg.L^{-1} , 53,44 % C

† [Eu] = 10 μM ; [AH] = 100 mg.L^{-1} , 53,44 % C

‡ [Mg(II)] = 2 mM et [Sm(III)] = 0,1 mM pour un acide humique de sol.

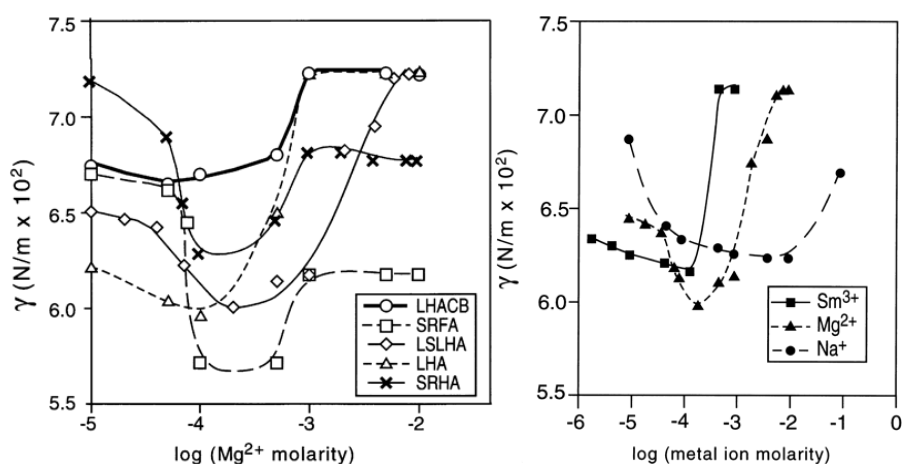


Figure 3-5 : Variation de la tension superficielle de solutions d'acide humique en fonction de la concentration en Mg^{2+} et de la charge de l'ion complexé (Yates & von Wandruszka, 1999).

Des observations similaires ont été faites par Sharpless & McGown (1999) et Palmer & von Wandruszka (2001) en corrélation de photon. Les auteurs ont aussi pu mettre en évidence une contraction initiale de la taille des agrégats humiques pour certains types de substrats (acide humique de sols), suivie par la suite de l'augmentation de taille attendue.

Norden & Dabek-Zlotorzynska (1997) ont aussi pu observer des modifications des fractions d'acide humique en électrophorèse capillaire lors de la complexation par l'aluminium. Ces modifications ne sont pas apparentes dans le cas des acides fulviques. Néanmoins, cette étude a été menée dans un milieu particulièrement agressif et dénaturant pour la structure des substances humiques (tampon borate, 10% 2-propanol, urée 5 mol.L⁻¹). Keuth *et al.* (1998) ont aussi pu observer une modification des acides humiques en électrophorèse capillaire dans des milieux moins agressifs (tampon MES, borate et Tris) dans le cas de la complexation de Pb et Zn.

D'autres travaux menés par le Département de Chimie de l'Université de l'Idaho ont aussi permis de mettre en évidence ce type de phénomène. Les auteurs ont notamment pu observer une augmentation relative de la fluorescence du pyrène en présence d'acide humique et de cation tels que Mg(II), Sm(III) ou Th(IV) (Engebretson & von Wandruszka, 1994; Engebretson *et al.*, 1996; von Wandruszka *et al.*, 1997) par rapport aux alcalins (cf. Figure 3-6). Ce phénomène, interprété par la dissolution du pyrène dans le « cœur » organique des agrégats humiques, est perturbé par la complexation de cations multivalents qui bouleverse la structure des agrégats et en augmente le caractère hydrophobe ou la taille. Il est à remarquer que seul un intervalle de pH est donné dans Engebretson & von Wandruszka (1994), soit entre 7,5 et 8,2. Les concentrations en Th(IV) utilisées, $5 \leq c_{\text{Th}} \mu\text{mol.L}^{-1} \leq 50$, étant largement supérieures à la solubilité de $\text{ThO}_2(\text{s})$ en solution dans ces conditions, soit 10^{-8} - 10^{-9} mol.L⁻¹.

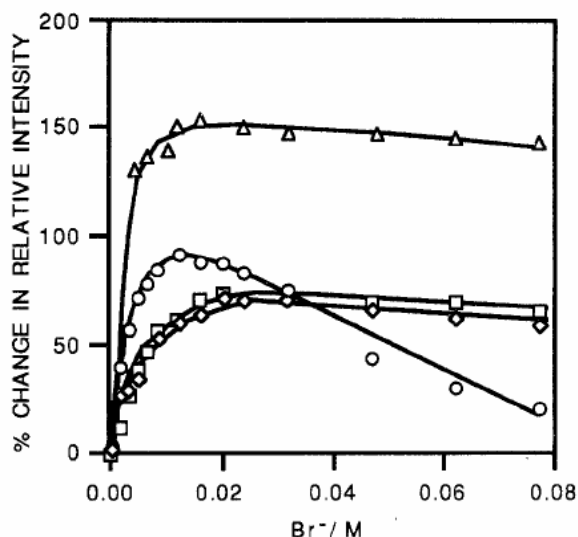
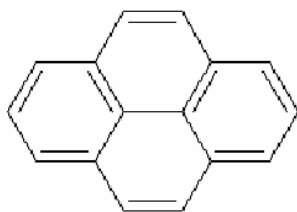


Figure 3-6 : Evolution relative de la fluorescence du pyrène en présence de 10 mg.L⁻¹ d'acide humique pour différents bromures de cations : $\square$ KBr, $\diamond$ LiBr, $\circ$ CsBr, Δ MgBr (Engelbrecht & von Wandruszka, 1994).

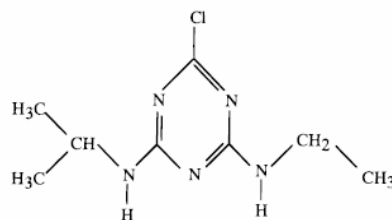
3.2.2. Hydrophobicité

Comme nous l'avons noté plus haut, Devitt & Wiesner (1998) observent quant à eux une augmentation de la rétention de l'atrazine par la MON (cf. § 2.2.1). En revanche, l'ajout de cations métalliques en fait chuter drastiquement la rétention. Ceci est interprété par la modification de taille des agrégats qui diminue la possibilité de dissolution des organiques. Une observation similaire a été faite par Schlautman & Morgan (1993), où le pyrène est exclu de l'acide humique de Suwannee River lors de l'augmentation de la concentration en NaCl. Ces observations semblent en contradiction avec celles de l'équipe précédente, puisque la présence de cations métalliques exalte relativement la fluorescence du pyrène ; ce qui semblerait traduire une plus grande hydrophobicité du cœur organique.

Néanmoins, étant donné l'indice de lipophilicité* de ces molécules, il apparaît que le pyrène (C₁₆H₁₀, log K_{ow} = 5,32[†]) doit être plus facilement dissous dans un système fortement hydrophobe que l'atrazine, qui possède plusieurs fonctions polaires ; C₈H₁₄N₅Cl, log K_{ow} = 2,3-2,7 dans Devitt & Wiesner (1998) ; log K_{ow} = 2,75.[‡] Lors de la contraction des agrégats sous l'effet de la force ionique, qui induit une augmentation de l'hydrophobicité, le pyrène et l'atrazine pourraient être exclus du cœur organique.



Pyrène



Atrazine

* Log K_{ow}, logarithme du coefficient de partage entre l'octanol et l'eau

[†] <http://www.ineris.fr/recherches/download/pyrene.pdf>

[‡] <http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-soc/atrazine.html>

Figure 3-7 : Formule du pyrène et de l'atrazine.

Le phénomène de réarrangement des agrégats semble contrôlé cinétiquement. Engebretson & von Wandruszka (1998) ont observé qu'après une période d'augmentation de la fluorescence du pyrène, correspondant à une agrégation des acides humiques sous l'effet de l'association avec $Mg(II)$, celle-ci décroît pour revenir à une valeur proche de la valeur initiale traduisant une autre modification sous l'effet de la complexation. De même, Yates & von Wandruszka (1999) ont observé des variations de la valeur de la tension superficielle en fonction du temps pour une concentration en $Mg(II)$ constante, traduisant une variation de la concentration en unités apolaires à la surface. Cette variation traduit une agrégation initiale suivie d'un réarrangement en solution. Sharpless & McGown (1999) dans le cas de l'aluminium n'ont pas mis en évidence de variations aussi spectaculaires sauf dans le cas d'un acide humique d'origine aquatique.

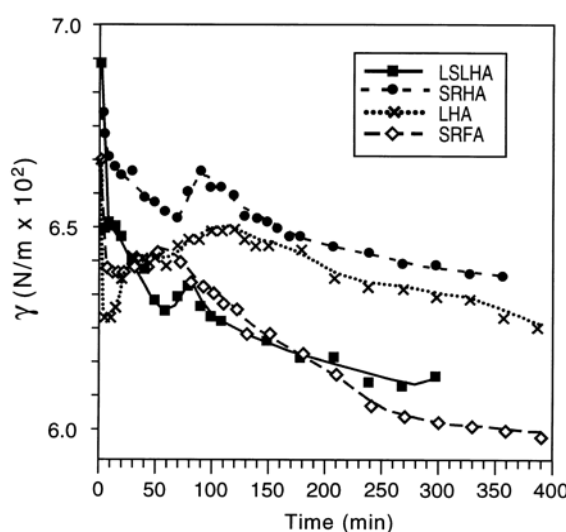


Figure 3-8 : Evolution de la tension superficielle de solutions d'acide humique et acide fulvique en présence de Mg^{2+} en fonction du temps (Yates & von Wandruszka, 1999).

Lors d'étude en microscopie de force atomique sur la complexation du cadmium ($10^{-8} \leq [Cd] \text{ (mol.L}^{-1}) \leq 10^{-3}$) par une fraction humique de sol de l'IHSS ($500 \text{ mg}_{\text{AH}}.\text{L}^{-1}$),* Liu *et al.* (2001) ont observé la variation de la conformation des agrégats formés après des temps variables de mise en contact (5 minutes à 24 heures). L'isolation de ces agrégats implique des opérations d'ultrafiltration (25 nm, séparation du Cd libre), de dialyse (élimination de l'électrolyte) et de lyophilisation. Ce mode de séparation pourrait avoir des conséquences sur les rapports métal/carbone, et ainsi faire croître ce rapport. Les échantillons obtenus sont ensuite dissous pour être déposés et séchés à l'air avant analyse en AFM. Les résultats obtenus semblent indiquer que pour des concentrations en cadmium (II) inférieures à $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$, soit $41 \mu\text{mol}_{\text{Cd}}/\text{mol}_C$, la structure des agrégats n'est pas ou peu modifiée. Pour des concentrations en cadmium (II) de 0,1 et 1 mmol.L^{-1} , soit 4,1 et $41 \text{ mmol}_{\text{Cd}}/\text{mol}_C$, les auteurs notent une augmentation de la taille des agrégats, ce qui est inférieur aux données de Caceci & Moulin (1991) pour le cation divalent.

* Référence 1S102H de l'International Humic Substances Society, Elliot Soil, 58,13 % C (<http://www.ihss.gatech.edu/>)

3.2.3. Surface spécifique

Liu *et al.* (2001) ont aussi effectué des mesures de surface spécifique sur les échantillons lyophilisés contenant du Cd en fonction du temps de contact (Figure 3–6). La diminution de la surface spécifique traduit l'augmentation de la taille des agrégats sous l'influence de la concentration en cadmium. Pour des concentrations inférieures à 10^{-7} mol.L⁻¹, la variation est très faible. En revanche la variation pour une concentration de 10^{-6} mol.L⁻¹ paraît importante au vue des données de Caceci & Moulin (1991) ; ce qui peut être due à la méthode de préparation des échantillons qui implique des opérations de concentration et peut modifier la configuration des acides humiques (filtration, dialyse et lyophilisation).

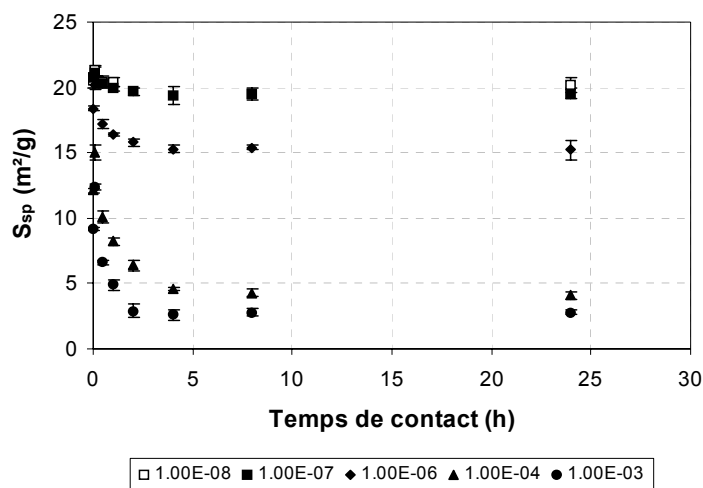


Figure 3-9 : Surface spécifique de complexes lyophilisés d'acide humique en fonction du temps de contact et de la concentration en cadmium (mol.L⁻¹) d'après Liu *et al.* (2001) : pH 5, $I = 0,01$ mol.L⁻¹ NaNO₃.

3.2.4. Force ionique

La variation des propriétés des substances humiques en fonction de la force ionique a été mise en évidence et quantifiées dans le cas des propriétés acido-basiques (Nederlof *et al.*, 1993), dans le cas des actinides trivalents, Am(III) et Cm(III), par Czerwinski *et al.* (1996), ou dans le cas du Pu(IV) par Szabó *et al.* (2010). Ces dernières modélisations posant un certain nombre de problèmes sur lesquelles nous reviendrons dans un paragraphe dédié (cf. § 3.3.3.3 page 67).

Oste *et al.* (2002), en utilisant le modèle NICA-Donnan (cf. § 3.4.2, page 137), dont les fondements théoriques sont exposés dans Nederlof *et al.* (1993), interprètent les variations de concentration en carbone organique dissout d'un sol avec le pH et la concentration en calcium dissout, par l'augmentation du potentiel électrostatique des agrégats humiques.

Ces phénomènes sont probablement à l'origine de la variation de la rétention de cation par les substances humiques en ultrafiltration en fonction du temps (Aster *et al.*, 1996), ou du colmatage de filtre par les substances humiques en présence de calcium (Yoon *et al.*, 1998; Yuan & Zydney, 2000; Aoustin *et al.*, 2001).

3.2.5. Compétition avec les organiques « simples »

Bidoglio *et al.* (1991a) ont suivi l'évolution du signal de fluorescence du complexe humique de Tb(III) en présence d'EDTA et de Ca²⁺. En plus de la mise en évidence de plusieurs types de sites, il

résulte que si l'échange du ligand AH pour l'EDTA est favorisé thermodynamiquement, il est ralenti cinétiquement par la lenteur de la dissociation d'un des modes de fixation du Tb(III) sur les acides humiques. Ce ralentissement est proportionnel à la concentration en Ca et inversement proportionnel à la concentration en Tb(III). Van den Bergh *et al.* (2001) et Burba *et al.* (2004) montrent aussi une inertie à l'échange avec l'EDTA de Fe(III) et Al(III) après vieillissement des solutions. Si l'application des données « thermodynamiques » dans le cas de la compétition Métal-EDTA/AH est possible, elle est plus compliquée dans le cas de la compétition Métal-AH/EDTA.

3.2.6. Synthèse

La complexation d'un cation métallique par les acides humiques peut donc être décrite par la séquence suivante :

- i. Complexation du cation ;*
- ii. Association d'entités autour du cation ;*
- iii. Réarrangement vers des sites de complexation à l'intérieur des agrégats ;*
- iv. Retour progressif vers l'état initial des agrégats humiques.*

Ceci implique des réarrangements de configurations constants qui semblent difficiles à maîtriser a priori.

3.3. Modélisations opérationnelles

Comme nous l'avons vu plus haut, les propriétés de complexation des substances humiques vis-à-vis des cations métalliques sont connues de manière qualitative depuis de nombreuses années (cf. § 3.1, page 46). La nécessité de quantifier ces interactions s'est donc fait jour, mais ne pouvait reposer sur une (des) structure(s) ou stœchiométrie(s) établie(s) des complexes étant donnée la complexité de la structure des substances humiques et les difficultés rencontrées lors des études sur le sujet.

De nombreux auteurs ont donc tenté de décrire les interactions substances humiques-cations métalliques par des relations utilisant une adaptation de la loi d'action de masse en ne faisant pas d'hypothèse formelle sur la charge du (des) complexe(s) formé(s). La variété de fonctions acides carboxyliques, phénoliques ou énoliques rendant très difficile l'interprétation univoque des titrages acido-basiques (cf. Figure 2-16, page 39), il fut difficile d'assigner des constantes thermodynamiques d'acidité formelles et d'obtenir des constantes thermodynamiques prenant en compte l'ionisation de ces fonctions acides. Ceci fût à l'origine de la détermination de “constantes de complexation” entre métaux et substances humiques qui peuvent varier en fonction des conditions physico-chimiques notamment du pH (Figure 3-10) ou de la proportion de métal (Figure 3-11).

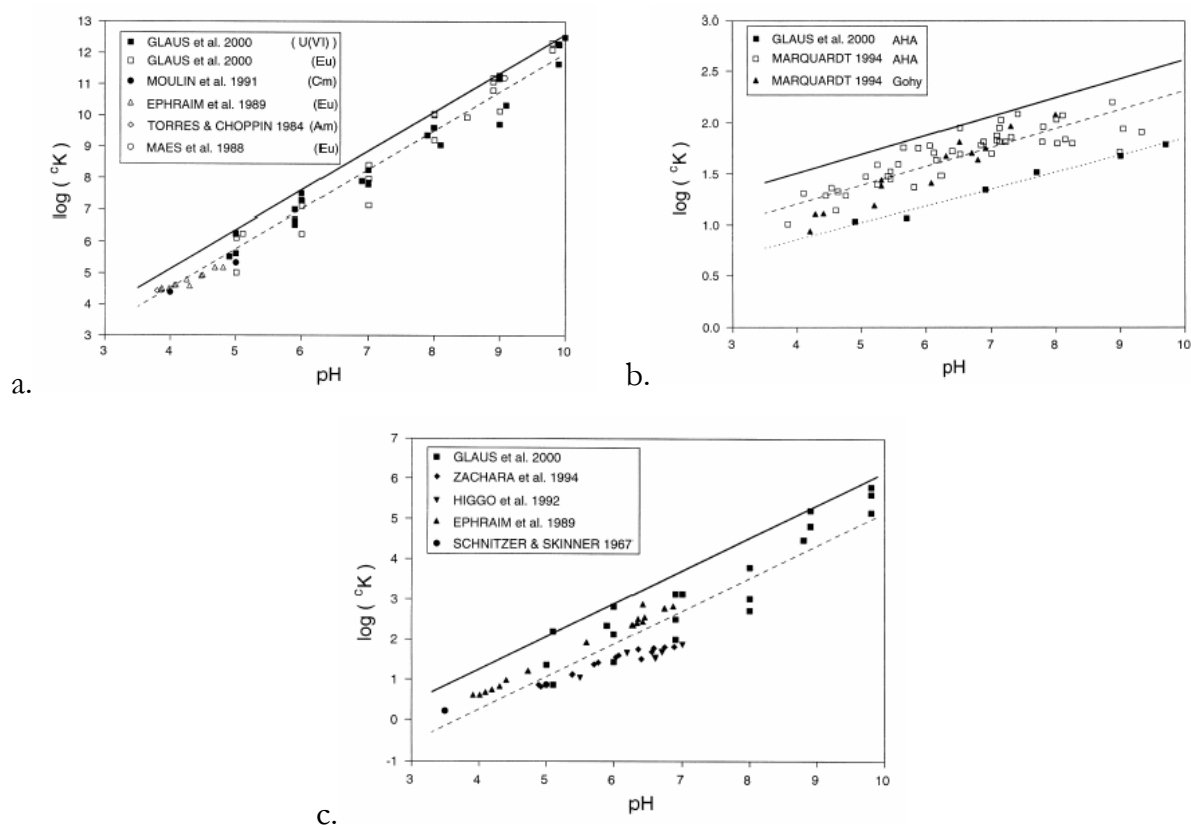


Figure 3-10 : Influence du pH sur la complexation des métaux par les acides humiques d'après Hummel *et al.* (2000) : a. (Eu,Am,Cm)(III) et U(VI) ; b. Np(V) ; c. Co(II).

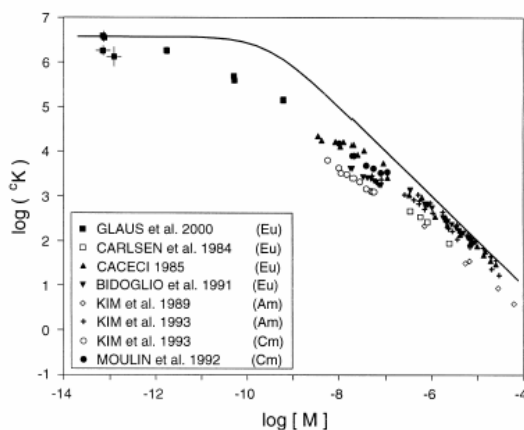


Figure 3-11 : Influence de la concentration sur la constante de complexation apparente d'actinides et de lanthanides trivalents par les acides humiques (Hummel *et al.*, 2000).

On peut constater, à la vue de la Figure 3-10a et de la Figure 3-11, et nous pourrions le vérifier par la suite, qu'il n'existe que peu de différences entre les valeurs de $\log \beta$ ou $\log K$ pour les lanthanides et les actinides. Ceci peut être relié au fait que la fonctionnalité des substances humiques est dominée par des fonctions carboxyliques et phénoliques, donc peu soumis aux phénomènes de « dureté-mollesse » vis-à-vis des lanthanides et actinides.

3.3.1. Modèles discrets

Ce type de modèles a fait l'objet de nombreuses applications, tant dans le cas des éléments de transitions d, que pour Ca(II), Pb(II), Cd(II) ou les éléments de transitions f. Comme nous l'avons vu plus haut, il n'est pas aisé d'atteindre une description microscopique de la complexation des métaux par les substances humiques. Une description essentiellement macroscopique est donc nécessaire pour décrire le phénomène. L'approche la plus généralement utilisée consiste à postuler que l'association entre un métal et les substances humiques se fait *via* un certain nombre de sites disponibles : les fonctions acides des substances humiques. En fait, dans ce type de système, on ne considère plus les substances humiques en tant que ligand, mais le nombre de sites disponibles pour complexer un cation. L'application de ce type de modèle présuppose que les substances humiques sont considérées comme un mélange de ligands indépendants les uns des autres. Le nombre total de sites est déterminé par titrage. Cette approche consiste en l'utilisation d'une constante d'interaction, $^{\text{AH}}\beta$, qui décrit l'équilibre (3-1) :



où les charges sont négligées et AH est un site.

Parfois, l'ionisation du site est décrite par la constante de déprotonation.



D'après la forme des équations, on voit qu'il n'est pas difficile d'intégrer les constantes conditionnelles dans n'importe quelle stratégie, que ce soit par résolution analytique ou par la modification des données d'entrées d'un logiciel. Néanmoins, puisque ce sont des paramètres conditionnels, il faut être bien conscient qu'ils ne sont pas valables en dehors de leur domaine paramétrique de détermination et qu'une application en dehors peut se révéler fausse.

3.3.2. Modèle polyélectrolytique

Ce modèle a été développé aux États-Unis par les équipes du Department of Chemistry, Florida State University de Tallahassee, dirigées par le professeur Gregory R. Choppin, surtout sur un extrait humique issu du Lac Bradford (LBHA).

3.3.2.1. Ionisation des acides humiques

Choppin *et al.* considèrent que $^{\text{AH}}\beta$ est une fonction du degré d'ionisation $^{\text{AH}}\alpha$ des fonctions acides selon le traitement de Henderson-Hasselbach (Lyklema, 1995). Cette approche permet de rendre compte de la variation du pK_a des acides polyélectrolytiques, tels que les substances humiques, en fonction du degré d'ionisation α^{AH} des sites acides.

$$pK_{\text{app}} = p\text{H} - \log \left(\frac{^{\text{AH}}\alpha}{1 - ^{\text{AH}}\alpha} \right) \quad (3-2)$$

Ce traitement appliqué aux données de Torres (1982) (Figure 2-16, page 39), permet de tracer les variations de pK_{app} (Figure 3-12). Dans la pratique, les valeurs de $^{\text{AH}}\alpha$ et de pK_a sont déterminées expérimentalement, en se référant à une courbe de titrage des sites acides. Les pK_a annoncés par les

auteurs utilisant cette approche, sont déterminés à la demi ionisation ($^{\text{AH}}\alpha = 0,5$). Ces postulats posent problème car comme nous l'avons vu plus haut, les courbes de titrages acido-basiques des substances humiques ne permettent pas toujours de mettre en évidence des points d'inflexions ou des fins de titrages sans équivoque. Ainsi, dans les travaux de cette équipe, la valeur de $^{\text{AH}}\alpha = 1$ pour le LBHA est affectée à la valeur du second maximum de la dérivée première ($3,86 \text{ mmol OH}^-\cdot\text{g}^{-1}$). Toutes les autres valeurs de $^{\text{AH}}\alpha$ pour des $p\text{H}$ inférieurs sont calculées à partir de cette valeur.

Il nous faut noter que de nombreux travaux ont été effectués à des valeurs de $p\text{H}$ inférieures à 6, c'est-à-dire avec des degrés d'ionisation des substances humiques moins importants, donc un nombre de sites disponibles moins importants.

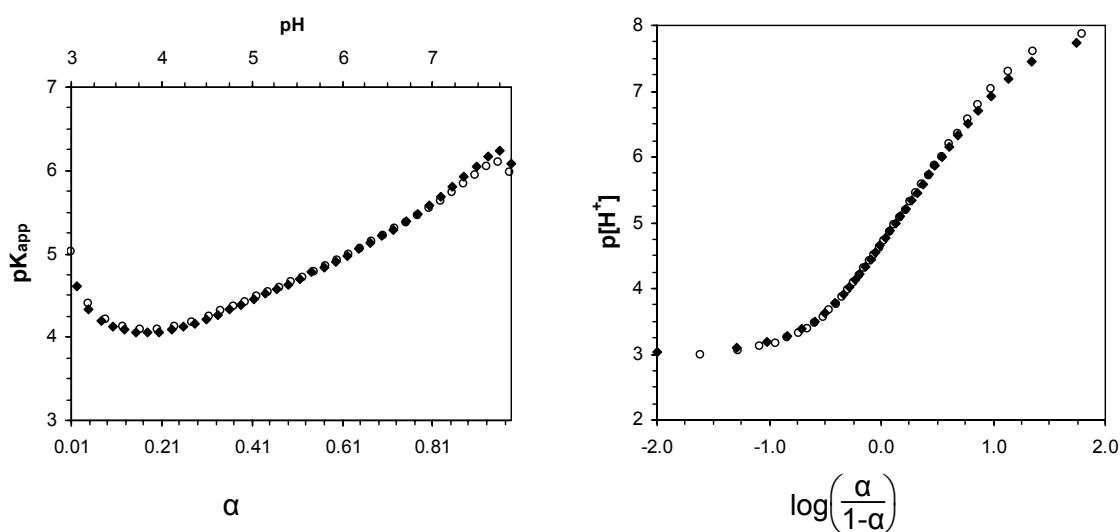
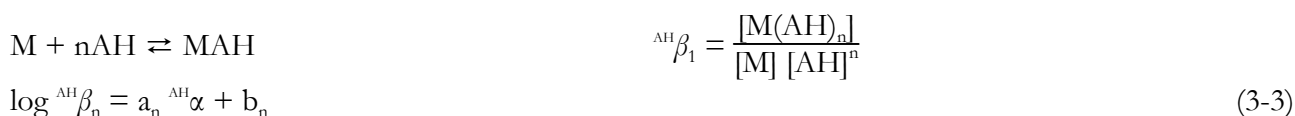


Figure 3-12 : Variation du pK apparent d'un acide humique du Lac Bradford en fonction du degré d'ionisation d'après Torres (1982), les données originelles sont reportées sur la Figure 2-16.

3.3.2.2. Complexation des métaux

Les auteurs considèrent la formation de deux complexes successifs selon les réactions suivantes représentées par deux constantes d'interaction et leurs variations en fonctions de $^{\text{AH}}\alpha$.



La première constante $^{\text{AH}}\beta_1$, associée à une dépendance du premier ordre en groupement acide, est une mesure de l'interaction entre le cation et un groupement acide carboxylique "simple". La deuxième constante $^{\text{AH}}\beta_2$, associée à une dépendance du deuxième ordre, décrit l'association à deux sites acides dans la même « molécule » (groupement salicylate...). Les auteurs utilisant ce modèle définissent une capacité complexante $\mathcal{W}$ en équivalent de fonctions acides carboxyliques contenus dans l'acide humique par gramme d'acides humiques (eq $\text{COOH}\cdot\text{g}^{-1}$), considérant que pour des $p\text{H}$ inférieurs à 9, les fonctions ionisées sont en majorité des fonctions COOH . Ce postulat n'est pas forcément justifié au vu des valeurs de pK de certains phénols substitués (cf. Tableau 2-5, page 40).

Il n'existe pas de logiciel dédié à ce modèle. Les calculs qui seront fait dans ce document ont été réalisés par résolution analytique à l'aide d'un tableur.

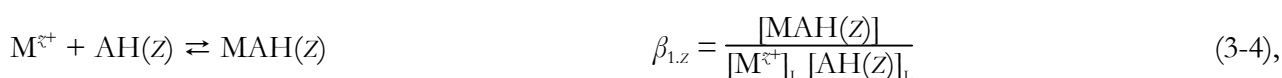
3.3.3. Modèle de neutralisation de charge

Ce type de modélisation a été utilisé depuis le début des années 90 à l'Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, au Forschungszentrum Karlsruhe (INE-FZK). Les premiers développements ont été publiés sur les interactions NpO_2^+-AH par Kim & Sekine (1991). Des travaux sur UO_2^{2+} , en laboratoire et en conditions naturelles, sur Am^{3+} et Cm^{3+} ont validé l'utilisation de ce type de modèle pour la description des interactions métal-AH. La formulation pour tout type de cation est faite par Kim & Czerwinski (1996). L'application sur les actinides tétravalents a été menée au CEA en études propres (Reiller, 2005), ou en collaboration (Szabó *et al.*, 2006; Reiller *et al.*, 2008; Szabó *et al.*, 2010).

Les constantes déterminées sont issues d'expériences en spectrophotométrie, en spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle, en ultrafiltration en utilisant des montages MPS Millipore® avec des membranes en polysulfone de seuil de coupure 0,5, 1 ou 2 kDa (Membrane Millipore® YC05, YM1 et YM2), par résine échangeuse, compétition avec SiO_2 , ou encore sur acides humiques gréffés sur SiO_2 . La vérification de la sélectivité de l'ultrafiltration vis-à-vis de la rétention des acides humiques est faite en spectrophotométrie UV-Visible à 254 ou 300 nm et semble satisfaisante (> 98 %). Ceci n'est en fait qu'une évaluation puisque la séparation des chromophores des acides humiques par la filtration induit des phénomènes de chromisme, phénomènes optiques liés à l'empilement des chromophores dans un agrégat ou un polymère (Conte & Piccolo, 1999; Vekshin, 1999). Il n'est en revanche pas toujours fait mention dans les articles ni des conditions de pH ou de force ionique de ces vérifications, ni d'un rinçage préalable des filtres afin d'éliminer la couche protectrice de glycérine des membranes, ni d'une vérification en fonction du pH ou de la force ionique des propriétés de rétention des acides humiques par ces membranes comme cela a pu être fait dans (Reiller & Moulin, 2003). L'influence des acides humiques sur le passage du métal au travers (des pores) des membranes est pris en compte dans Kim *et al.* (1993). Ces phénomènes ne doivent pas intervenir au premier ordre puisque les constantes déterminées en ultrafiltration sont en accord avec celles déterminées par les méthodes optiques (Kim *et al.*, 1993; Czerwinski *et al.*, 1996; Seibert *et al.*, 2001), ou après séparation (Reiller *et al.*, 2008; Szabó *et al.*, 2010).

3.3.3.1. Exposé du modèle

L'équilibre de complexation entre un cation $\text{M}^{\text{c}+}$ et les sites disponibles de la matière organique, suppose la consommation maximale de z sites afin de compenser la charge apportée par le cation complexé. L'équilibre s'écrit alors :



où $[\text{AH}(\text{z})]_{\text{l}}$ est la concentration en sites humiques libres en solution, $[\text{MAH}(\text{z})]$ la concentration en complexe humique du cation M, et $[\text{M}^{\text{c}+}]_{\text{l}}$ la concentration en espèces $\text{M}^{\text{c}+}$ libre en solution.

La concentration en sites humiques libres en solution suite à la réaction de complexation $[\text{AH}(\text{z})]_{\text{l}}$ est difficile à apprécier. En revanche, la concentration totale en sites peut être estimée à partir de la

capacité d'échange de protons (CEP eq[mol].g_{AH}⁻¹), accessible par titrage. Dans le formalisme de ce modèle, les sites humiques participant à la réaction de complexation compensent exactement la charge apportée par M^{z+}. La concentration totale en sites humiques [AH(Z)]_T, est définie comme suit :

$$[AH(Z)]_T \text{ (mol}_{\text{site}}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{C_{\text{AH}} \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1}) \times \text{CEP (mol}_{\text{site}}\cdot\text{g}^{-1})}{z} \quad (3-5),$$

où C_{AH} est la concentration totale en acides humiques (g.L⁻¹). [AH(Z)]_T peut être vu comme la concentration maximale en métal de charge z qui peut être neutralisée par la quantité d'acide humique introduit.

Dans les faits, comme nous l'avons déjà noté plus haut, cette concentration maximale n'est jamais atteinte. Comme dans le cas de modèles plus "simplistes", l'hypothèse d'une capacité maximale d'échange, notée ici « loading capacity » (LC), pour le cation M^{z+} est utilisée. Le facteur LC(Z) est défini comme la fraction de sites humiques disponibles qui peut être effectivement engagée dans la complexation :

$$\text{LC}(Z) = \frac{[MAH(Z)]}{[AH(Z)]_T} = \frac{z [M^{z+}]^*}{\text{CEP} \times (\text{AH})}$$

où [MAH(Z)] = z [M^{z+}]*, représente la concentration maximale en cation M^{z+} qui puisse être engagé dans la réaction de complexation pour un acide humique donné.

Ce facteur varie avec le pH, la force ionique, la charge z du cation et l'origine des substances humiques. Il est donc caractéristique de la réaction considérée et est susceptible de varier d'un métal à l'autre pour un même extrait (AH ou AF) et d'un extrait à l'autre pour un même métal (Kim *et al.*, 1991b). Dans cette hypothèse, contrairement à l'exposé du § 3.3.1, β_{1,z} est constant tant que l'hypothèse est vérifiée ; le nombre total de site ne varie pas non plus. En revanche, le paramètre LC(Z) permet d'ajuster pour chaque valeur de pH le nombre de sites effectivement disponibles pour la complexation du métal. Ceci permet de moduler les remarques de Tipping (2002) sur ce modèle. Nous devons noter ici que la variation de LC(Z) n'inclut qu'une partie de la variabilité de propriétés des différents substrats. Notamment, la variation en fonction de la concentration en cation, relevée par Hummel *et al.* (2000), n'a été prise en compte que pour Np(V) par une équipe de l'université de Munich (Marquardt *et al.*, 1996). Ce facteur peut se révéler primordial lors d'étude de sensibilité.

Notons aussi que la coordinence maximale des actinides vis-à-vis des substances humiques dans ce modèle est définie en fonction de la charge et non pas en fonction de leur coordinence maximale intrinsèque en première sphère de coordination. Citons à titre d'exemple les coordinences 9 maximales de l'américium (III) (David, 1986) ou de l'uranium (IV) (Charpin *et al.*, 1985).

Le facteur LC(Z) est aussi mis en évidence en portant [MAH(Z)]/[AH(Z)]_T en fonction de C_M/[AH(Z)]_T.

$$\frac{[MAH(Z)]}{[AH(Z)]_T} = \frac{C_M}{[AH(Z)]_T} - \frac{[M^{z+}]_L}{[AH(Z)]_T}$$

$$\frac{[\text{MAH}(z)]}{[\text{AH}(z)]_T} = \frac{1}{2} \left[\left(A \frac{C_M}{[\text{AH}(z)]_T} + \text{LC}(z) \right) - \sqrt{\left(A \frac{C_M}{[\text{AH}(z)]_T} + \text{LC}(z) \right)^2 - 4 \text{LC}(z) \frac{C_M}{[\text{AH}(z)]_T}} \right] \quad (3-6)$$

avec $A = 1 + \frac{1}{\beta_{1,z} C_M}$

Une fois le paramètre $\text{LC}(z)$ fixé, $[\text{AH}(z)]_L$ peut être exprimée comme :

$$[\text{AH}(z)]_L = \text{LC}(z) [\text{AH}(z)]_T - [\text{MHA}(z)]$$

$$\frac{[\text{AH}(z)]_L}{[\text{AH}(z)]_T} = \text{LC}(z) - \frac{[\text{MHA}(z)]}{[\text{AH}(z)]_T}$$

La constante $\beta_{1,z}$ devient :

$$\beta_{1,z} = \frac{[\text{MAH}(z)]}{[\text{M}^{\text{z}+}]_L \left(\text{LC}(z) [\text{AH}(z)]_T - [\text{MAH}(z)] \right)} \quad (3-7).$$

Les déterminations de $[\text{MAH}(z)]$ et de $[\text{M}^{\text{z}+}]_L$ s'effectuent par mesure, $[\text{AH}(z)]_T$ est une donnée d'entrée du système. Il devient alors possible d'estimer $\text{LC}(z)$ et $\beta_{1,z}$ par le changement de variable

$$F = \frac{[\text{M}^{\text{z}+}]_L [\text{AH}(z)]_T}{[\text{MAH}(z)]} \quad (3-8),$$

et en portant la concentration en cation libre en fonction de F en combinant les équations (3-7) et (3-8) :

$$[\text{M}^{\text{z}+}]_L = \text{LC}(z) \times F - \frac{1}{\beta_{1,z}} \quad (3-9),$$

où l'ordonnée à l'origine doit nécessairement être négative.

Une autre expression est possible directement à partir de l'équation (3-4) :

$$\log \frac{[\text{M}[\text{AH}(z)]]}{[\text{M}^{\text{z}+}]_L} = \log \beta_{1,z} + \log [\text{AH}(z)]_L$$

qui doit donner une pente unitaire.

On peut remarquer que seule l'équation 3-9 permet d'avoir accès au paramètre $\text{LC}(z)$, et que $\text{LC}(z)$ peut ne pas pouvoir être déterminé si la concentration en métal est faible par rapport à la concentration totale en sites disponibles. Par la même, on voit qu'il est difficile de remonter à une valeur de $\log \beta_{1,z}$ fiable.

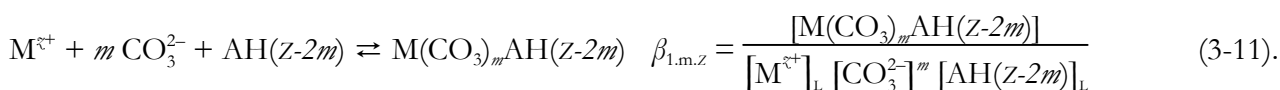
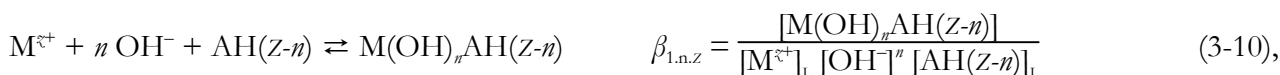
De même, la régression linéaire étant plus précise pour les valeurs de x les plus proches de la moyenne des x , les changements de pentes pour des concentrations aux extrema sont difficiles à mettre en évidence. C'est notamment le cas lorsque une large gamme de concentration en métal est étudiée ; la variation de la $\log \beta_{1,z}$ est source de différences d'interprétation entre les auteurs (Moulin et al., 1992; Kim et al., 1993; Marquardt et al., 1996; Marquardt & Kim, 1998; Seibert et al., 2001), sur lesquels nous reviendrons dans la suite de ce document.

3.3.3.2. Possibilité de complexes mixtes

Les équipes de l'INE-FZK ont aussi proposé la formation de complexes mixtes hydroxo ou carbonato, tels que $\text{UO}_2\text{OHAH}(I)$ (Zeh et al., 1997), $\text{AmOHAH}(II)$, $\text{CmOHAH}(II)$, $\text{Am}(\text{OH})_2\text{AH}(I)$, $\text{Cm}(\text{OH})_2\text{AH}(I)$ et $\text{CmCO}_3\text{AH}(I)$ (Panak et al., 1996; Morgenstern et al., 2000), afin de pouvoir représenter le fait que la complexation humique de ces cations soit plus importante que prévue par

l'application des constantes des équilibres « simples » lorsque le pH augmente. Il nous faut noter que ces complexes sont assignés *a priori* à partir de modifications des spectres de fluorescence, d'absorption UV-Visible ou de résultats expérimentaux d'ultrafiltration, et ne sont pas formellement identifiés. L'augmentation en suivant une pente correspondant à n moles de OH⁻ est néanmoins une indication positive.

Les réactions cumulatives sont alors écrites :



En fait, ces espèces représentent la complexation des acides humiques avec les fonctions de charges positives majoritaires en solution : dans le cas des lanthanides et actinides (III), les espèces MOH²⁺, M(OH)₂⁺ et MCO₃⁺, et dans le cas de l'uranium (VI), l'espèce UO₂OH⁺. Le cas du complexe Eu(CO₃)₂AH proposé par Dierckx *et al.* (1994) est plus étonnant, puisqu'il correspond à l'équilibre avec Eu(CO₃)₂⁻, où un complexe négatif approcherait la structure négative des substances humiques. Si Glaus *et al.* (1995) suspectent la formation d'un complexe faible EuCO₃AH, ils ne mettent pas de complexe Eu(CO₃)₂AH en évidence. Ce type d'interaction est défavorable comme dans le cas de la diminution de la cinétique de réaction de l'iode I₂(aq) sur les substances humiques en présence de Γ, suite à la formation du complexe I₃⁻ (Warner *et al.*, 2000; Reiller & Moulin, 2003).

*Notons aussi que le paramètre LC(Z) n'est pas accessible dans ce cas puisque les déterminations se font en fonction de log₁₀[OH⁻] ou de log₁₀[CO₃²⁻]. Les auteurs le considèrent soit comme égal à 1, étant donné les valeurs de pH où ces complexes interviennent pour les actinides (III), soit utilisent un artifice de calcul afin de diminuer la valeur apparente de AH(II) dans le cas de l'uranium (VI). Une autre possibilité consiste à utiliser soit les valeurs de LC(II) pour AnOHAH(II), ou de LC(I) issues de Marquardt & Kim (1998) sur NpO₂⁺. Cette analogie semble justifiée dans le cas du Pu(IV) lorsque Pu(OH)₃⁺ est l'espèce majoritaire en solution (Szabó *et al.*, 2010).*

3.3.3.3. Influence de la force ionique

Czerwinski *et al.* (1996) ont pu étudier l'influence de la force ionique à pH 6, sur les constantes de formation et calculer les paramètres selon la théorie de l'interaction spécifique (SIT) (Grenthe *et al.*, 1992) :

$$\log \beta(I_m) = \log \beta(0) + \Delta z^2 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B \sqrt{I_m}} - \Delta \epsilon I_m$$

où log β(I_m) est la constante à la force ionique I_m (en mol.kg⁻¹ de solvant), Δz² la différence du carré des charges des produits et des réactifs et Δε la différence des coefficients spécifiques au milieu ionique.

Puisque le facteur Δz² et I_m sont connus en chaque point, l'expression ci-dessus s'utilise comme suit :

$$\log \beta(I_m) - \Delta z^2 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B \sqrt{I_m}} = \log \beta(0) - \Delta \epsilon I_m \quad (3-12),$$

ce qui permet d'obtenir, par une régression linéaire, les paramètres log β(0) et Δε.

Les valeurs déterminées par les auteurs sont reportées sur la Figure 3-13. On constate une augmentation de la constante lorsque la force ionique diminue, ce qui peut être relié à l'augmentation du potentiel négatif de surface des agrégats humiques (Benedetti *et al.*, 1995) qui attire plus les cations. Contrairement à l'usage le plus répandu de la SIT, le paramètre Δz^2 n'est pas connu dans ce cas et les auteurs ont dû faire une régression non linéaire par la méthode des moindres carrés. Les auteurs obtiennent $\log \beta(0) = 6,52 \pm 0,05$, $\Delta z^2 = 2,19 \pm 0,41$ et $\Delta \varepsilon = 0,051 \pm 0,018$. Notre estimation à partir des données disponibles reportées sur la Figure 3-13 est rigoureusement identique.*

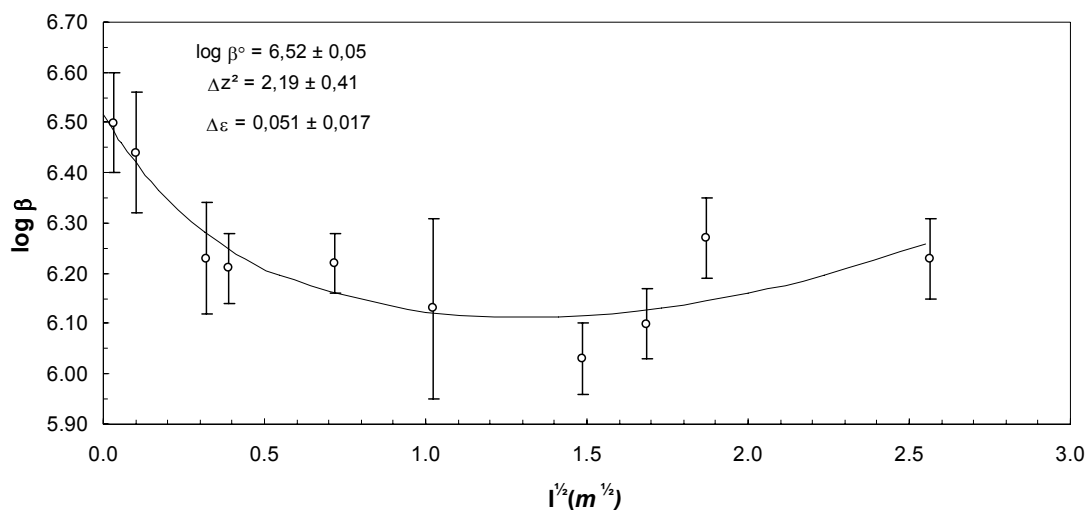
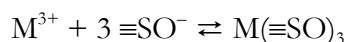


Figure 3-13 : Variation de la constante de formation des complexes (Am,Cm)AH(III) en fonction de la force ionique d'après Czerwinski *et al.* (1996).

Il est permis de s'interroger sur la signification de ces paramètres, notamment sur la valeur de Δz^2 puisque la seule charge dont nous disposons est celle du cation, soit +3. Il nous est impossible de remonter aux valeurs des autres charges puisque nous avons une seule équation à deux inconnues. Le modèle de neutralisation de charge suppose que la charge du cation est exactement compensée par trois sites complexants « activés », donc ionisés, dans l'agrégat humique. Ce qui peut se formaliser par la réaction,



ce qui donnerait dans ce cas une valeur de $\Delta z^2 = -12$, et l'expression (3-24) devient :

$$\log \beta(I_m) - 12 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B \sqrt{I_m}} = \log \beta(0) + \Delta \varepsilon I_m \quad (3-13).$$

Portée sur la Figure 3-14, en fonction de la force ionique molale, l'expression (3-13) n'est clairement pas une droite affine comme c'est le cas pour des complexants simples inorganiques ou organiques (Grenthe *et al.*, 1992; Anderegg & Kholeif, 1994, 1995; Silva *et al.*, 1995; Lemire *et al.*, 2001; Guillaumont *et al.*, 2003; Hummel *et al.*, 2005). Ceci peut être clairement lié aux modifications de structure des agrégats d'acide humique en fonction de la force ionique.

* Incertitudes estimées par les macros fournies avec : de Levie R. 'How to use Excel in Analytical Chemistry and in general scientific data analysis', Cambridge University Press, 2001.

De même, la valeur de $\Delta\varepsilon$ est difficilement utilisable puisque nous ne connaissons ni la valeur de $\varepsilon_{AH(III)}$ ni celle de $\varepsilon_{MAH(III)}$. Les paramètres définis par Czerwinski *et al.* (1996) sont donc des coefficients opérationnels qui recouvrent une réalité plus complexe.

Dans le même temps, les valeurs du paramètre $LC(III)$ décroissent linéairement en fonction de la racine carrée de la force ionique (Figure 3-15). Czerwinski *et al.* (1996) proposent l'expression suivante.

$$LC(III) = - (0,126 \pm 0,012) \sqrt{I_m} + (0,683 \pm 0,014)$$

Afin de déterminer l'incertitude sur $LC(III)$ il est plus judicieux de porter à partir des points expérimentaux disponibles l'expression de $\sqrt{I_m} = f(LC(III))$

$$\sqrt{I_m} = - (7,54 \pm 0,73) LC(III) + (5,19 \pm 0,43)$$

Le nombre de fonctions disponibles pour la complexation des métaux diminue lorsque la force ionique croît, ce que les auteurs relient à la compétition avec le cation du sel de fond (Na^+).

L'évolution sur les constantes en fonction de la force ionique est aussi observée par Sonke & Salters (2006) sur la série des lanthanides, et quantifiée par Szabó *et al.* (2010) sur le Pu(IV). La dépendance pour U(VI) peut aussi être montrée (Glaus *et al.*, 1997, 2000).

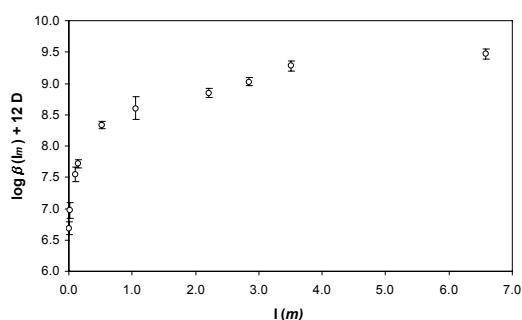


Figure 3-14 : Représentation graphique de l'équation (3-13).

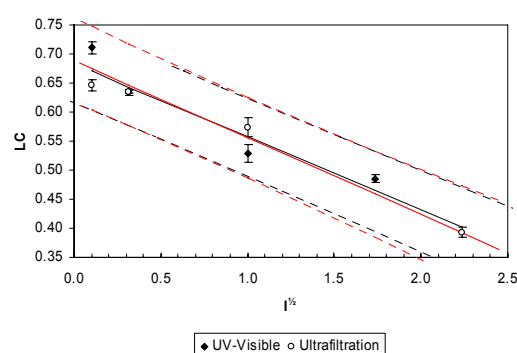


Figure 3-15 : Variation du paramètre LC en fonction de la force ionique d'après Czerwinski *et al.* (1996) – $LC(III) = f(I_m^{-1/2})$, traits noirs – et d'après notre estimation – $I_m^{-1/2} = f(LC(III))$, traits rouge –.

3.3.3.4. Traitement du calcul

Comme dans les cas précédents, il n'existe pas de logiciel dédié. La résolution des calculs est faite ici de manière analytique. Néanmoins, la modification des données d'entrée d'un logiciel peut être faite en imposant la valeur de la concentration en site humique totale, $LC(z) \times c_{AH}/z$ à chaque condition de pH . C'est notamment ce qui a été fait pour les calculs dans des eaux naturelles par Reiller *et al.* (2008). Des estimations de $\log \beta_{1.n.z}$ et $LC(z)$ pour différents actinides ont été proposées (Reiller, 2005; Reiller *et al.*, 2008), mais aucune base de données structurée n'existe au jour d'aujourd'hui.

3.3.3.5. Analyse critique

Nous devons remarquer que la modification des constantes apparentes en fonction de la concentration en cation, étudiée dans le cas de Am/Cm(III) (Czerwinski *et al.*, 1996) entre 10^{-6} et 10^{-8} mol.L⁻¹ n'est pas encore vraiment résolue. On peut notamment souligner le désaccord entre les données obtenues pour des conditions comparables pour le Cm(III). Cet effet a aussi été observé dans le cas du neptunium (V) (Marquardt *et al.*, 1996). L'extrapolation de ces données doit donc être faite avec prudence pour des concentrations en métal très faibles ($<10^{-9}$ mol.L⁻¹) où des différences notables peuvent être mise en évidence en fonction des auteurs (Kim *et al.*, 1991b; Maes *et al.*, 1991; Moulin *et al.*, 1991; Moulin *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 1993; Glaus *et al.*, 2000; Hummel *et al.*, 2000). Nous reviendrons sur ces problèmes dans la suite de ce document.

Nous devons aussi souligner que ce formalisme ne peut s'appliquer que lorsque le métal est à l'état de trace par rapport à la concentration en sites humiques disponibles. En effet, aucune réaction de bilan des sites AH(z) n'est posée. Ceci est d'autant plus flagrant dans le cas de la prise en compte de complexes mixtes ou dans le cas de la compétition entre des éléments de charges différentes. Néanmoins, afin de déterminer la valeur de LC(z), la concentration en métal ne doit pas être trop faible car sinon, l'effet de charge (Loading) n'intervient pas.

Dans le formalisme tel qu'il est exposé par Kim & Czerwinski (1996), chaque ion M^{z+} se complexe avec un site AH(z). Dans les faits, ceci revient à ce que les sites AH(z) soient indépendants les uns des autres. Ceci revient à dire que formellement la concentration en site est supérieure à CEP × (AH), puisque :

$$C_{\text{site}} = \sum_z \text{AH}(z) = \sum_z \frac{\text{CEP} \times C_{\text{AH}}}{z}$$

Dans le cas d'un actinide (III) formant les espèces AnAH(III), AnOHAH(II) et An(OH)₂AH(I), il vient :

$$C_{\text{site}} = \left(\frac{\text{CEP} \times C_{\text{AH}}}{3} + \frac{\text{CEP} \times C_{\text{AH}}}{2} + \frac{\text{CEP} \times C_{\text{AH}}}{1} \right) = \frac{11}{6} \text{ CEP} \times C_{\text{AH}}$$

Le manque de réaction de bilan des sites constitue à nos yeux une inconsistance du modèle qui le limite à la prise en compte des cas où le métal est à l'état de trace et sans compétition avec un élément de charge différente ou un complexe du même métal. En toute rigueur, il manque donc dans ce formalisme la prise en compte d'une équation de bilan des sites humiques :

$$\text{CEP} \times C_{\text{AH}} = \sum_z [\text{AH}(z)]$$

3.3.4. Applications

Dans le cadre de ce document nous ne développerons en profondeur que le cas des actinides et lanthanides. Néanmoins une littérature riche existe sur les multiples applications aux éléments de transitions d, aux alcalino-terreux et aux autres métaux – Zn, Cd, Pb, Al –. Certains de ces éléments seront abordés en fonction des études qui nous semblent pertinentes, mais ne feront pas l'objet de

développement particulier. Le lecteur pourra utilement se reporter aux articles et ouvrages de références (Tipping, 2002; Milne *et al.*, 2003).

3.3.4.1. Lanthanides & Actinides (III)

Takahashi *et al.* (1997) ont pu, après irradiation cyclotronique d'une cible (Ag, Au), étudier le comportement de nombreux éléments trivalents.* Ces éléments à l'état de trace ont des comportements comparables, sauf Fe, Ga et Sc. Les données des auteurs confirment celles de Moulin *et al.* (1992) pour le Cm³⁺ à l'état de trace à pH = 5, soit $\log \beta_{\text{AH}} \approx 9-10$.† Caceci (1985) et Bidoglio *et al.* (1991b) constataient aussi une augmentation de la valeur de $\log^{\text{AH}} \beta$ lorsque la concentration en métal décroît. Pour des concentrations en métal plus importantes, Plancque (2001) annonce des constantes de complexation de l'euporium (III) compatibles avec celles déterminées par d'autres équipes pour Eu³⁺, Am³⁺ et Cm³⁺ (Caceci, 1985; Bidoglio *et al.*, 1991b; Kim *et al.*, 1991b; Kim *et al.*, 1991c; Moulin *et al.*, 1991; Nordén *et al.*, 1997). Ces valeurs sont confirmées par Dierckx *et al.* (1994) lors d'une étude en fonction de la concentration en ligand formant des complexes mixtes (OH⁻, CO₃²⁻...).

A titre d'exemple les données de Moulin *et al.* (1987), Bidoglio *et al.* (1991b) et Moulin *et al.* (1992) ont été numérisées afin d'être traitées par d'autres modèles et réajustées (Figure 3-16). Il est à noter que souvent les auteurs fixent la valeur de la capacité de complexation par le point d'équivalence des courbes. Ceci permet de minimiser le nombre de paramètres ajustables, mais cette détermination est faite soit graphiquement, soit après régression des parties linéaires (voir Figure 3-16b), avec les incertitudes associées. Les réajustements des figures, en ne fixant aucun paramètre *a priori*, donnent des résultats en accord avec les données publiées.

* Cr, Y, Eu, Tm, Yb, Lu, Ce, Ga, Fe, Sc

† Tm, Cr, Ce, Eu, Y

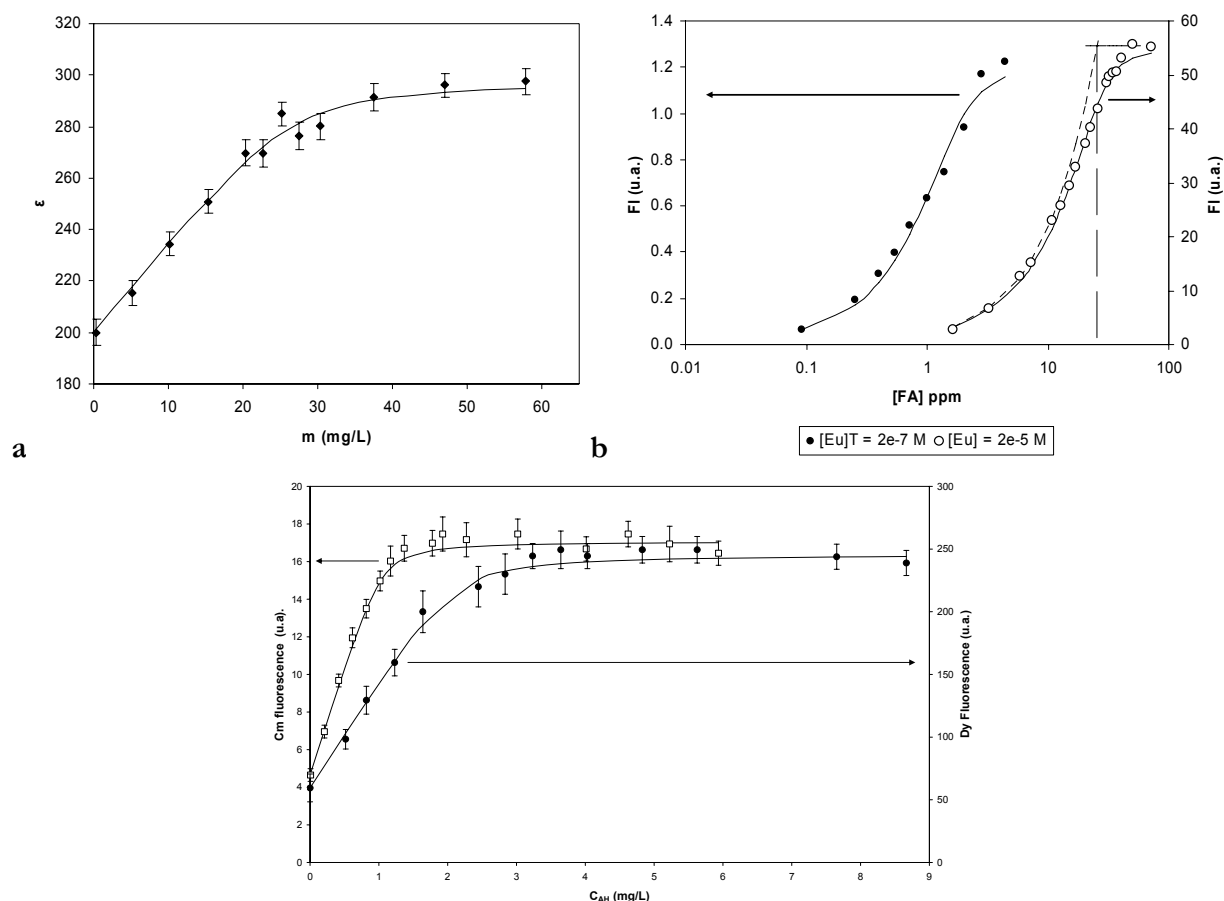


Figure 3-16 : Données de complexation des An/Ln(III) de Moulin *et al.* (1987) sur Am(III) en absorbance à pH 4,65 (a), Bidoglio *et al.* (1991b) Eu(III) en fluorescence à pH 5,5, (b), et Moulin *et al.* (1992) sur Dy/Cm(III) à pH 5/5,2 (c).

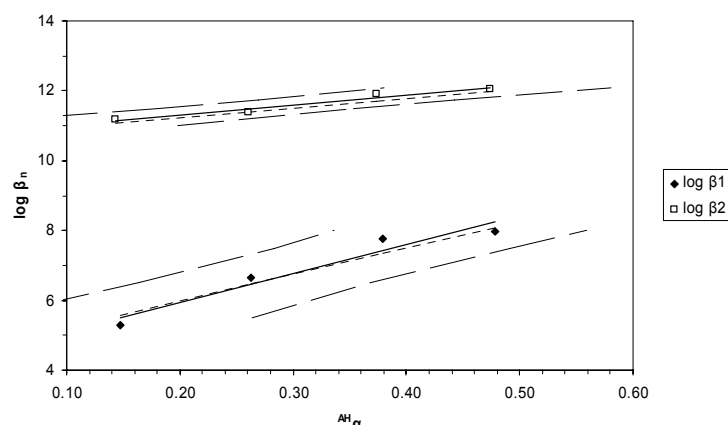
Yamamoto *et al.* (2005) proposent une évolution des constantes d'interaction de la série des lanthanides avec l'acide fulvique de Suwannee River. Comme aucune donnée expérimentale n'est disponible, il est difficile de juger de la pertinence de l'étude. La valeur de $\log^{AH}\beta(Eu^{3+}) \approx 6,5$ à pH 4,7 semble en accord raisonnable avec les autres données de la littérature. Dong *et al.* (2002), quant à eux, comparent des données Eu(III) et Am(III) obtenues à des concentrations différentes, soit 10^{-6} et 10^{-10} mol.L⁻¹ respectivement. Comme nous le verrons par la suite, et comme les auteurs le confirment, ces valeurs de $\log^{AH}\beta$ ne sont pas directement comparables.

a) Modèle polyélectrolytique

L'application au modèle polyélectrolytique sur les interactions de Am^{3+} et Eu^{3+} a été menée sur des substances humiques naturelles lacustres (Bertha & Choppin, 1978; Lac Bradford, USA, Torres, 1982; Torres & Choppin, 1984) et un acide humique du Nevada Test Site (puits J-13, Minai *et al.*, 1992). Les données obtenues par les auteurs sont reportées dans le Tableau 3-1. Bertha & Choppin (1978) n'ont proposé des données qu'à pH 4,5 en milieu acétate et ont corrigé leurs constantes de la complexation par le tampon. Les relations que l'on peut recalculer après numérisation des données de Minai *et al.* (1992) sont assez proches. Les incertitudes (2σ) sur les valeurs de $\log^{AH}\beta_n$ sont de l'ordre de 1 et 0,2.

Tableau 3-1 : Constantes d'interaction entre l'américium et les acides humiques dans le cadre d'un modèle polyélectrolytique.

Origine	$\log {}^{\text{AH}}\beta_1$	$\log {}^{\text{AH}}\beta_2$
Eu LBFA pH 4,5 (acétate) Bertha & Choppin (1978) 5,41 mmol.g ⁻¹ 0,09 NaCl + 0,01 AcONa	6,5 ± 0,6	10,5 ± 0,1
Eu LBHA pH 4,5 (acétate) Bertha & Choppin (1978) 4,16 mmol.g ⁻¹ 0,09 NaCl + 0,01 AcONa	7,4 ± 0,1	10,3 ± 0,1
Am LBHA pH 4,5 (acétate) Bertha & Choppin (1978) 4,16 mmol.g ⁻¹ 0,09 NaCl + 0,01 AcONa	6,8 ± 0,3	10,6 ± 0,04
Am LBHA Torres & Choppin (1984) 3,86 mmol.g ⁻¹	(10,58 ± 2,36) ^{AH} α + (3,84 ± 1,23)	(5,32 ± 1,15) ^{AH} α + (10,42 ± 0,59)
Am Nevada Test Site Minai <i>et al.</i> (1992) 4,6 mmol.g ⁻¹	(7,57 ± 1,43) ^{AH} α + (4,47 ± 0,49)	(2,68 ± 0,54) ^{AH} α + (10,70 ± 0,18)
Eu Lac Bradford Torres & Choppin (1984) 3,86 mmol.g ⁻¹	(8,86 ± 1,72) ^{AH} α + (4,39 ± 0,92)	(3,55 ± 1,06) ^{AH} α + (11,06 ± 0,49)

**Figure 3-17 : Données de complexation de Am(III) par l'acide humique du puits J-13 du Nevada Test Site d'après Minai *et al.* (1992) ; expression originelle de $\log {}^{\text{AH}}\beta_n$ (---), estimation après numérisation (—) et incertitudes sur les régressions (---).**

Une étude de quantification sur Pu^{3+} est publiée par Mahajan *et al.* (1989) en extraction liquide-liquide à pH 2,9 et 5,01 sur un acide humique commercial dont l'origine ne nous est pas connue. Cet extrait est « reprécipité » par traitements consécutifs à HCl (pH 1-2) et NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Les constantes sont calculées en référence à un titrage de cet acide humique (6,2 mmol.g⁻¹) par l'application du traitement de Henderson-Hasselbach, comme pour les études Am/Eu de Torres & Choppin (1984) et Minai *et al.* (1992). Les constantes sont calculées à partir des coefficients de partage liquide-liquide, d'une forme dérivée du traitement de Schubert (1948),

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{K_d^\circ} + \sum_n \frac{{}^{\text{AH}}\beta_n [L]^n}{K_d^\circ}$$

sans déterminer le coefficient de partage de Pu sans acide humique, K_d° , ce qui induit des difficultés d'interprétation de ces données. En effet, les valeurs de K_d° pour l'acide humique ($K_d^\circ = 2,54 \pm 0,32$ à pH 2,9, et $K_d^\circ = 1,83 \pm 0,60$ à pH 5,01), ordonnées à l'origine de l'expression précédente, sont différentes des données des mêmes auteurs (Rao *et al.*, 1987) pour le système Am(III)-acide tartrique (ou des valeurs négatives peuvent être obtenues à pH 4 et 8) ou acide acétique ($K_d^\circ = 8,0 \pm 3,5$ à pH 4 et $K_d^\circ = 18,5 \pm 2,0$ à pH 8).

La réinterprétation des données de l'article montre des petites erreurs de traitement entre la concentration massique et les valeurs de concentrations en sites et une valeur de K_d probablement dues à des problèmes d'arrondis. Les valeurs de constantes annoncées, et recalculées, sont étonnamment faibles en comparaison des valeurs de Am,Cm(III) ou Dy,Eu(III) (voir plus loin). En effet, les auteurs annoncent $\log {}^{\text{AH}}\beta_1 = 2,8$ à pH 2,9 et $\log \beta = 3,11$ à pH 5,01 ; nous pouvons recalculer $\log {}^{\text{AH}}\beta_1 = 2,85 \pm 0,08$ à pH 2,9 et $\log {}^{\text{AH}}\beta_1 = 3,98 \pm 0,16$ à pH 5,01. Il est donc permis de s'interroger sur ces données qui mériteraient une vérification.

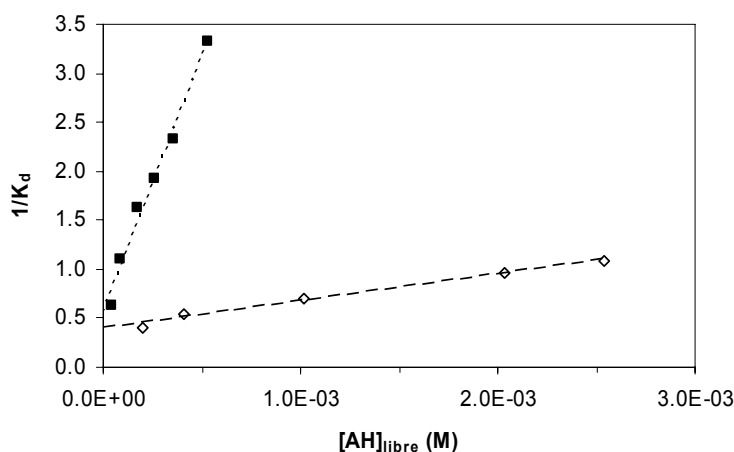
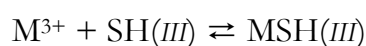


Figure 3-18 : Détermination des constantes de complexation de Pu(III) par un acide humique par Mahajan *et al.* (1989) à pH 2,9 (◇) et pH 5,01 (■), force ionique 0,5 mol.L⁻¹ (NaClO₄).

b) Complexe simple CNM

L'utilisation du modèle de neutralisation de charge suppose que les paramètres soient déterminés hors de l'influence de complexants compétiteurs et, notamment, de l'hydrolyse et de la carbonatation. Dans le cas de l'américium (III) et du curium (III), Buckau *et al.* (1992) pour les acides fulviques de Gorleben (Gohy-573) et Kim *et al.* (1991b; 1993; 1997) pour les acides humiques, ont déterminé des valeurs pour l'équilibre :



à l'issu de travaux menés en SLRT, UV visible et ultrafiltration, où M^{3+} représente des ions (An/Ln)³⁺.

Les données originelles disponibles dans les articles permettent de se rendre compte que si les auteurs utilisent bien l'équation 3-9 pour déterminer le paramètre LC(z), ils n'utilisent pas l'ordonnée à

l'origine pour déterminer la valeur de $\log \beta_{1,\infty}$. Il est permis de penser qu'à la vue des incertitudes sur ce dernier paramètre,* ils recalculent la concentration en AH(III) libre à partir de LC(Z) et par la suite recalculent la valeur de $\beta_{1,\infty}$ en chaque point pour en extraire la moyenne. Les résultats issus de Kim *et al.* (1993) sont portés sur la Figure 3-19. Ces déterminations différentes donnent des ordonnées à l'origine manifestement concordantes ($\log \beta_{1,\infty}$) et des LC(III) qui évoluent avec le pH. Les différentes valeurs déterminées par les auteurs sont reportées dans le Tableau 3-2 avec les valeurs qui peuvent être déterminées par l'utilisation de l'équation 3-9. Kim *et al.* (1997) ont aussi pu vérifier que l'influence des procédures de purification est minime.

Czerwinski *et al.* (1996) ont aussi étudié la complexation humique des actinides (III) en fonction de la concentration en métal ($10^{-8} \leq c_{M^{3+}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} \leq 4 \cdot 10^{-4}$) et de la force ionique à pH 6. Conformément au modèle, les auteurs constatent qu'à force ionique constante et concentration en métal variable, la valeur de $\log \beta_{1,\infty}$ est constante. Une valeur moyenne pour les déterminations de ces auteurs à une force ionique de $0,1 \text{ mol}_{\text{NaClO}_4}\text{.L}^{-1}$ peut être estimée à $\log \beta_{1,\infty} = 6,17 \pm 0,83^\dagger$ en utilisant les valeurs des auteurs ou de $\log \beta_{1,\infty} = 6,19 \pm 0,42$ en utilisant les ordonnées à l'origine.

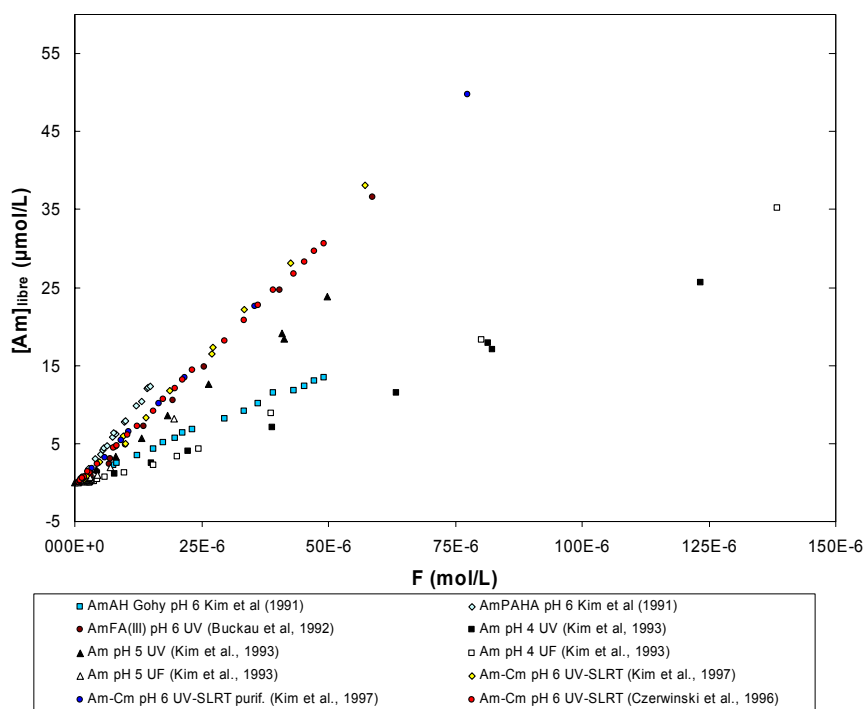


Figure 3-19 : Représentation de l'équation 3-9 dans le cas de l'américium (III) et du curium (III).

Une valeur de $\log \beta_{1,\infty} = 6,2 \pm 0,6$ pourrait donc être proposé pour les actinides (III) dans les conditions des études menées par l'INE. Si les analogies sont respectées entre actinides et lanthanides (III), cette valeur pourrait également être utilisée dans le cas du plutonium (III) et de l'euporium (III). Dierckx *et al.* (1994) quant à eux proposent pour l'euporium (III) une valeur de $\log^{\text{AH}} \beta = 7$ avec une concentration totale en métal de $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

* Le recalcul à partir des données donne parfois des ordonnées à l'origine ($-1/\beta$) non significativement différente de 0)

† Incertitude déterminée par propagation des erreurs.

Certains auteurs ont constaté une variation de $\log \beta$ en fonction de la concentration en métal. Une réinterprétation des Figures 2 & 3 de Moulin *et al.* (1992) sur le dysprosium (III) – $C_{Dy} = 2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ – et le curium (III) – $C_{Cm} = 0,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ –, permettent de compléter cette analyse (Figure 3-16c). Les auteurs présentent la variation de fluorescence en fonction de la concentration en acide humique Aldrich – $5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$ –. A partir de ces données la proportion de M^{3+} et de $MAH(III)$ peut être recalculée. Les variations de l'équation (3-9) sont présentées sur les Figure 3-20a,b.

Les valeurs de $LC(III)$ sont notablement différentes dans les deux cas : $LC(III) = 0,468 \pm 0,024$ pour $Dy(III)$, et $LC(III) = 0,255 \pm 0,008$ pour le $Cm(III)$. On peut comparer ces valeurs avec celles citées plus haut, c'est-à-dire $LC(III) = 0,44 \pm 0,02$ d'après l'équation 3-14. Les valeurs de $-1/\beta$ sont dans les deux cas non différentes de 0 et on peut calculer $\log \beta_{1,III}(Dy) = 7,7 \pm 1,1$ et $\log \beta_{1,III}(Cm) = 8,0 \pm 0,3$. Les valeurs obtenues à partir du calcul de $[AH(III)]_{libre}$ donnent quant à elles $\log \beta_{1,III}(Dy) = 6,31 \pm 0,50$ et $\log \beta_{1,III}(Cm) = 7,58 \pm 0,46$. Si la valeur moyennée pour le dysprosium (III) est tout à fait compatible avec les données précédentes, la constante obtenue pour Cm^{3+} est significativement supérieure à celle estimée précédemment.

Moulin *et al.* (1992) interprètent ces différences par une augmentation de l'affinité pour le métal et une diminution du nombre de sites disponibles lorsque la concentration en métal décroît, ce qui semble être confirmé par les travaux de Caceci (1985) et la représentation de Hummel *et al.* (2000) (Figure 3-11). La décroissance de la concentration en métal permettant d'atteindre des sites plus sélectifs.

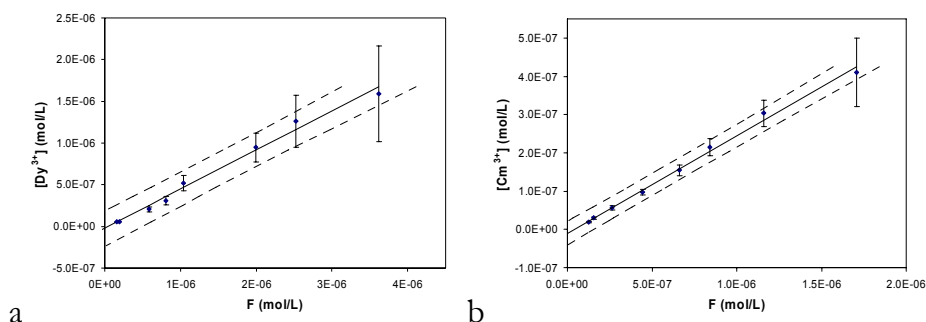


Figure 3-20 : Réinterprétation des données de Moulin *et al.* (1992) dans le cadre de la CNM pour Dy(III) (a) et Cm(III) (b).

Nous devons aussi noter que le mode de calcul du rapport de concentration entre métal complexé et métal libre est différent dans les deux cas. L'écart entre les données que l'on peut calculer de Moulin *et al.* (1992) et par exemple les données comparables issues de Kim *et al.* (1993) sur le curium (III) tient apparemment au mode de calcul des concentrations en Cm^{3+} et en $CmAH$. D'une part, Moulin *et al.* (1992) appliquent le fait que l'augmentation de fluorescence est directement proportionnelle à la concentration en métal lié, d'autre part, Kim *et al.* (1993) semblent introduire un facteur correctif que jusqu'à présent nous n'avons pas réussi à reproduire par le calcul en utilisant les données disponibles dans l'article. Si nous appliquons la même stratégie que Moulin *et al.* (1992) aux données de Kim *et al.* (1993), on obtient une constante plus importante et une valeur de $LC(III)$ beaucoup plus faible – $\log \beta_{1,III} = 9,1_1 \pm 0,1_0$, $LC(III) = 0,003_8 \pm 0,000_2$ –. Sur la représentation de la Figure 3-21 on peut constater que les valeurs de F sont inférieures à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

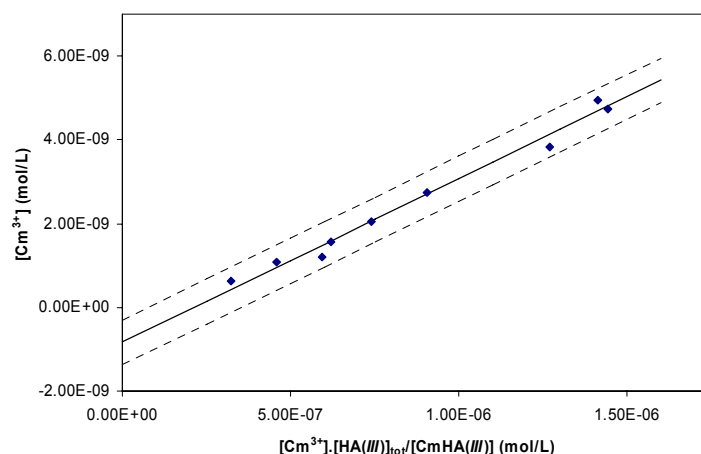


Figure 3-21. Réinterprétation des données de Kim *et al.* (1993) pour le Cm(III).

Caceci (1985) propose des valeurs pour Eu(III) qui permettent de faire le lien entre les deux études. En effet, il met en évidence deux populations de sites. La réinterprétation de ces données dans le cadre de la CNM est en accord avec les données proposées par l'INE tant que le paramètre F de l'équation 3-9 est supérieur à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour des valeurs de $pH = \{5; 5,47; 6\}$ on obtient des valeurs de $\log \beta_{1,III} = \{5,93; 6,25; 6,04\}$ et $LC(III) = \{0,53; 0,60; 0,77\}$ (Figure 3-22a)

En revanche pour des concentrations en métal plus faibles, la valeur de $\log \beta_{1,III}$ est plus importante.

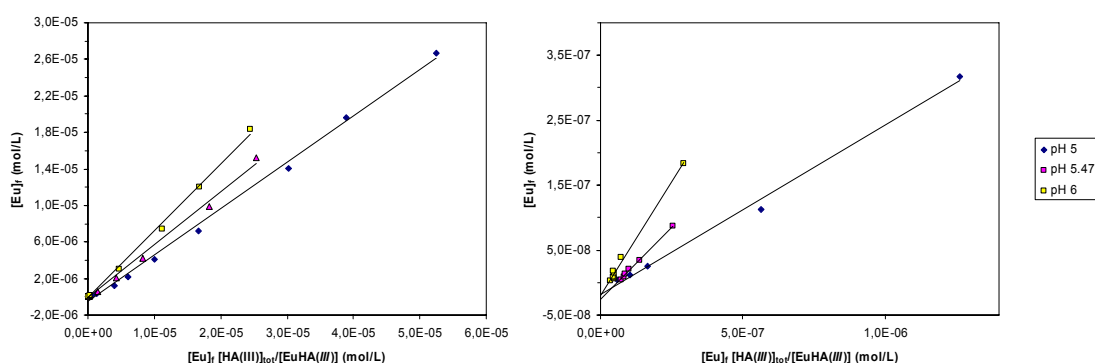


Figure 3-22 : Réinterprétation des données de Caceci (1985) pour Eu(III) dans le cadre de la CNM.

Les données de Bidoglio *et al.* (1991b) à pH 5,5 numérisées (Figure 3-16b) et traitées dans le cadre de la CNM (Figure 3-23a) donnent les valeurs de $\log \beta_{1,III} = 6,32 \pm 0,18$ et $LC(III) = 0,525 \pm 0,011$, en accord avec les autres déterminations ; les valeurs de F sont comprises entre 3 et $30 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Les données à plus faible concentration, $[Eu]_T = 0,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$, donnent une incertitude sur $-1/\beta$ beaucoup trop importante (Figure 3-23b). en utilisant éventuellement la valeur de $LC(III) = 0,062 \pm 0,006$, on obtient en calculant la moyenne de $\log \beta_{1,III} = 8,0 \pm 0,3$ qui semble confirmer l'augmentation de $\log \beta_{1,III}$ et la diminution des valeurs de $LC(III)$.

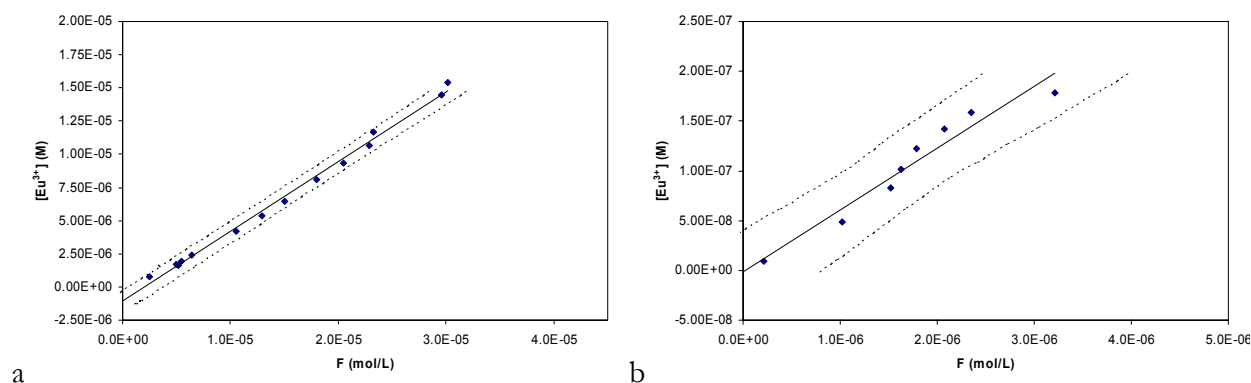


Figure 3-23 : Réinterprétation des données de Eu(III) de Bidoglio et al. (1991b) à $pH = 5,5$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaClO_4) pour $c_{\text{Eu}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (a), et $c_{\text{Eu}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

De manière générale, on peut voir sur la Figure 3-19 que les données de valeurs F sont supérieures à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; les valeurs de Caceci (1985) sont aussi en accord dans cette gamme. En revanche, lorsque l'influence de la concentration est mise en évidence, les valeurs de F sont inférieures.

Kautenburger & Beck (2007) ont proposé des valeurs de $\log \beta_{1,III}$ en fonction de la concentration en métal à pH 5 pour Eu(III) et Gd(III) en électrophorèse capillaire (EC) et en ultrafiltration (UF), couplées à l'ICP-MS (Figure 3-24), pour l'acide humique Aldrich. Les auteurs notent aussi une diminution de $\log \beta_{1,III}$ entre 0,6 et 100 mol.L^{-1} . Ici, les auteurs estiment la concentration en acide humique par un « marquage » par l'iode sur des fonctions aromatiques et remarquent une rétention de Eu sur la membrane, ce qui permet de comprendre les différences observées. Les valeurs de $LC(III)$ sont aussi différentes : $LC_{\text{EC}}(III) = 0,435$ et $LC_{\text{UF}}(III) = 0,665$ pour Eu(III), les valeurs pour Gd(III) sont sensiblement les mêmes. La valeur en EC se rapproche de celle de Moulin *et al.* (1992) pour Dy(III). Ces derniers résultats sont à rapprocher de la représentation de Hummel *et al.* (2000) (Figure 3-11), où pour $-7 \leq \log [M(III)] \leq -5$ la valeur de $\log {}^\circ K$ diminue de 2 unités. Ceci tendrait à valider les valeurs obtenues en EC.

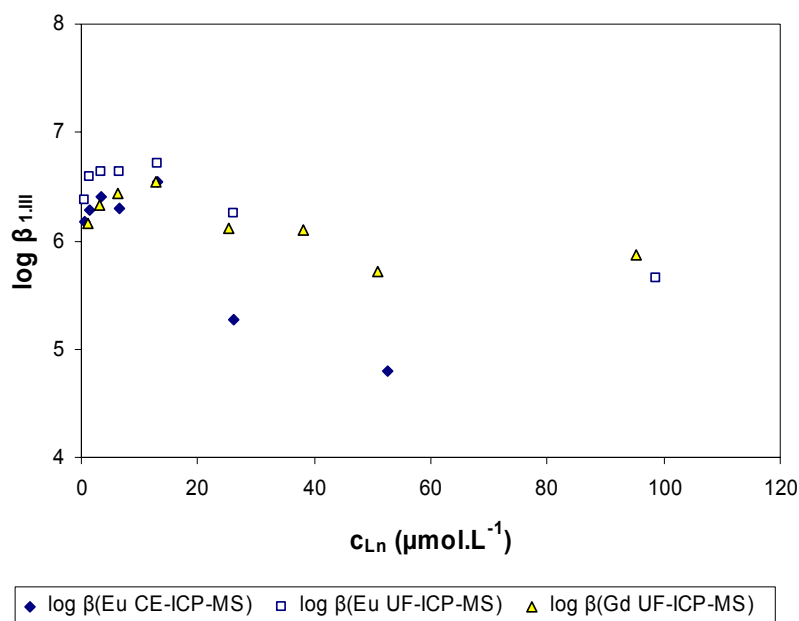


Figure 3-24 : Evolution de $\log \beta_{l,III}$ pour Eu(III) et Gd(III) en fonction de la concentration en métal pour $c_{AH} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ et $I = 10 \text{ mM (NaClO}_4\text{)}$ d'après Kautenberger & Beck (2007).

D'après Kim & Czerwinski (1996), la variation de $LC(III)$ en fonction du pH peut être proposée uniquement pour l'acide humique Gohy-573.

$$LC(III) = (0,186 \pm 0,009) pH - (0,49 \pm 0,04) \quad (3-14)$$

Pour l'acide humique du Lac Bradford, les points proposés par les auteurs donnent une autre expression.

$$LC(III) = (0,46 \pm 0,02) pH - (2,1 \pm 0,1) \quad (3-15)$$

Les différentes valeurs de $LC(III)$ pour différents acides humiques sont reportées sur la Figure 3-25, plus certains extraits que nous venons de redéterminer. Il est clair que l'hétérogénéité des substances humiques implique des différences d'ionisation des fonctions acides. Dans le cadre de la CNM le paramètre $LC(\approx)$ intègre donc cette hétérogénéité.

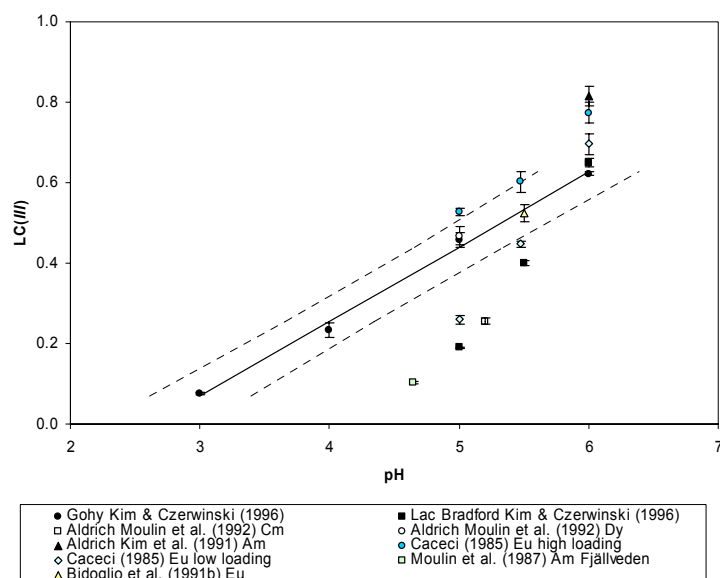
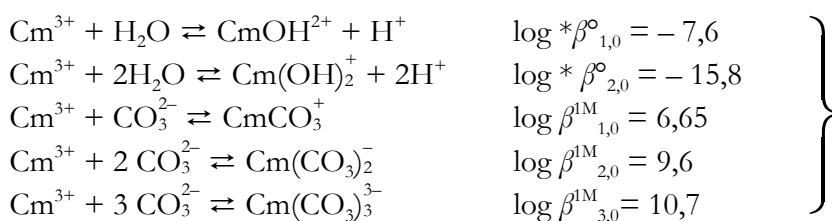


Figure 3-25 : Evolution de la « loading capacity » vis-à-vis des Ln/An(III) en fonction du pH pour différents acides humiques.

Plus récemment, Buda *et al.* (2008) ont étudié la complexation de Pu(III) par l'acide humique Aldrich à pH 3, 3,5, et 4. Le plutonium (III) est formé par électrolyse et la stabilisation de Pu(III) est assurée par l'utilisation d'hydrochlorure d'hydroxyammonium (NH_2OHHCl , $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$) ; la valeur du Eh n'est pas mesurée. Une solution de Pu(III) à pH 5,5 est oxydée alors que l'utilisation du cocktail stabilise Pu(III). Mais cette stabilisation n'est possible que pour des valeurs de $\text{pH} \leq 6$. Les auteurs annoncent des valeurs de $\log \beta_{1,III} = 6,21-6,86$ et des valeurs de $\text{LC(III)} = 0,045 \pm 0,005$ à $\text{pH} = 3$, et $\log \beta_{1,III} = 6,57-6,87$ et des valeurs de $\text{LC(III)} = 0,11 \pm 0,005$ à $\text{pH} = 4$, mais aucune donnée expérimentale n'est disponible dans l'article. Il nous est donc impossible d'avoir un avis tranché sur ces données même si elles correspondent aux attentes.

Un calcul de spéciation avec les constantes déterminées pour le complexe CmAH(III) et les constantes d'hydrolyse et de carbonatation déterminées par Fanghanel *et al.* (1994) et Wimmer *et al.* (1992):



donne les répartitions reportées sur la Figure 3-27.

Dans ces conditions, les complexes humiques ne seraient pas stables au-delà de pH 9 pour une pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$ de $10^{-3,5} \text{ atm}$: ce qui est en contradiction avec les données expérimentales, notamment celles de Maes *et al.* (1991). Ces résultats ont amené les auteurs à proposer la formation de complexes mixtes avec une espèce hydrolysée portant une charge positive en solution conformément au modèle CNM

Le Tableau 3-2 récapitule les données disponibles et réinterprétées. Comme nous l'avons déjà dit plus haut, certaines incertitudes restent toujours en suspens notamment sur l'influence de la concentration en métal. Ceci est d'autant plus étonnant que certaines données non concordantes ont été obtenues sur le même métal et dans des conditions en métal libre comparables.

Tableau 3-2 : Constantes de formation des complexes humiques des actinides et lanthanides (III), $[\text{NaClO}_4] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ selon le modèle neutralisation de charge.

Élément-technique- <i>pH</i>	$\log \beta_{1,z} \pm \sigma$ moyenne	$\log \beta_{1,z}$ Régression	Référence
Am UV <i>pH</i> 6	$5,78 \pm 0,07$	$5,78 \pm 0,03$	Buckau <i>et al.</i> (1992)
Cm SLRT <i>pH</i> 6	$5,90 \pm 0,11$	$6,08 \pm 0,03$	
AmPAHA <i>pH</i> 6	$6,44 \pm 0,15$	$6,26 \pm 0,04$	Kim <i>et al.</i> (1991b)
AmGohyAH <i>pH</i> 6	$6,39 \pm 0,14$	$6,34 \pm 0,05$	
Am UV <i>pH</i> 4	$6,02 \pm 0,20$	$6,06 \pm 0,24$	Kim <i>et al.</i> (1993)
Am UV <i>pH</i> 5	$6,40 \pm 0,24$	$6,44 \pm 0,20$	
Cm SLRT <i>pH</i> 5	$6,07 \pm 0,06$		
Am UF <i>pH</i> 4	$6,10 \pm 0,22$	$6,07 \pm 0,07$	
Am UF <i>pH</i> 5	$6,28 \pm 0,23$	$6,23 \pm 0,10$	
Am UV <i>pH</i> 6	$6,36 \pm 0,28$	$6,19 \pm 0,21$	Kim <i>et al.</i> (1997)
Am UV <i>pH</i> 6	$6,18 \pm 0,14$	$6,14 \pm 0,05$	
Am UV <i>pH</i> 6	$6,29 \pm 0,09$	$6,36 \pm 0,12$	
Am-Cm <i>pH</i> 6	$6,21 \pm 0,11$	$6,29 \pm 0,03$	Czerwinski <i>et al.</i> (1996)
[Eu] _T = $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, <i>pH</i> 5,5	$6,33 \pm 0,16$	$6,32 \pm 0,18$	Bidoglio <i>et al.</i> (1991b)
[Eu] _T = $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ <i>pH</i> 5,5	$8,0 \pm 0,3$	#	
[Dy] _T = $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ SLRT <i>pH</i> 5	$6,31 \pm 0,50$	$7,7 \pm 1,1$	Moulin <i>et al.</i> (1992)
[Cm] _T = $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ SLRT <i>pH</i> 5,2	$7,6 \pm 0,5$	$8,0 \pm 0,3$	
Eu ($F \geq 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)			Caceci (1985)
<i>pH</i> 5		$5,93 \pm 0,10$	
<i>pH</i> 5,47		$6,25 \pm 0,29$	
<i>pH</i> 6		$6,04 \pm 0,20$	
moyenne		$6,07 \pm 0,36$	
Eu ($F \leq 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)			Caceci (1985)
<i>pH</i> 5		$7,74 \pm 0,16$	
<i>pH</i> 5,47		$7,58 \pm 0,02$	
<i>pH</i> 6		$7,69 \pm 0,06$	
moyenne		$7,67 \pm 0,17$	
Moyenne des déterminations	$6,17 \pm 0,83$	$6,19 \pm 0,42$	

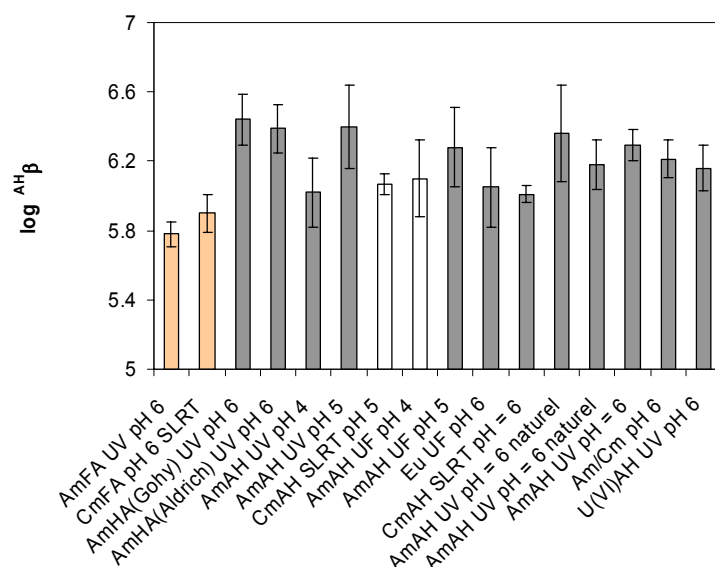


Figure 3-26 : Comparaison des constantes de formation des complexes humiques avec les lanthanides et actinides trivalents.

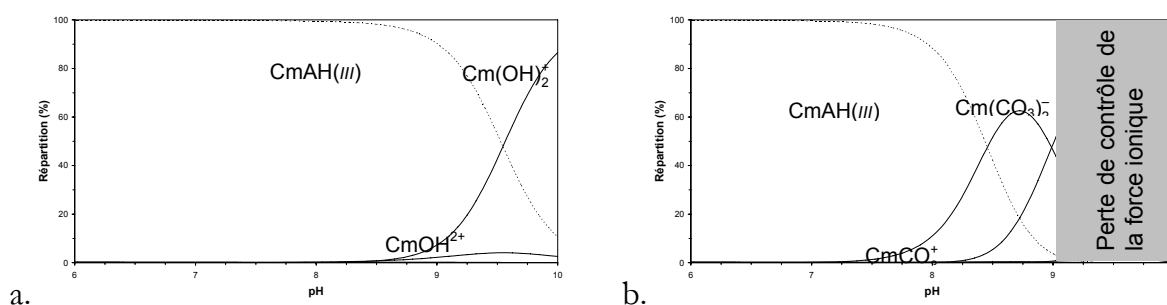


Figure 3-27 : Répartition des espèces du curium (III) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes proposés par Kim *et al.* (1993), $c_{\text{Cm}} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 70 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{CEP} = 5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; a. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-12} \text{ atm}$, b. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$.

c) Complexes mixtes CNM

Les données de Bidoglio *et al.* (1991a) montrent une complexation humique du Tb(III) à pH 8,5. Néanmoins, elles ne peuvent être intégrées à la réflexion car l'hydrolyse de Tb(III) est trop importante – $\alpha_{\text{hydrolyse}} \text{ Am} = 14$ –. De plus, le traitement par l'équation 3-9 ne donne pas une relation affine satisfaisante, et rien n'est dit sur le contrôle du système carbonate qui doit influencer largement sur la spéciation des lanthanides à pH 8,5 – $\alpha_{\text{carbonate}} \text{ Am} = 525$, avec mélange de MCO_3^+ et $\text{M}(\text{CO}_3)_2^-$. Seule l'augmentation de fluorescence de Tb(III) est donnée dans l'article, il est donc impossible de savoir sous quelle forme chimique est Tb(III) en dehors de la présence des acides humiques.

Les travaux de Maes *et al.* (1991) menés sur Am(III) à des valeurs de pH compatibles avec les milieux naturels montrent clairement une augmentation de ces interactions. Dierckx *et al.* (1994) proposent la formation de complexes mixtes avec l'euporium (III) de type $\text{Eu}(\text{OH})_2\text{AH}$ et $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2\text{AH}$, et proposent des résultats qui semblent montrer l'existence d'un complexe de type $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{AH}(0)$, $\text{CdCO}_3\text{AH}(0)$ et $\text{CoCO}_3\text{AH}(0)$, mais aucune quantification n'est proposée et aucune autre donnée n'a été publiée par les auteurs à notre connaissance.

L'existence de complexes $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2\text{AH}$ ou $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{AH}$ peut être remise en cause pour des raisons électrostatiques, puisque $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ ou $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ devraient approcher une structure globalement négative. Les expériences de Pourret *et al.* (2007b) semblent infirmer l'existence de $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2\text{AH}$. En revanche, l'utilisation comparée des données de Pourret *et al.* (2007a), ou les mêmes auteurs obtenaient les données brutes hors de la présence de carbonates, semblent montrer une influence des carbonates dans un domaine limité (Figure 3-28). Les valeurs de K_d sont calculées selon l'expression suivante.

$$K_d = \frac{R(\%)}{100-R(\%)} \frac{10^6}{c_{\text{AH}} (\text{mg.L}^{-1})}$$

Ceci pourrait être rapproché des données de Glaus *et al.* (1995). Malheureusement, Pourret *et al.* (2007a) ne proposent aucune donnée entre pH 6,5 et 10, ce qui rend les conclusions trop incertaines. De même, les données de Pourret *et al.* exprimées soit en pourcentage de fixation (Pourret *et al.*, 2007a) soit en pourcentage libre (Pourret *et al.*, 2007b) sans incertitude, ne facilitent pas l'estimation des incertitudes sur les valeurs de K_d que nous pouvons calculer.

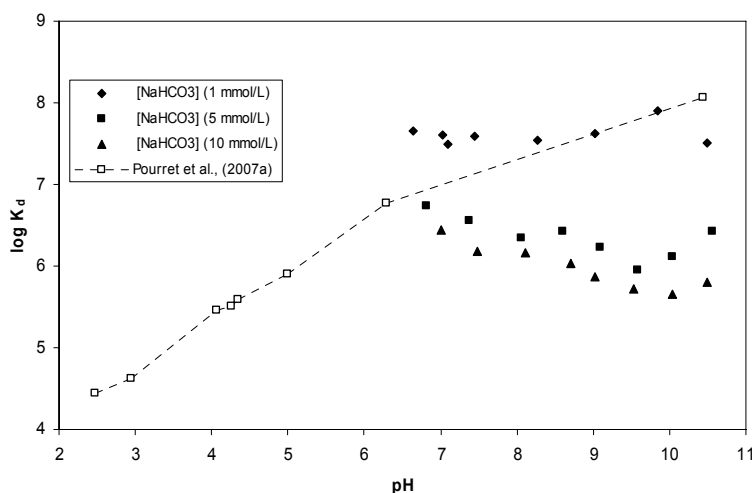


Figure 3-28 : Comparaison des données de Pourret *et al.* (2007a; 2007b) sur l'influence des carbonates sur la complexation humique de l'euprécium (III) : $c_{\text{AH}} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Panak *et al.* (1996) ont étudié la complexation du curium (III) par les substances humiques issues du site de Gorleben (Gohy 573) dans la gamme de pH entre 6 et 9 pour des pressions partielles de $\text{CO}_2(\text{g})$ de 0% et 1% à une force ionique de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ fixée par NaClO_4 . Les auteurs constatent des modifications des spectres de fluorescence du curium (III) qui ne peuvent être assignées aux espèces hydroxydes et carbonates (Meinrath & Kim, 1991; Fanghänel *et al.*, 1994; Kim *et al.*, 1994a). La formation d'autres complexes que MAH(III) est alors postulée. Les stœchiométries de ces complexes mixtes, CmOHAH(II) et $\text{Cm(OH)}_2\text{AH(I)}$ sont assignées puis vérifiées par la valeur de la pente de la transformée logarithmique de l'équation (3-16) :

$$\log \frac{[\text{CmOHAH(II)}]}{[\text{CmAH(III)}]} = \log K_{1,1,II} + n \log [\text{OH}^-] \quad (3-16)$$

en utilisant les intensités des pics de fluorescence pour les espèces désignées.

Les données originelles sont présentes dans l'article (Table 1), il est donc possible de recalculer cette constante. Dans le cas du complexe CmOHAH(II), la corrélation est satisfaisante* ($n = 0,98 \pm 0,03$; $r^2 = 0,9977$; $F = 12785$ pour $F_{\text{critique}} = 10,13$). La valeur de la constante que l'on peut calculer à partir des données disponibles dans l'article originel (Figure 3-16) par l'ordonnée à l'origine de l'équation 3-16 donne une valeur légèrement différente de celle annoncée puisque calculée différemment, soit $\log K_{1.1.II} = 6,83 \pm 0,18$. Les auteurs obtiennent la valeur de $\log K_{1.1.II} = 6,94 \pm 0,04$ en calculant la constante en chaque point selon :

$$\log K(\text{Cm}(\text{OH})_n\text{AH}(Z-n)) = \log \frac{[\text{CmOHAH}(II)]}{[\text{CmAH}(III)]} - n \log [\text{OH}^-] \quad (3-17)$$

et en effectuant la moyenne de ces déterminations. L'incertitude (95%) est celle liée à l'écart type sur la moyenne de ces déterminations.

Le complexe Cm(OH)₂AH(I) n'est mis en évidence qu'à partir de deux points et ne peut être vu qu'à titre indicatif. Les auteurs donnent selon le même mode de calcul pour l'équilibre,

$$\text{CmOHAH}(II) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{OH})_2\text{AH}(I) \quad \log K_{1.2.I} = \frac{[\text{Cm}(\text{OH})_2\text{AH}(I)]}{[\text{CmOHAH}(II)] [\text{OH}^-]} \quad (3-18)$$

une valeur de $\log K_{1.2.I} = 4,2 \pm 0,2$, la valeur de l'ordonnée à l'origine que nous pouvons calculer est de $\log K_{1.2.I} = 4,5$ pour une pente de 1,1.

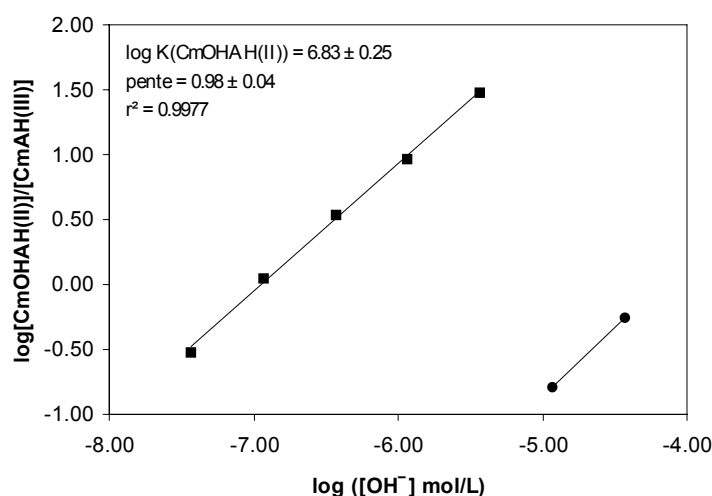


Figure 3-29 : Calcul de la constante d'équilibre de formation de l'espèce CmOHAH(II) à partir des données disponibles dans Panak *et al.* (1996) : $c_{\text{Cm}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 8,75 \text{ mg.L}^{-1}$, $I = 0,02 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$.

La constante pour les équilibres décrits par l'équation (3-10) est ensuite corrigée de la complexation du curium (III) par les substances humiques à la force ionique considérée ($\log \beta_{1.III} = 6,35 \pm 0,15$), soit une valeur de $\log \beta_{1.1.II} = 13,1 \pm 0,2$ estimée par les auteurs, et de $\log \beta_{1.1.II} = 13,0 \pm 0,2$ en partant de la valeur de l'ordonnée à l'origine. Dans le cas de $\log \beta_{1.2.I}$ une valeur de $17,0 \pm 0,2$ par les moyennes est estimée alors qu'on arrive à une valeur de $\log \beta_{1.2.I} = 15,9 \pm 0,2$ par l'ordonnée à l'origine. Néanmoins cette valeur ne doit être prise en compte qu'à titre indicatif.

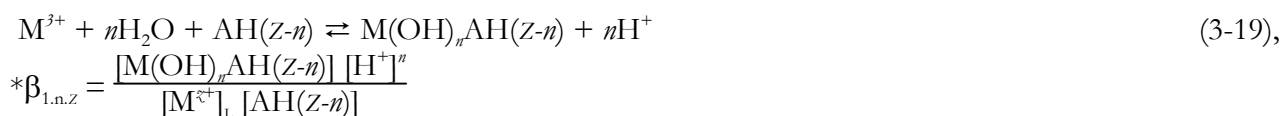
* Incertitude est l'écart-type de la régression

Morgenstern *et al.* (2000) ont continué ces études en précisant la nature du complexe $M(OH)_2AH(I)$ entre pH 6 et 10 en absence de $CO_2(g)$ à la force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ fixée par $NaClO_4$, pour l'américium (III) et le curium (III). Dans le cas du curium (III), les auteurs font les mêmes observations que Panak *et al.* (1996) en étendant le domaine d'étude vers des valeurs de pH plus élevées. Les données sont disponibles dans l'article et il est possible d'effectuer les calculs (Figure 3-22). Ici encore, les pentes semblent valider le mode de description et nous observons aussi une différence dans les valeurs des constantes qui vient du mode de calcul. Les auteurs effectuent les moyennes des constantes calculées en chaque point, soit $\log K_{1.1.II} = 6,77 \pm 0,15$, et nous calculons la droite de régression, soit $\log K_{1.1.II} = 6,95 \pm 0,10$ ($n = 1,03 \pm 0,01$; $r^2 = 0,9983$; $F = 4748$ pour $F_{critique} = 5,32$). La correction de la valeur de la formation de $CmAH(III)$, soit $\log \beta_{1.III} = 6,23 \pm 0,11$ (Czerwinski *et al.*, 1996) donnent $\log \beta_{1.1.II} = 12,82 \pm 0,11$ par les auteurs et $\log \beta_{1.1.II} = 13,00 \pm 0,11$ selon notre estimation.

Un calcul identique dans le cas de la constante de formation de $Cm(OH)_2AH(I)$ donne $\log K_{1.2.I} = 5,04 \pm 0,30$ ($n = 1,01 \pm 0,06$; $r^2 = 0,9771$; $F = 255,9$ pour $F_{critique} = 5,99$) et donc $\log \beta_{1.2.I} = 17,53 \pm 0,11$ par les auteurs et $\log \beta_{1.2.I} = 17,70 \pm 0,11$ selon notre estimation. Ces résultats sont manifestement en bon accord.

Morgenstern *et al.* (2000) ont aussi étudié le cas de l'américium (III) en absorption UV-visible, malgré un ajustement des données de moins bonne qualité, les constantes déterminées pour $AmOHAH(II)$ sont directement comparables : $\log K_{1.1.II} = 6,66 \pm 0,17$ soit une valeur de $\log \beta_{1.1.II} = 12,71 \pm 0,17$ selon la détermination des auteurs ; $\log K_{1.1.II} = 6,85 \pm 1,48$ ($n = 1,03 \pm 0,23$; $r^2 = 0,8027$; $F = 20,34$ pour $F_{critique} = 6,61$) et $\log \beta_{1.1.II} = 12,90 \pm 1,01$ selon notre calcul. Il en est de même pour $Am(OH)_2AH(I)$: $\log K_{1.2.I} = 4,99 \pm 0,17$ soit une valeur de $\log \beta_{1.2.I} = 17,40 \pm 0,21$ selon la détermination des auteurs ; $\log K_{1.2.I} = 4,86 \pm 0,39$ ($n = 0,97 \pm 0,08$; $r^2 = 0,9395$; $F = 155,29$ pour $F_{critique} = 4,96$) et $\log \beta_{1.2.I} = 17,46 \pm 1,53$ selon notre calcul. Les différentes déterminations faites par Panak *et al.* (1996) et Morgenstern *et al.* (2000) sont regroupées sur la Figure 3-30.

Une transformation de l'équilibre (3-10) qui implique l'ion hydroxyde peut être faite afin d'être homogène avec les réactions d'hydrolyse par l'eau suivant :



Ces différentes constantes sont regroupées dans le Tableau 3-3 avec $pK_e = 13,78$ à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Plus récemment, Sakuragi *et al.* (2005) ont remis en cause les valeurs de Morgenstern *et al.* (2000). D'après les auteurs, il y aurait une sous estimation de plusieurs ordres de grandeur, mais ils ne proposent pas de valeurs corrigées.

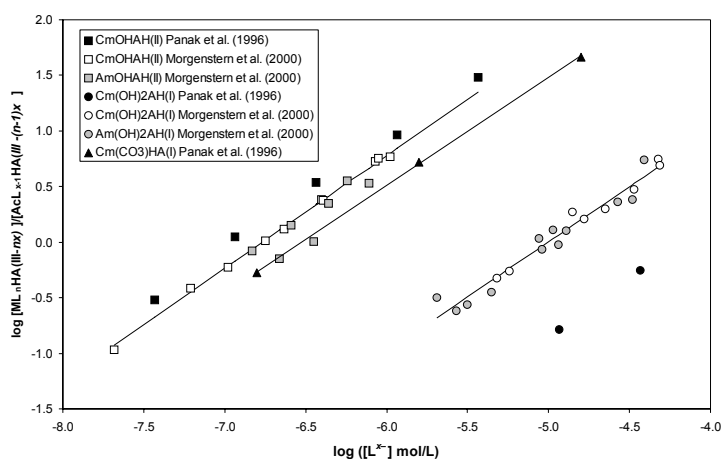


Figure 3-30 : Comparaison des déterminations de constantes de formation pour les espèces AnOHAH(I) et An(OH)₂AH(I) de Panak *et al.* (1996) et Morgenstern *et al.* (2000).

En ce qui concerne les complexes mixtes avec les carbonates, Panak *et al.* (1996) ont étudié en SLRT la variation de fluorescence en fonction de la concentration en carbonate par le logarithme de l'équation 3-20.

$$\log \frac{[M(CO_3)_m AH(Z-2m)]}{[MAH(Z)]} = \log K_{1.1.1} - m \log [CO_3^{2-}] \quad (3-20).$$

Comme dans le cas des complexes hydroxylés, les auteurs ont déterminé la constante en la calculant en chaque point et en effectuant la moyenne, soit $\log K_{1.1.1} = 6,50 \pm 0,03$ et $\log \beta_{1.1.1} = 12,4 \pm 0,2$. Lorsque le calcul est effectué par le calcul de l'ordonnée à l'origine, des valeurs de $\log K_{1.1.1} = 6,33 \pm 0,52$ et $\log \beta_{1.1.1} = 12,2 \pm 0,8$ sont obtenues (Figure 3-31). Cette constante est obtenue à partir de trois points et ne peut être considérée comme aussi fiable que celle des complexes hydroxo, bien que les paramètres statistiques soient satisfaisants ($n = 0,97 \pm 0,09$; $r^2 = 0,9997$; $F = 3911$ pour $F_{\text{critique}} = 161,45$).

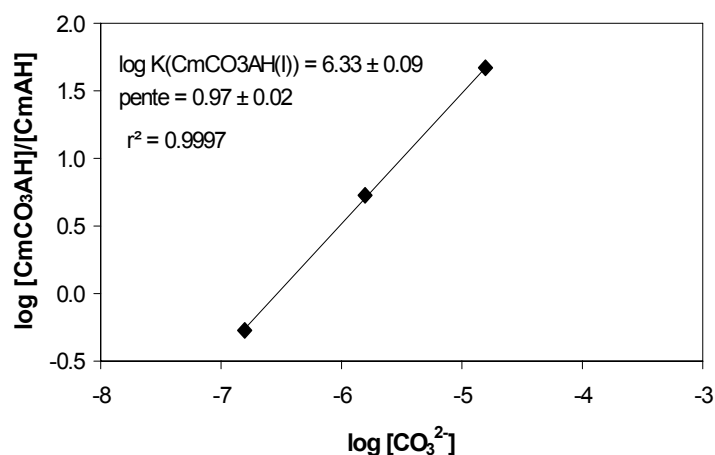


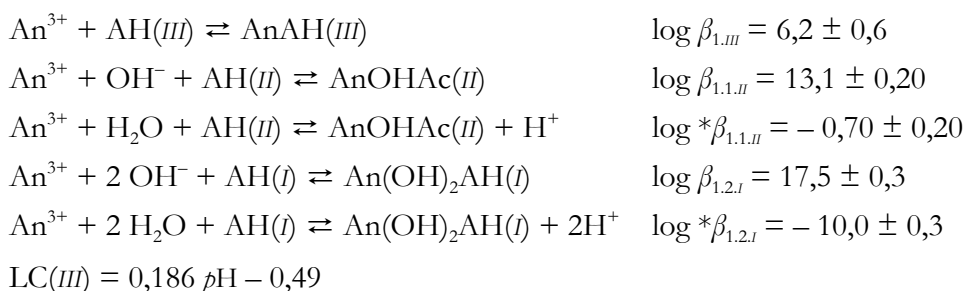
Figure 3-31 : Détermination de la constante de formation CmCO₃AH(I) d'après des données de Panak *et al.* (1996).

Tableau 3-3 : Constantes de formation des complexes mixtes de l'euprécium (III), de l'américium (III) et du curium (III) déterminées par Dierckx *et al.* (1994), Panak *et al.* (1996) et Morgenstern *et al.* (2000). Voir les références des publications originelles pour les constantes d'hydrolyse et de carbonatation. Force ionique fixée à 0,1 mol_{NaClO₄}.L⁻¹.

Complexe	Équilibre	$\log \beta_{1.1.II} \pm \sigma$	$\log \beta_{1.2.I} \pm \sigma$	Référence
Eu(OH) _n AH(Z-n)	3-10		18,0 ± 0,4	Dierckx <i>et al.</i> (1994)
Am(OH) _n AH(Z-n)	3-10	12,71 ± 0,17	17,40 ± 0,21	Morgenstern <i>et al.</i> (2000)
	3-19	-1,07 ± 0,01	-10,15 ± 0,12	
	3-10	12,90 ± 1,01	17,46 ± 1,53	Estimation
	3-19	-0,88 ± 0,07	-10,10 ± 0,89	
Cm(OH) _n AH(Z-n)	3-10	13,1 ± 0,2	17,0 ± 0,3	Panak <i>et al.</i> (1996)
	3-19	-0,77 ± 0,01	-10,8 ± 0,1	
	3-10	12,99 ± 0,23	15,87 ± 0,15	Estimation
	3-19	-0,88 ± 0,02	-11,9 ± 0,1	
Cm(OH) _n AH(Z-n)	3-10	12,82 ± 0,11	17,53 ± 0,13	Morgenstern <i>et al.</i> (2000)
	3-19	-0,96 ± 0,01	-10,03 ± 0,07	
	3-10	13,00 ± 0,11	17,74 ± 0,13	Estimation
	3-19	-0,78 ± 0,01	-9,82 ± 0,06	
Eu(CO ₃) _m AH(Z-2m)	3-11		16,4 ± 0,3	Dierckx <i>et al.</i> (1994)
Cm(CO ₃) _m AH(Z-2m)	3-11	12,4 ± 0,2		Panak <i>et al.</i> (1996)
	3-11	12,2 ± 0,2		Estimation

d) Valeurs recommandées CNM

Il est possible de recommander dans le cadre de ce modèle l'utilisation du jeu de données suivant :



La formation de complexe mixtes avec les carbonates n'est pas encore clairement établie pour des concentrations de l'ordre de 1 mmol.L⁻¹

Néanmoins, l'augmentation de la valeur de $\log \beta_{1.III}$ lorsque la concentration en métal décroît semble ne pas être prise en compte. Le paramètre F défini par l'équation 3-9 pourrait être utilisé.

- Lorsque $F \geq 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ alors $\log \beta_{1.III} = 6,2$
- Lorsque $F \leq 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ alors $\log \beta_{1.III} \geq 7,7$

Ces valeurs pourraient être appliquées au cas du plutonium (III), malgré les données de Mahajan *et al.* (1989) qui de notre point de vue posent problèmes et mériteraient vérification. Les données expérimentales de Buda *et al.* (2008) bien que cohérentes avec les autres données sur les lanthanides et actinides ne peuvent être prises en compte puisque non disponibles.

e) Application CNM

Dans le cas du curium (III), des diagrammes de spéciation peuvent être proposés Figure 3-32 pour des pressions partielles de CO₂(g) de 10⁻¹² atm (a), 10^{-3,5} atm (b) et pour une concentration en carbonate

totale de $8,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ (c), à partir des données de Panak *et al.* (1996) et de Morgenstern *et al.* (2000) pour le curium (III) en prenant en compte les complexes ternaires. L'association du curium (III) avec les substances humiques est en adéquation avec les données expérimentales et couvre tout l'intervalle de pH . Les diagrammes de spéciation de la Figure 3-32 montrent que la sensibilité au mode de détermination des constantes est assez faible pour ces conditions. Nous pouvons noter une bonne concordance entre les résultats de Dierckx *et al.* (1994) et de Morgenstern *et al.* (2000) dans le cas de la formation du complexe $M(OH)_2AH(I)$. L'influence des constantes sur la solubilité du curium (III) peut être représentée (Figure 3-34).

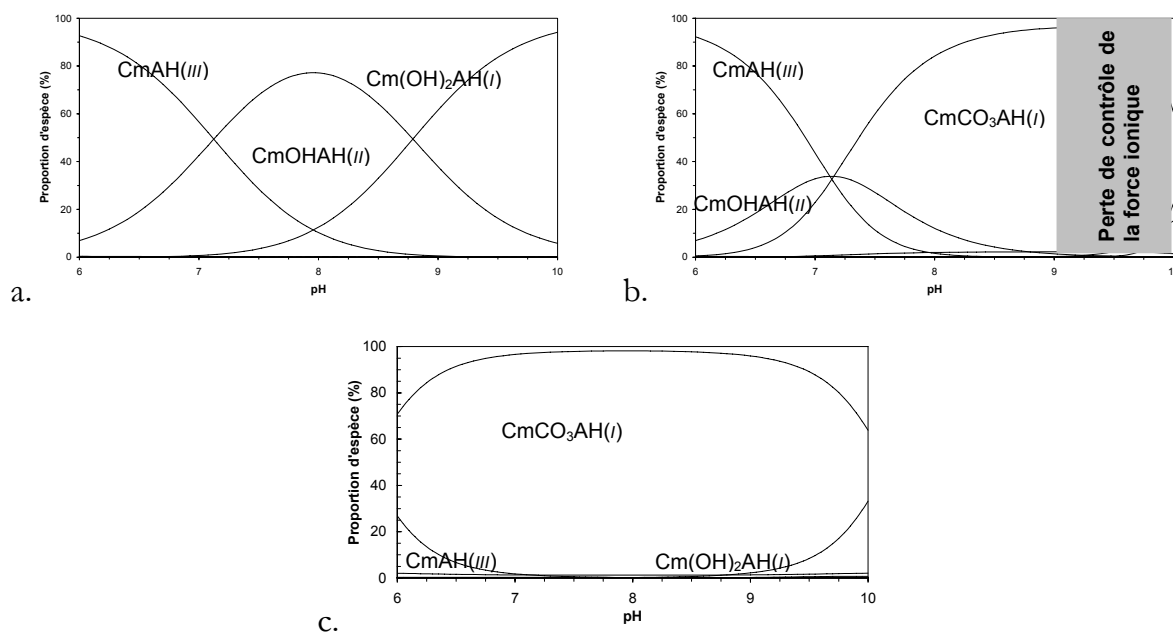


Figure 3-32 : Répartition des espèces du curium (III) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes ternaires proposés par Panak *et al.* (1996) et Morgenstern *et al.* (2000), données de complexation de Wimmer *et al.* (1992) : $c_{Cm} = 1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{AH} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, $CEP = 5,38 \text{ mmol.g}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; a. $P_{CO_2} = 10^{-12} \text{ atm}$, b. $P_{CO_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$; c. $[CO_3]_{total} = 8,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

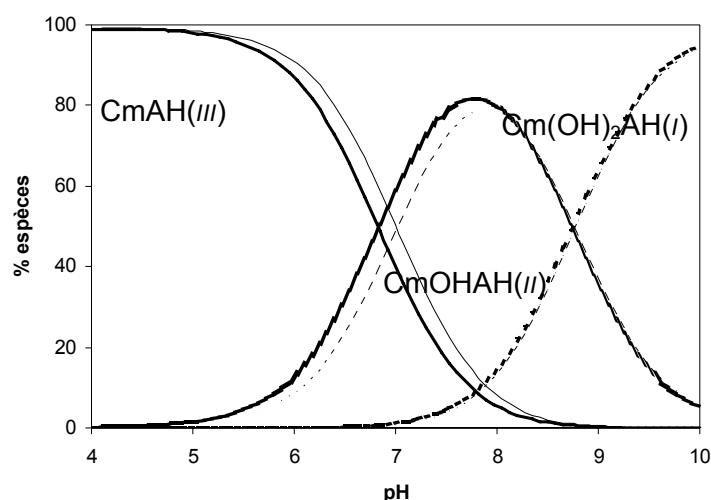


Figure 3-33 : Sensibilité de la spéciation humique du curium (III) en fonction du mode de calcul des constantes de formation dans les conditions de la Figure 3-32a ; traits fins constantes originelles, traits épais constantes recalculées.

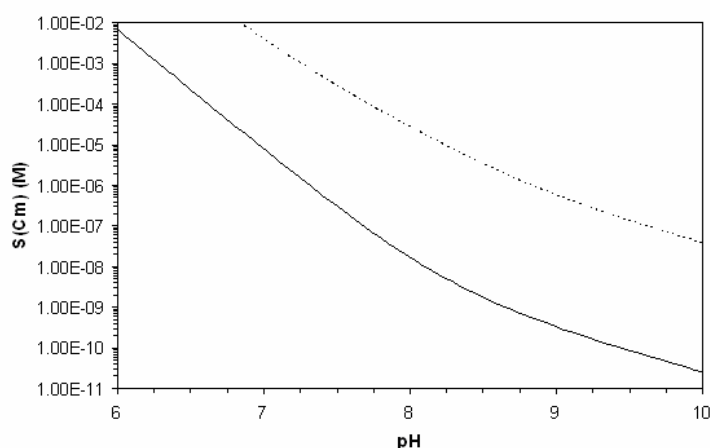


Figure 3-34 : Influence de la prise en compte des complexes humiques sur la solubilité du curium (III).

Dans le cas de la complexation par les carbonates, la dominance de l'espèce $\text{CmCO}_3\text{AH}(I)$ de la Figure 3-32c, est à comparer avec les données de Pourret *et al.* (2007a; 2007b) sur la Figure 3-35 pour une concentration en carbonates de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les données de Pourret *et al.* (2007a), sans carbonate, et les calculs estimés à partir des données recommandées sont en accord raisonnable jusqu'à pH 9. En revanche, l'influence des carbonates sur la complexation humique d'un lanthanide apparaît beaucoup moins importante que prévue. Même la prise en compte du complexe mixte $\text{MCO}_3\text{AH}(I)$ de Panak *et al.* (1996) ne suffit pas pour représenter les données Eu(III) de Pourret *et al.* (2007b) au-delà de pH 7,5.

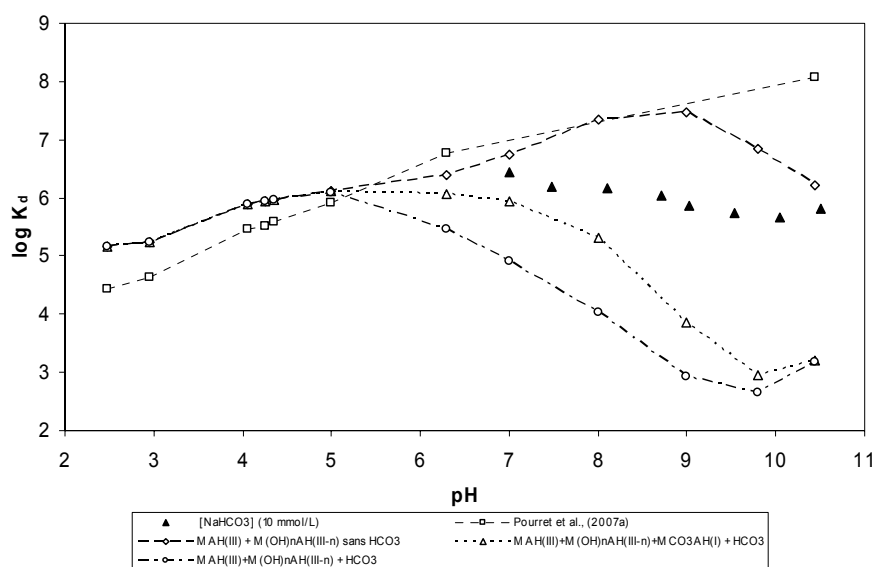


Figure 3-35 : Comparaison des données de Pourret *et al.* (2007a) sans HCO_3 (carrés vides), de Pourret *et al.* (2007b) $c(\text{HCO}_3) = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (triangles noirs) avec les estimations à partir des données recommandées en CNM : complexes MAH(III) et $\text{M(OH)}_n\text{AH(III-n)}$ sans HCO_3 (losanges vides), MAH(III) et $\text{M(OH)}_n\text{AH(III-n)}$ avec HCO_3 (rond vides), $\text{MAH(III)} + \text{M(OH)}_n\text{AH(III-n)} + \text{MCO}_3\text{AH(I)}$ avec HCO_3 (triangles vides).

f) Comparaison des données

Il peut être instructif de visualiser l'étendue de la dispersion des données obtenues par les différents auteurs. Cette représentation est proposée sur la Figure 3-36 par la variation de la quantité fixée sur les substances humiques (mol.kg^{-1}) en fonction de la quantité de métal libre restant en solution. Nous devons noter ici que souvent dans ces expériences, le plus souvent en spectrofluorimétrie laser, la quantité libre en solution est déduite par différence de la quantité fixée et pas directement mesurée, comme cela serait le cas en utilisant une électrode spécifique. Nous avons déjà soulevé ce point lors de la comparaison entre les différentes études et notamment lors de l'influence de la concentration totale en métal. Nous avons choisi pour des raisons pratiques de ne pas ajouter les données de Glaus *et al.* (1997; 2000) en fonction du pH, et de Maes *et al.* (1991) à pH 9. Dans ces deux études, soit des complexants compétitifs sont ajoutés (Glaus *et al.*, 1997, 2000), soit le pH de 9 (Maes *et al.*, 1991), entraînent des concentrations en $[\text{Eu}^{3+}]_{\text{libre}}$ extrêmement faibles.

Malgré l'hétérogénéité de l'origine des substances humiques, il semble que les données soient assez peu dispersées. Néanmoins, certaines incohérences apparaissent, qui peuvent atteindre jusqu'à deux ordres de grandeurs, comme les écarts entre certaines valeurs, notamment lorsque la concentration en métal est faible.

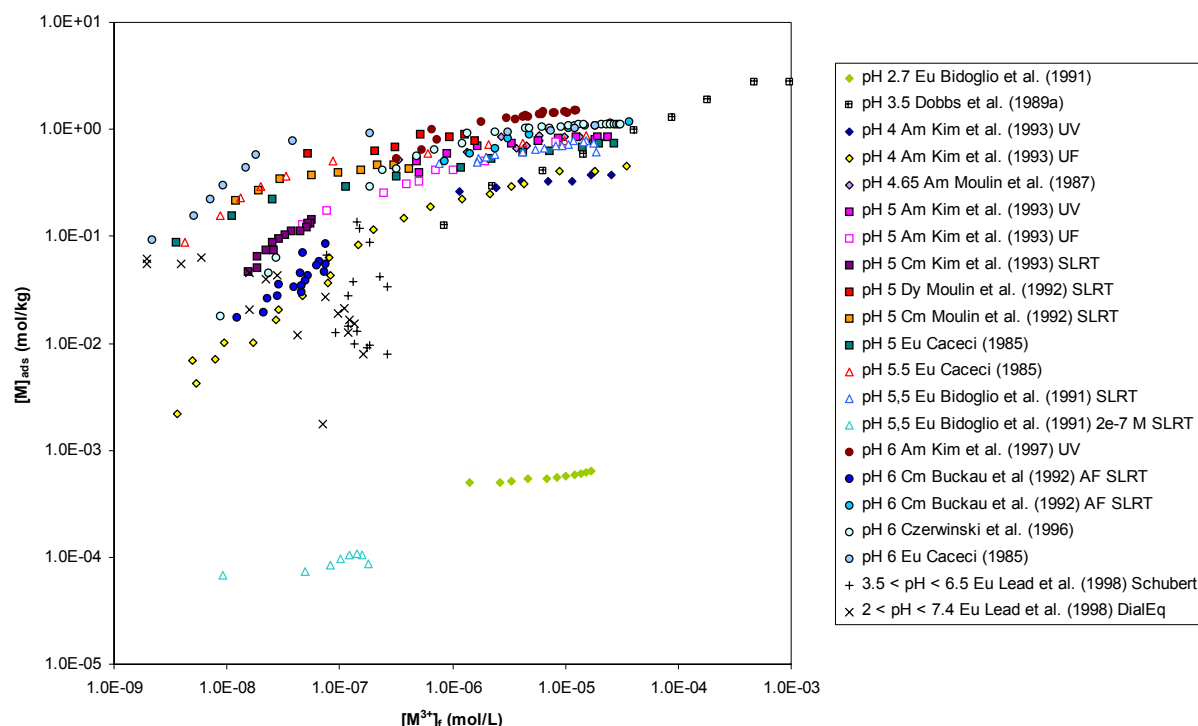


Figure 3-36 : Compilation des différentes données de complexation sur les Ln/An(III) exprimées en quantité fixée en fonction de la quantité libre.

Après analyse des différentes données indépendantes de la littérature sur la complexation des lanthanides et actinides trivalents, il apparaît que si les données à pH inférieurs à la première hydrolyse, soit $pH \leq 7$, sont assez bien connues, il y a encore des manques dans la connaissance, notamment la formation de complexes mixtes, et la compétition avec les ions du système carbonate. Les valeurs pour Pu^{3+} ne peuvent être données qu'avec peu de certitudes.

3.3.4.2. Actinides (IV)

Il existe comparativement moins d'études sur les interactions entre radionucléides au degré d'oxydation +IV et les substances humiques. La majeure partie a été menée sur le thorium (IV) et ensuite appliquée par analogie aux autres actinides (IV)

a) Thorium (IV)

Ibarra *et al.* (1979) proposent des données sur la fixation de Th(IV) à pH 3,5 sur un acide humique issu d'une lignite par résine échangeuse de cations en appliquant la méthode de Schubert (1948). Les auteurs proposent une valeur moyenne de $\log^{AH}\beta = 6,74$ sans prendre en compte l'hydrolyse de Th(IV). La concentration en acide humique est donnée en mol de sites par Litre à partir de titrages. Les données disponibles dans l'article permettent de recalculer cette constante en tenant compte de l'hydrolyse de Th(IV). Une valeur de $\log^{AH}\beta(Th) = 6,78 \pm 0,12$ est re-estimée à partir des données originelles en utilisant la régression linéaire sur la transformée de Schubert. A pH 3,5, le coefficient de Ringböm est de $\alpha = 4,67 \pm 2,11^*$ ($\log \alpha = 0,67 \pm 0,20$) en utilisant les données d'hydrolyse de Neck & Kim (2001) et la théorie de l'interaction spécifique. Ce qui aboutit à $\log^{AH}\beta(Th^{4+}) = 7,45 \pm 0,23$.

* incertitude calculée à partir des différences finies.

Nash & Choppin (1980) obtiennent des données sur le thorium (IV) en extraction liquide-liquide à des valeurs de $pH \leq 5$ en utilisant une représentation de type Schubert (1948). Leur extrapolation à des valeurs de pH proches de 7 peut paraître délicate. A partir de ces données et des données d'ionisation des acides humiques de Torres (1982), Choppin & Allard (1985) ont proposé une régression entre $pH = 3$ et $pH = 8$ dans le cadre du modèle polyélectrolytique.

$$\begin{aligned}\log {}^{AH}\beta_1 &= 7,1 \alpha + 9,2 \\ \log {}^{AH}\beta_2 &= 7,6 \alpha + 14,2\end{aligned}$$

Helal (2007) annonce, dans le même cadre, en fonction de l'ionisation α d'un acide humique extrait d'un lac Egyptien, une évolution d'un seul type de site, mais les correspondances entre α et pH ne peuvent être faites à la lecture de l'article ;

$$\log {}^{AH}\beta_1 = 7,93 + 12,50 \alpha$$

dans les deux cas les valeurs de $\log \beta_n$ sont effectivement importantes.

Nash & Choppin (1980) fixent la force ionique de leur milieu avec un mélange $0,05 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4 - 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa}$. La spéciation non humique est donc contrôlée par les complexes Th(IV)-acétates issus de Portanova *et al.* (1975). Plusieurs difficultés ont été notées par les auteurs ou peuvent être notées *a posteriori*.

- La déviation de la linéarité du coefficient de partage pour des valeurs de $pH \geq 4,5$.
- La formation de colloïdes de Th est supposée (voir aussi Altmaier *et al.*, 2004) et l'application de la méthode de Schubert dans cette zone de pH est faite à partir de l'extrapolation des données linéaires à $pH \leq 4,5$ et non à partir des données réelles.
- La formation des colloïdes est supposée ne pas intervenir pour les complexes humiques. Il est possible qu'il y ait ici un biais expérimental.
- La correction de force ionique utilisée est difficilement transposable
- La formation de complexes mixtes Th(CH₃COO)AH ne peut être exclue comme cela est le cas pour Co²⁺, Eu³⁺ ou UO₂²⁺ (Glaus *et al.*, 1995).

Seules les données sur l'acide humique commercial Aldrich sont disponibles dans Nash & Choppin (1980) ou dans la thèse originelle (Nash, 1979). Les représentations graphiques des constantes proposées par Nash & Choppin (1980) sont reportées dans la Figure 3-37. Elles montrent une évolution classique de l'interaction en fonction du pH . Cette évolution semble linéaire en fonction du degré d'ionisation α tel que nous le verrons plus loin. Néanmoins, il apparaît aussi que les valeurs soient assez dispersées et que dans le cas des acides fulviques, les valeurs de $\log {}^{AF}\beta$ soient très nettement inférieures à celles des acides humiques.

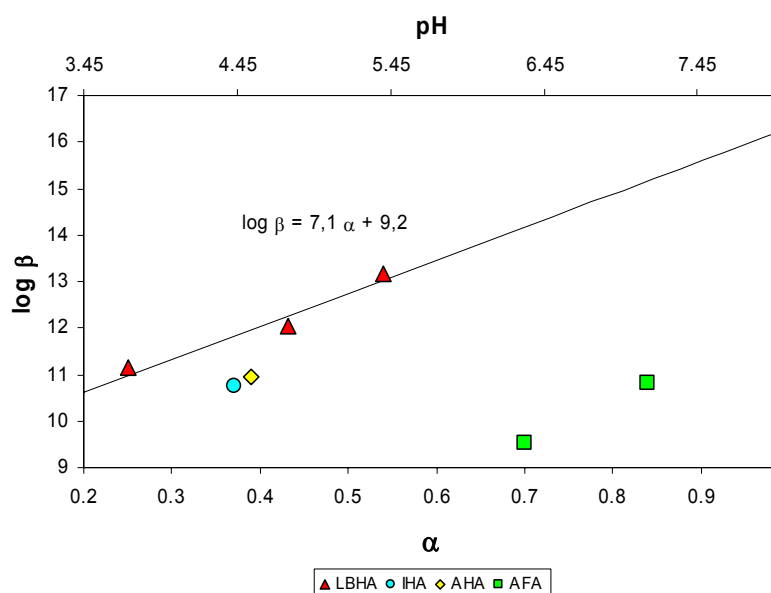


Figure 3-37 : Données de complexation de Th(IV) par des substances humiques de différentes origines (Nash & Choppin, 1980).

Zuyi & Huanxin (1994) ont étudié la complexation de Th(IV) par des acides humiques issus d'une terre rouge chinoise, par compétition avec une résine échangeuse de cation. Même si l'influence des acides humiques est clairement montrée, ces données ne peuvent être facilement utilisées car les expériences menées sans acide humique montrent un bilan matière non satisfaisant : il semble y avoir plus de Th(IV) sur la résine qu'initialement en solution. Cela est peut être dû à la trop grande quantité de Th(IV) utilisée par les auteurs sans acide humique ($0,43 \leq c_{\text{Th(IV)}} \mu\text{mol.L}^{-1} \leq 2,28$ à $pH = 6$). De plus, les calculs effectués en présence d'acide humique ne prennent en compte que la concentration initiale en Th(IV) pour déterminer $[\text{Th}^{4+}]_{\text{libre}}$, en utilisant les constantes d'hydrolyse (Baes & Mesmer, 1976) et pas les résultats des expériences de compétition.

Plus récemment, nous avons pu déterminer l'évolution de la constante conditionnelle de complexation entre le thorium (IV) et les acides humiques (Reiller *et al.*, 2003), en utilisant un système compétitif entre la silice colloïdale en suspension dans l'eau à $pH \geq 6,5$, les acides humiques et le thorium (IV). Les acides humiques ne s'adsorbent pas sur la silice à $pH \geq 6,5$ assurant ainsi la compétitivité du système (Davis, 1982; Schulthess & Huang, 1991; Düker *et al.*, 1995; Labonne-Wall *et al.*, 1997; Takahashi *et al.*, 1999; Reiller *et al.*, 2003). Les résultats que nous avons pu obtenir sont alignés en fonction du pH avec différents résultats de la littérature, mais pas avec l'équation (3-3) proposée par Choppin & Allard (1985) comme nous pouvons le voir sur la Figure 3-38a. Les données issues de Szabó *et al.* (2006; 2007), en collaboration dans le cadre de projets du 5^{ème} et 6^{ème} PCRD,* obtenues avec un acide humique greffé sur un support silice sont aussi reportées Figure 3-38a

Il apparaît que les valeurs de Nash & Choppin (1980) sont légèrement supérieures à celles d'autres équipes. Il est envisageable que la différence vienne soit de la correction de force ionique particulière sur les complexes acétate du thorium (Portanova *et al.*, 1975), soit à la formation de complexes mixtes

* HUPA Project (EC: FIKW-CT-2001-00128), et FUNMIG (EC: FUNMIG-NUWASTE-2004-3.2.1.1-1)

Th(CH₃COO)AH qui augmenteraient la constante apparente. Cette dernière hypothèse irait, dans ce cas, à l'encontre des observations de Glaus *et al.* (1995).

Une équation opérationnelle décrivant la complexation de Th(IV) par les acides humiques peut être proposée en ne considérant que les articles dont nous possédons les données. Après traitement de ces données selon l'hydrolyse de Neck & Kim (2001) on obtient :

$$\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Th}^{4+}) = (2,61 \pm 0,15) \text{ pH} - (1,77 \pm 2,19) \quad (r^2 = 0,9451) \quad (3-21)$$

En ne considérant que les valeurs de pH supérieures à 6,5, point de demi-réaction entre les espèces Th(OH)₃⁺ et Th(OH)₄(aq) (Figure 3-38b),* la dispersion des données semble moins importante et une équation de pente proche de 4 peut être obtenue entre pH 7 et 9,5

$$\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Th}^{4+}) = (3,84 \pm 0,29) \text{ pH} - (11,49 \pm 2,31) \quad (r^2 = 0,9457) \quad (3-22)$$

Pour des valeurs de pH ≤ 6,5, la spéciation prévue est un mélange de trois parmi quatre espèces : Th⁴⁺, ThOH³⁺, Th(OH)₂²⁺ et Th(OH)₃⁺ ; aucune ne peut être considérée comme majoritaire.

* pH = - log *β₄ + log *β₃ = 18,79 - 12,29 = 6,5 à I = 0,101 M

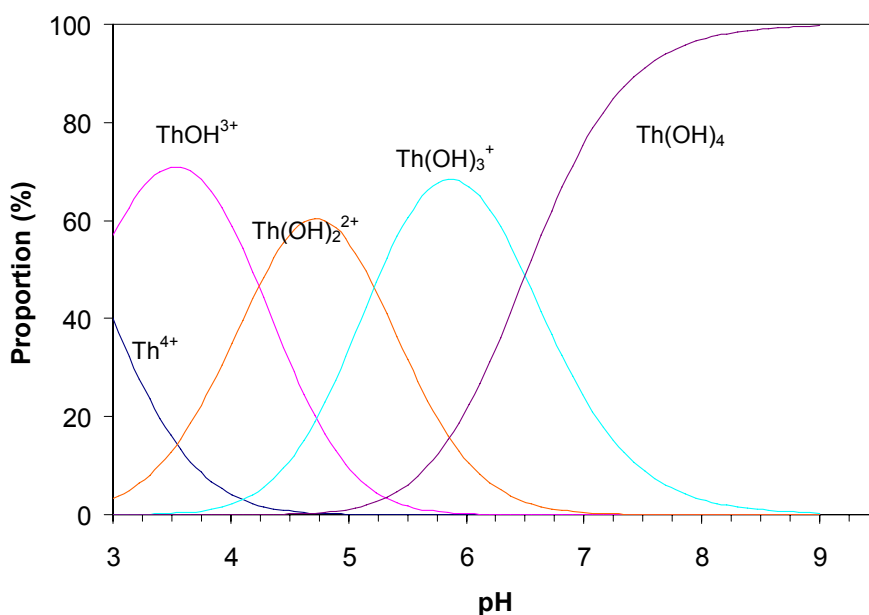
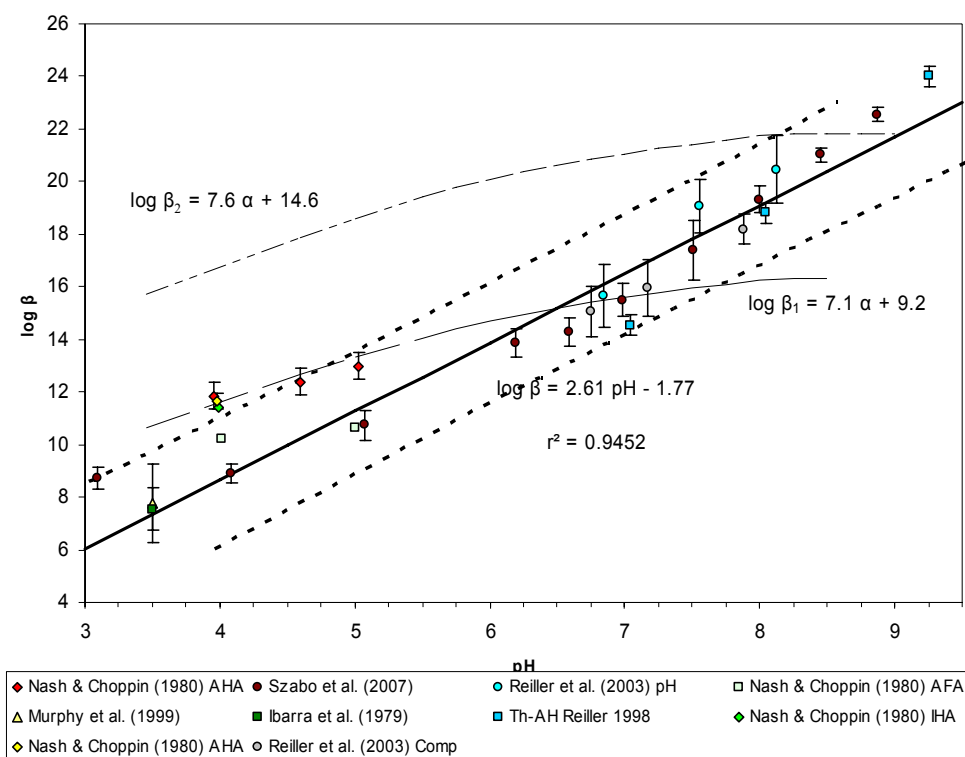


Figure 3-38 : Constantes conditionnelles de complexation, entre le thorium (IV) et les substances humiques, déterminées par Ibarra *et al.* (1979), Nash & Choppin (1980), Murphy *et al.* (1999), Reiller *et al.* (2003; 2008), et Szabó *et al.* (2006; 2007) (a), et spéciation du thorium (IV) selon Rand *et al.* (2009).

b) Uranium (IV)

En ce qui concerne l'uranium (IV), Li *et al.* (1980) déterminent à pH 6 des valeurs de constantes pour deux types de sites. La valeur du site le plus fort $\log \beta = 6,98$ avec une capacité complexation $W = 0,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ sans correction de l'hydrolyse de U(IV) apparemment. En corrigeant cette valeur de

l'hydrolyse (Guillaumont *et al.*, 2003), donc en rapportant la réaction à U^{4+} , on obtient $\log {}^{AH}\beta(U^{4+}) = 13,8$. Comme c'est aussi le cas pour $U(VI)$, ces constantes ont été obtenues au-delà de la solubilité de l'uranium (IV) : $0,1 \leq [U]_{\text{total}} \text{ mg.L}^{-1} \leq 10$ soit $0,42 \leq [U]_{\text{total}} \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1} \leq 42$ alors que la solubilité maximale est de $3,16 \text{ nmol.L}^{-1}$.

Warwick *et al.* (2005) ont comparé les interactions de l'uranium (IV) et de l'uranium (VI) avec des acides humiques commerciaux (Aldrich) et naturels (Argile de Boom). Les auteurs ont estimé les constantes conditionnelles de complexation en fonction du pH par l'augmentation de la solubilité de UO_2 , stabilisé de l'uranium (IV) par la présence de dithionate ($S_2O_4^{2-}$), dont la solubilité est vérifiée par rapport à la littérature. Malgré les incohérences dans les calculs, * corrigées en collaboration dans le cadre du projet FUNMIG (Reiller *et al.*, 2007; 2008), les données jugées légèrement différentes entre les acides humiques Aldrich et ceux de l'argile de Boom dans Warwick *et al.* (2005) sont en fait cohérentes entre elles.

Une estimation de la différence de solubilité de UO_2 à partir des données de Warwick *et al.* (2005) corrigées par Reiller *et al.* (2007; 2008) donne en ne tenant compte que de l'hydrolyse l'équation 3-23.

$$\frac{s_{AH}}{s_{inorg}} = 1 + \frac{\sum_m \beta_{1.m.z} [AH(z)] [OH]^m}{1 + \sum_n \beta_n [OH]^n} = 1 + \frac{\sum_m {}^*\beta_{1.m.z} \frac{[AH(z)]}{[H^+]^m}}{\alpha_{inorg}} \quad (3-23)$$

L'évolution du rapport s_{AH}/s_{inorg} est reporté sur la Figure 3-39.

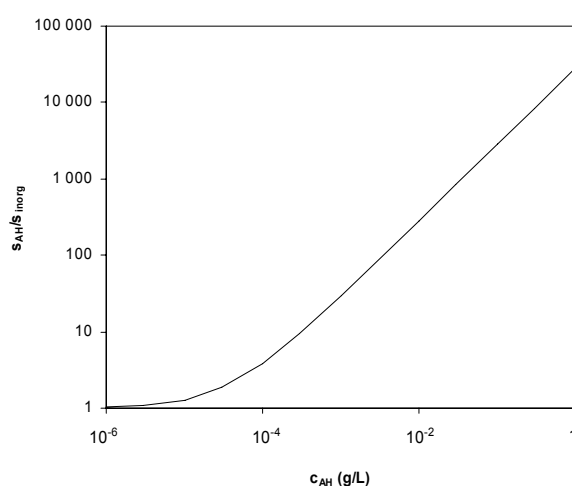


Figure 3-39 : Evolution du rapport entre la solubilité calculée à pH 7, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pour UO_2 à partir des données de Warwick *et al.* (2005) corrigées par Reiller *et al.* (2007; 2008) pour les complexes humiques et la solubilité inorganique d'après Guillaumont *et al.* (2003).

En considérant que les données brutes des différents actinides (IV) sont analogues, la réinterprétation des données brutes du thorium (IV), de l'uranium (IV) et même certaines données du

* Problème dans la correction de force ionique des constantes d'hydrolyse ; non prise en compte de la force ionique pour l'autoprotolyse de l'eau et de solubilité de UO_2 .

plutonium (IV), en utilisant les données d'hydrolyse de l'uranium (IV) (Neck & Kim, 2001) donne aussi des constantes cohérentes (Figure 3-40).

L'expression pour l'uranium (IV) est proposée dans Reiller *et al.* (2008) :

$$\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{U}^{4+}) = (3,26 \pm 0,10) \text{ pH} + (0,14 \pm 0,67) \quad (3-24)$$

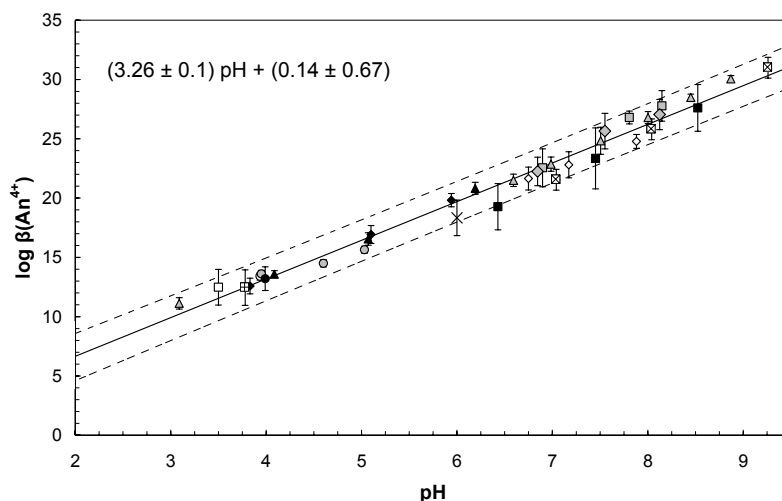


Figure 3-40 : Comparaison des valeurs de $\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{An}^{4+})$ pour différents actinides corrigées selon l'hydrolyse de U(IV) (Neck & Kim, 2001): ■ U-Aldrich AH, and ■ U-Boom Clay AH Warwick *et al.* (2005); ◇ Th-SiO₂-Aldrich AH, Schubert, and ◇ Th-SiO₂-Aldrich AH, isotherme pH (Reiller *et al.*, 2003); ▲ Th-SiO₂ (Szabó *et al.*, 2006), △ (Szabó *et al.*, 2007) ; ◆ Pu-SiO₂-AH greffé (Guczi *et al.*, 2007); ○ Th-Aldrich HA, ● Lake Bradford AH, and ● IHA (Nash & Choppin, 1980) ; □ Th-SRHA (Murphy *et al.*, 1999); ⊠ Th-Aldrich AH (Reiller *et al.*, 2008); ⊞ Pu Lake Bradford AH (Torres, 1982); × U-AH (Li *et al.*, 1980).

c) Plutonium (IV)

La complexation de Pu(IV) par les substances humiques a souvent été considérée comme importante, mais il n'y a que peu de données disponibles sur ce système. Dans la thèse de Torres (1982) quelques données sont disponibles estimant $\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Pu}^{4+}) = 12,5$ à $\text{pH} = 3,78$. Czerwinski et Kim (1997) estimaient dans le cadre du modèle de neutralisation de charge, que l'espèce $\text{Pu}(\text{OH})_3\text{AH}(l)$ aurait une constante de $\log \beta_{1,3,l} \approx 56,4$ soit environ

$$\log {}^{\text{AH}}\beta \approx 56,4 - 3 \log (\text{OH}^-) = 56,4 - 3 \log (1,28 \cdot 10^{-6}) \text{ à pH } 8 \text{ et } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

soit $\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Pu}^{4+}) = 38,6$ selon les hypothèses d'un modèle à sites discrets.

Dans le cas d'un complexe $\text{Pu}(\text{OH})_4\text{AH}(l)$, nous obtiendrions $\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Pu}^{4+}) \approx 32,7$. Nous verrons par la suite que cette valeur n'est que légèrement surestimée. L'hypothèse de calcul était que 90% du Pu(IV) étaient sous forme humique dans une eau naturelle.

Guczi *et al.* (2007) en collaboration avec le CEA dans le cadre du projet HUPA, ont proposé des résultats sur acides humiques greffés sur silice à partir de solution de citrate de Pu(IV). Les données de Gucci *et al.* (2007), déjà présentes sur la Figure 3-40 donnent des valeurs de $15,2 \leq \log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Pu}^{4+}) \leq 22$ dans l'intervalle $3,8 \leq \text{pH} \leq 5,9$ (Figure 3-41). Une extrapolation linéaire de ces données donne à pH 8 $\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Pu}^{4+}) = 28,8 \pm 0,2$ soit $\log {}^{\text{AH}}\beta_{1,4,l} = 52,4$ en assez bon accord avec l'estimation de Czerwinski et

Kim (1997). On peut aussi noter le bon accord de la donnée à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ issue de l'étude en fonction de la force ionique de Szabó *et al.* (2010), obtenue en collaboration avec le CEA dans le cadre du projet européen FUNMIG.

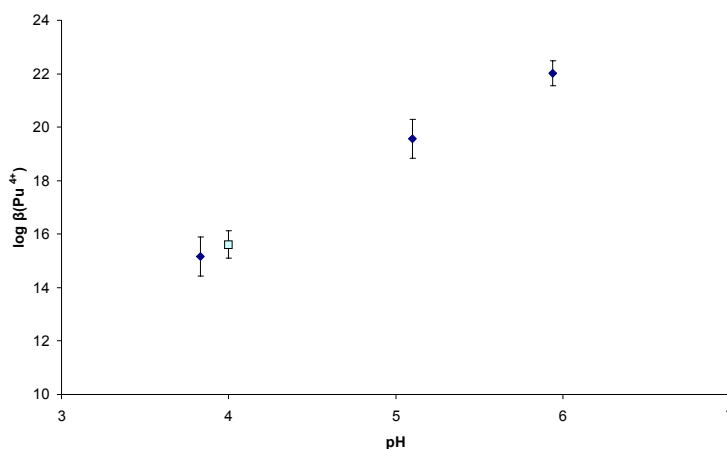


Figure 3-41 : Complexation du plutonium (IV) par les acides humiques greffés sur silice d'après Guzzi *et al.* (2007) (losange) et Szabó *et al.* (2010) (carré) à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Par la suite, Szabó *et al.* (2010) ont proposé l'évolution de la complexation de Pu(IV) à pH 4 en fonction de la force ionique. Une décroissance entre 10^{-2} et $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ est obtenue suivi d'une augmentation comme pour des lanthanides et actinides (III) (Czerwinski *et al.*, 1996; Sonke & Salters, 2006). Comme nous l'avons vu, la liaison avec le traitement classique de la dépendance des $\log \beta$ par la loi de Debye-Hückel et ses dérivés avec la force ionique n'est pas sans ambiguïté. Une constante de $\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Pu}^{4+}) = 15,6$ à pH 4 est obtenue en excellent accord avec les données de Guzzi *et al.* (2007).

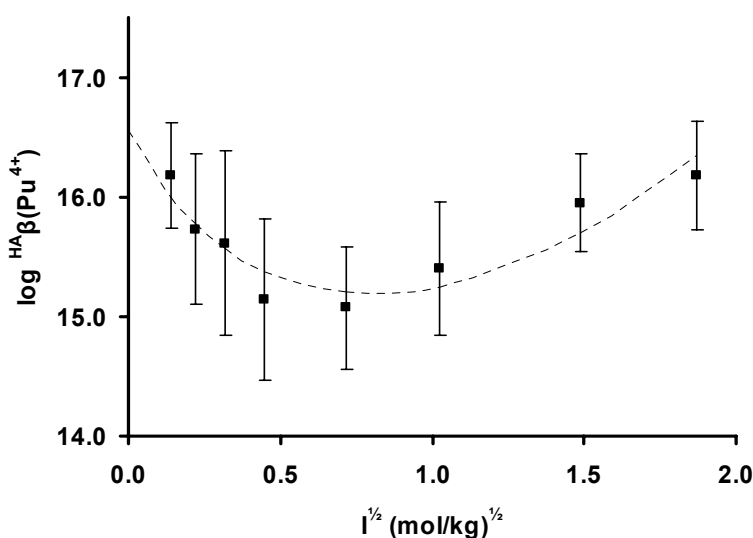
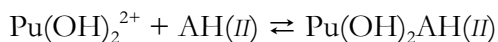


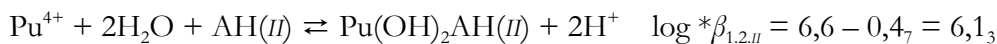
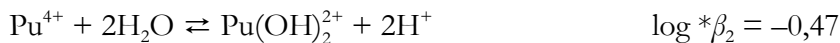
Figure 3-42 : Evolution de la constante conditionnelle en fonction de la force ionique de complexation de Pu(IV) par un acide humique greffé sur silice Szabó *et al.* (2010).

Buda *et al.* (2008) proposent à pH 2,5 une évolution de $\text{Pu(IV)}_{\text{fixé}}/c_{\text{AH}}$ en fonction de $c_{\text{Pu}}/c_{\text{AH}}$ selon le formalisme de l'équation 3-6. Les points numérisés donnent la représentation de la Figure 3-43. Selon les données d'hydrolyse de Guillaumont *et al.* (2003) seul Pu(OH)_2^{2+} (83%) et Pu(OH)_3^+ (16%) sont

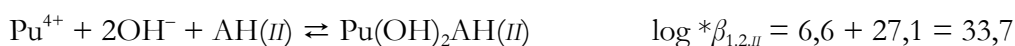
présents. En considérant que l'espèce $\text{Pu}(\text{OH})_2\text{AH}(\text{II})$ se forme, le rapport $\text{Pu}_{\text{fixé}}/c_{\text{AH}}$ donne la valeur de $\text{LC}(\text{II})$, visuellement 0,045, et la valeur de $\log \beta_{1,\text{II}} = 6,6 \pm 0,6$ peut être obtenu pour l'équilibre.



soit à $I = 0,1 \text{ mol (NaClO}_4\text{) L}^{-1}$



ou bien



Ces valeurs doivent être prises avec prudence car la contribution de $\text{Pu}(\text{OH})_3\text{AH}(\text{I})$, considérée par Szabó *et al.* (2010) n'est pas prise en compte ici.

Comme dans le cas de $\text{Np}(\text{V})$, l'ajustement de l'équation 3-6 donne lieu à des interrogations. En effet, en ajustant les deux paramètres, on obtient une valeur de $\text{LC}(\text{II}) = 0,22$ avec une très grande incertitude (177%) et $\log \beta_{1,2,\text{II}} = 5,6 \pm 0,9$ (trait plein). Lorsque $\text{LC}(\text{II})$ est fixé à 0,045, l'ajustement n'est pas satisfaisant (trait tireté) et donne $\log \beta_{1,2,\text{II}} = 6,8 \pm 0,2$. Comme dans le cas de $\text{Np}(\text{V})$, dont nous discuterons plus loin, l'utilisation de cette équation 3-6, est donc contestable.

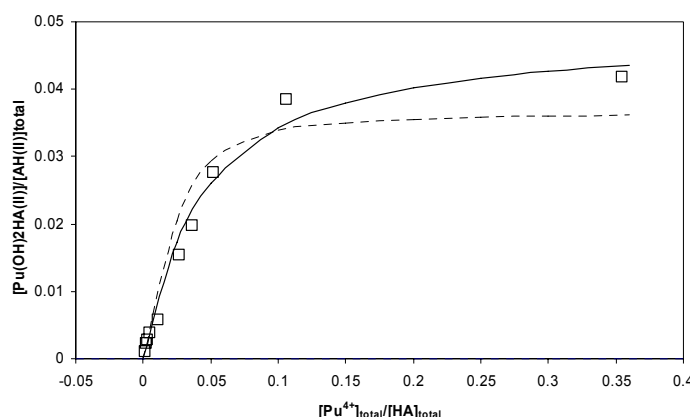


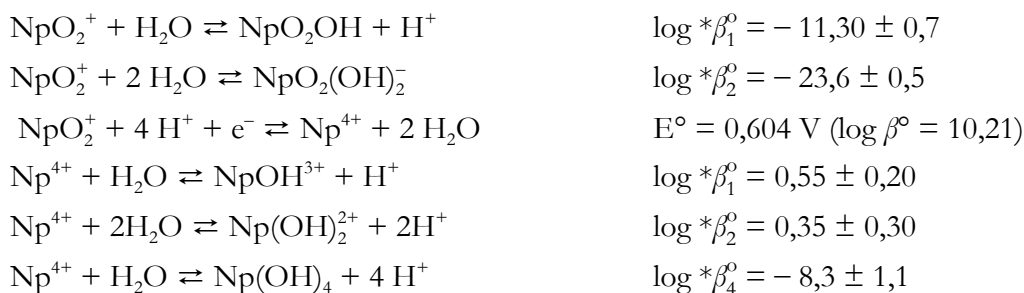
Figure 3-43 : Représentation de l'équation 3-6 dans le cas du $\text{Pu}(\text{IV})$ à $\text{pH } 2,5$, d'après les données de Buda *et al.* (2008).

d) Neptunium (IV)

Il n'existe à notre connaissance pas de donnée publiée sur le système $\text{Np}(\text{IV})$. Pirlet *et al.* (1998) constatent un mélange de degré d'oxydation +V et +IV à partir de verre nucléaire en présence d'eau de l'argile de Boom mais ne calculent pas de constante. Une communication au congrès Migration 03 en Corée (Pirlet & Delécaut, 2003) annoncent $\log \beta_{1,3,\text{I}} = 52$ ($\text{Np}(\text{OH})_3\text{AH}(\text{I})$) dans le cadre du modèle de neutralisation de charge pour $6 \leq \text{pH} \leq 9,5$, soit $28,3 \leq \log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Np}^{4+}) \leq 37,3$ pour un modèle à sites discrets.

Une estimation d'une constante globale de réaction entre $\text{Np}(\text{IV})$ et les acides humiques peut être faite à partir des résultats compilés sur le thorium (IV), l'uranium (IV) et le plutonium (IV) en estimant

que les mesures brutes sur les An(IV) et Np(IV) seraient comparables, comme cela est le cas par exemple dans le cas des actinides et lanthanides trivalents (cf. Tableau 3-2 page 81). En utilisant les données de complexation recommandées par Guillaumont *et al.* (2003).



Dans l'intervalle de $p\text{H}$ que nous avons utilisé pour la détermination de l'équation 3-8, seule l'espèce $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ est significativement en solution. Si nous considérons que Np(IV) possède un comportement comparable à celui de Th(IV), l'écart entre les valeurs des constantes globales à un $p\text{H}$ donné est proportionnel au rapport des coefficients de Ringböm. Ainsi, pour une valeur de constante globale déterminée pour Th(IV), il est possible de proposer une valeur de $\log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Np}^{4+})$ dans les mêmes conditions. L'expression 3-8 pourrait donc être réécrite comme suit :

$$\begin{aligned}
 \log {}^{\text{AH}}\beta(\text{An}^{4+}) &\approx \left(3,26 + \log \frac{\alpha_{\text{An}}}{\alpha_{\text{U}}}\right) p\text{H} + \left(0,14 + \log \frac{\alpha_{\text{An}}}{\alpha_{\text{U}}}\right) \\
 \log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Np}^{4+}) &\approx \left(3,26 + \log \frac{10^{7,13}}{10^{5,99}}\right) p\text{H} + \left(0,14 + \log \frac{10^{7,13}}{10^{5,99}}\right) \\
 \log {}^{\text{AH}}\beta(\text{Np}^{4+}) &\approx 4,40 p\text{H} + 1,28
 \end{aligned}$$

Une application peut être faite au cas des eaux du site de Gorleben (Allemagne) dont les compositions et paramètres physico-chimiques sont disponibles dans Kim & Marquardt (1999) par exemple. A titre d'illustration le potentiel de l'eau varie pour les conditions suivantes : $p\text{H} = 7,9$; $[\text{Np}] = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$; $[\text{CO}_2]_{\text{T}} = 8 \text{ mM}$; $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les données sur la chimie du Np sont directement issues dans la compilation de Guillaumont *et al.* (2003). La constante globale de complexation de Np(V) à l'état de traces avec les acides humiques déterminée par Marquardt *et al.* (1996) ou Moulin *et al.* (1996) peut être écrite :



A partir des données originelles sur le Th(IV) dans Reiller *et al.* (2003), une estimation de la réaction entre Np(IV) peut donc être proposée :



Les résultats des calculs de spéciation sont présentés dans la Figure 3-44a où les espèces représentant moins de 5 % n'ont pas été représentées. Dans ce cas, il est clair que la chimie du neptunium est complètement dominée par la complexation humique dans tout le domaine de potentiel. Une appréciation du déplacement du potentiel apparent peut être donnée sur la Figure 3-44b.

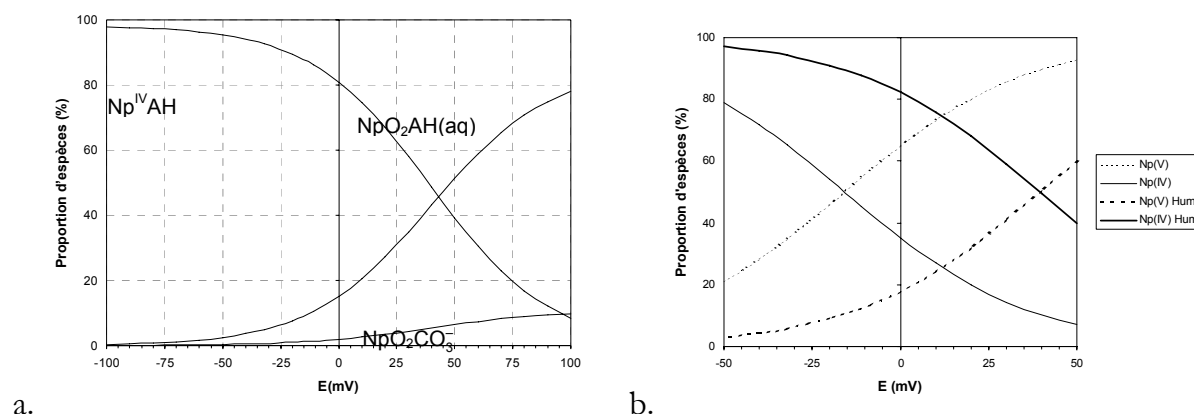
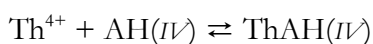


Figure 3-44 : Répartition des espèces du neptunium en fonction du potentiel, dans les conditions d'une eau naturelle : a. $pH = 7,9$; $c_{Np} = 1 \mu g.L^{-1}$; $c_{CO_3} = 8 mmol.L^{-1}$, $c_{AH} = 70 mg.L^{-1}$, $CEP = 5,4 mmol.g^{-1}$; b. dans les conditions d'un site allemand (Gohy 573) : $pH = 7,9$, $c_{Np} = 1 \mu g.L^{-1}$, $c_{CO_3} = 8 mM$, $c_{AH} = 137,5 mg.L^{-1}$.

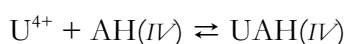
e) Complexes simples CNM

L'utilisation de la CNM pour la quantification des interactions avec les actinides (IV) est relativement récente. Un calcul a été effectué à partir des données disponibles dans la littérature (Tableau 1 dans Nash & Choppin, 1980). Les auteurs ont effectué des expériences de séparation liquide-liquide du thorium en milieu acétate $0,05 mol.L^{-1}/NaClO_4$ $0,05 mol.L^{-1}$. Ce calcul est détaillé dans Reiller (2005), à partir des données d'hydrolyse de Neck & Kim (2001) et ne sera pas développé ici.

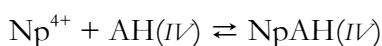


$$\log \beta_{1,IV} = 12,6 \pm 0,6 ; LC(IV) = LC(III).$$

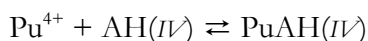
Ces résultats ont été adaptés par analogie aux autres actinides tétravalents dans Reiller (2005) et par Reiller et al. (2008), à partir des données d'hydrolyse de Lemire et al. (2001) pour Np(IV) et Pu(IV) et Grenthe et al. (1992) pour U(IV). Ces valeurs doivent être prises avec beaucoup de prudence comme toute valeur estimée par analogie.



$$\log \beta_{1,IV} = 18,2 \pm 0,6 ; LC(IV) = LC(III)$$



$$\log \beta_{1,IV} = 13,2 \pm 0,6 ; LC(IV) = LC(III)$$



$$\log \beta_{1,IV} = 16,0 \pm 0,6 ; LC(IV) = LC(III)$$

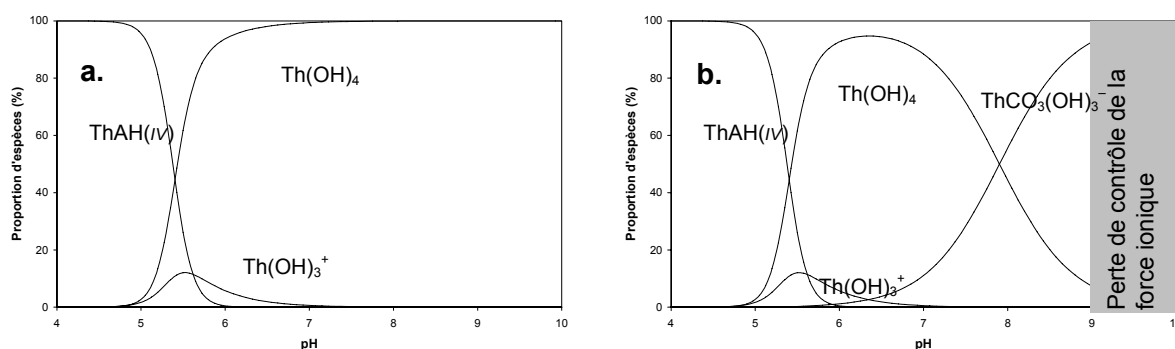


Figure 3-45 : Répartition des espèces du thorium (IV) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte le complexe ThAH(IV) proposé dans ce rapport à partir des données de Nash & Choppin (1980) ; $c_{\text{AH}} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{CEP} = 5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$.

f) Complexe mixte CNM

Une analyse des données issues de Reiller *et al.* (2003) dans Reiller (2005) permet une estimation de la formation d'un complexe mixte de Th^{4+} .



Nous devons remarquer que l'application stricte du modèle tel que décrit dans Kim & Czerwinski (1996) par l'équation (3-5) aboutirait à une concentration infinie en site humique $\text{AH}(l)$, avec une espèce notée $\text{Th(OH)}_4\text{AH}(l)$. Ceci est un non sens, et on peut donc raisonnablement postuler que $\text{Th(OH)}_4(aq)$ se complexe avec des sites $\text{AH}(l)$.

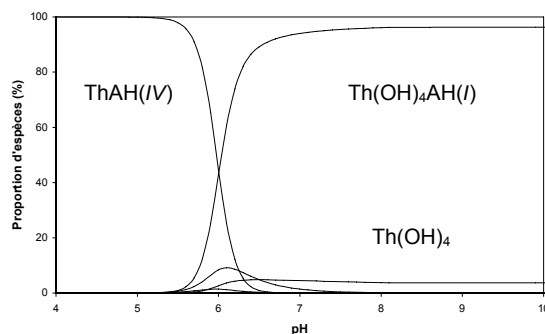


Figure 3-46 : Répartition des espèces du thorium (IV) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes proposés dans ce rapport à partir des données de Nash & Choppin (1980) et de Reiller *et al.* (2003) : $c_{\text{Th}} = 0,1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{CEP} = 5,38 \text{ mmol.g}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.3.4.3. Actinides (V)

Même s'il est maintenant reconnu que les actinides (V) sont réduits par les acides humiques, cette réaction est assez lente (Nash *et al.*, 1981; Sanchez *et al.*, 1985; Kim *et al.*, 1994b; Seibert, 1999; Zeh *et al.*, 1999; André & Choppin, 2000; Artinger *et al.*, 2000b), ce qui a permis de quantifier la complexation humique de NpO_2^+ au laboratoire.

Les travaux de Kim & Sekine (1991) sont assimilables à une description selon l'équilibre (3-1). Rao & Choppin (1995) ainsi que Moriyama *et al.* (1995) proposent des valeurs comparables pour $\log^{AH}\beta(\text{NpO}_2^+) = 2,3$ et $2,7$ respectivement.

L'influence de la concentration en neptunium (V) a aussi été mise en évidence comme dans le cas des actinides (III). Les déterminations de Glaus *et al.* (1994; 1997; 2000), Marquardt *et al.* (1996), Moulin *et al.* (1996) et de Seibert *et al.* (1999; 2001) sont concordantes pour donner une valeur de $\log^{AH}\beta$ comprise dans l'intervalle 4,5–5,0 à l'état de trace. Dans ces conditions la complexation humique de NpO_2^+ est limitée à de fortes concentrations d'acide humique (Tanaka & Senoo, 1995; Reiller & Moulin, 1998).

En ce qui concerne le neptunium (V), les premières applications de la CNM remontent aux travaux de Kim & Sekine (1991) en spectrophotométrie UV-Visible dans le domaine de pH entre 6 et 9. Cette technique impose une concentration en NpO_2^+ de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et conduit à :

$$\text{NpO}_2^+ + \text{AH}(l) \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{AH}(l) \quad \beta_{1,l} = \frac{[\text{NpO}_2\text{AH}(l)]}{[\text{NpO}_2^+][\text{AH}(l)]} = 10^{3,66} \quad (3-26)$$

Les données originelles disponibles dans l'article permettent de recalculer partiellement les constantes proposées par les auteurs. Néanmoins, on peut constater un certain nombre de raccourcis qui ne permettent pas de retrouver exactement les constantes proposées. Notamment, les auteurs n'utilisent pas l'expression 3-9, ce qui peut s'expliquer à la vue des corrélations obtenues (Figure 3-47).

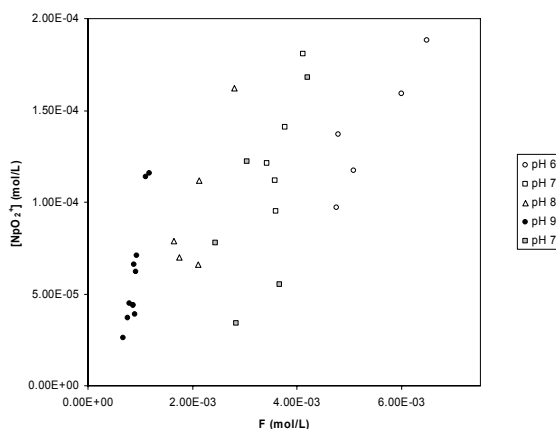


Figure 3-47 : Représentation de l'équation 3-9 pour le neptunium (V) d'après Kim & Sekine (1991).

Les constantes obtenues sont estimées par décomposition de spectres UV-Vis et moyennées sur les différentes expériences, après avoir obtenu des $\log^{AH}\beta$ variant avec le pH . Ensuite, les auteurs utilisent l'équation 3-6 pour donner des valeurs de $LC(l)$ en fonction du pH et des valeurs constantes de $\log \beta_{1,l}$. Si les auteurs donnent effectivement des valeurs de $LC(l)$, les valeurs de $\log \beta_{1,l}$ sont ensuite recalculées.

Il y a de notre point de vue un problème dans l'exposé des données puisque l'ajustement de l'équation 3-6 donne nécessairement $LC(l)$ et $\log \beta_{1,l}$; ces valeurs seront nécessairement fortement corrélées. La façon dont ces valeurs de $LC(l)$ sont obtenues n'est pas clairement explicitée dans le manuscrit.

En revanche en reprenant les valeurs numériques (Tableau 1 dans Kim & Sekine, 1991), et en réajustant l'équation 3-6, on peut obtenir les évolutions de la Figure 3-48.

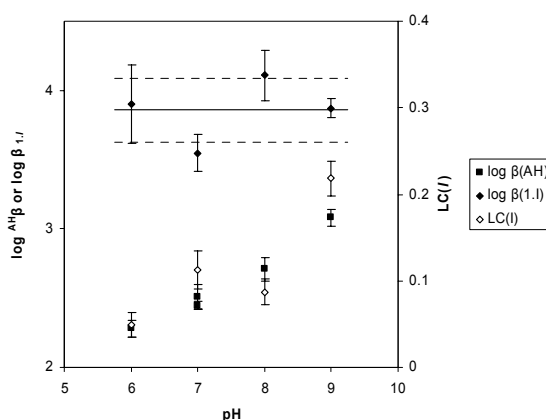


Figure 3-48 : Evolution des valeurs des constantes conditionnelles et corrigées du pH recalculées de Kim & Sekine (1991).

Les ordres de grandeurs des constantes obtenus dans les conditions expérimentales de relativement forte concentration en Np(V) sont confirmés par d'autres travaux (Marquardt & Kim, 1998; Seibert *et al.*, 2001). Marquardt & Kim (1998) comparent des données de la littérature et proposent une évolution de $\text{LC}(I)$ en fonction du pH . Cette relation est proposée sur la Figure 3-49, dont nous avons aussi estimé les incertitudes.

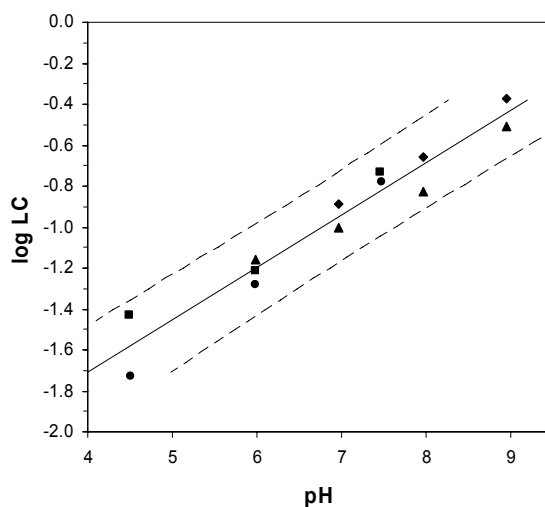


Figure 3-49 : Compilation de données sur la complexation de Np(V) dans le cadre du modèle de neutralisation de charge d'après Marquardt & Kim (1998).

En revanche, lorsque la concentration en neptunium totale est plus faible, Marquardt *et al.* (1996) et Seibert *et al.* (2001) ont noté une différence significative avec les valeurs initiales de Kim & Sekine (1991) lorsque le neptunium (V) est à l'état de trace ($< 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$). Ce qui est confirmée par Moulin *et al.* (1993) et par Jain *et al.* (2007).



Marquardt *et al.* (1996) ont conduit des expériences en EIF et en échange anionique entre pH 5 et 9, à des concentrations en Np(V) de 10^{-13} mol.L⁻¹. Cette concentration est beaucoup trop faible pour que l'équation 3-9 soit appliquée et les auteurs utilisent l'équation 3-6. La numérisation des figures de l'article permet de recalculer les valeurs de $\log \beta_{1,l}$ avec les valeurs de $LC(l)$ de Kim & Marquardt (1998). Des valeurs autour de $\log \beta_{1,l} = 4,5-5,0$ sont alors obtenues.

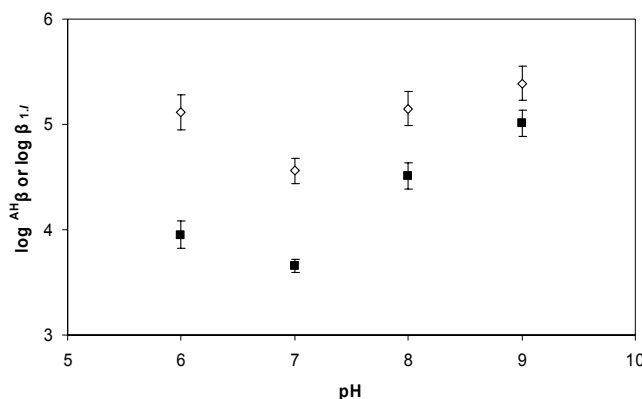
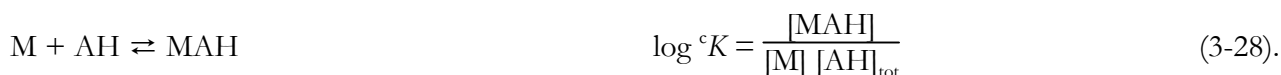


Figure 3-50 : Estimation des constantes de complexation de Np(V) $\log {}^{AH}\beta$ (■), sans prise en compte de la $LC(l)$ et $\log \beta_{1,l}$ (◇) en tenant compte de $LC(l)$, par un acide humique en fonction du pH d'après Marquardt *et al.* (1996).

Plus récemment, Glaus *et al.* (2000), Seibert *et al.* (2001), et Jain *et al.* (2007) ont aussi pu vérifier la variation de la constante apparente en fonction de la concentration en neptunium (V). Les travaux du Paul Scherrer Institut sur NpO_2^+ sont reportés dans le rapport Glaus *et al.* (1997) et ont fait l'objet de deux publications (Glaus *et al.*, 2000; Hummel *et al.*, 2000). Les données brutes sont disponibles dans Glaus *et al.* (1997) ou en téléchargement sur internet.* Un traitement en CNM est possible à partir de ces données.

Dans leurs expériences, les auteurs placent un sac à dialyse contenant une solution de substances humiques dans une solution de complexant (oxalate, carbonate, acide iminodiacétique ou nitrilotriacétique) compétiteur marqué avec un radionucléide. Le déplacement de l'équilibre RN-complexant par la réaction avec les substances humiques et le passage du RN à l'intérieur du sac à dialyse permettent de quantifier l'interaction métal-SH par rapport à l'équilibre complexant-métal. La qualité des constantes obtenues est donc fortement liée à la qualité des constantes entre le métal et le complexant compétiteur.

Les auteurs modélisent leurs résultats en appliquant l'équilibre suivant :



Le coefficient d'interaction cK est conditionnel au pH et à la concentration en substances humiques. L'expression permettant de le calculer est écrite comme suit :

$${}^cK = \frac{Q \alpha}{C_{SH,\text{int}} - C_{SH,\text{ext}} (Q+1)} \quad (3-29).$$

* http://les.web.psi.ch/data_reports/

C_{SH} est la concentration en substance humique (g.L^{-1}). Q est le coefficient de distribution du RN entre l'intérieur et l'extérieur du sac à dialyse :

$$Q = \frac{A_{\text{int}}}{A_{\text{ext}}} - 1 \quad (3-30),$$

où A_{int} et A_{ext} sont respectivement les activités du RN à l'intérieur et à l'extérieur du sac à dialyse.

Le coefficient de complexation du métal à l'état de trace avec les espèces autres que les substances humiques, α , est défini :

$$\alpha = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^L \left(\frac{[L]_{\text{tot}}}{1 + \sum_{j=1}^m \beta_j^H [H^+]^j} \right)^i + \sum_{k=1}^p \frac{{}^*\beta_k^{\text{H}_2\text{O}}}{[H^+]^{-k}}$$

où les β_i^L sont les constantes cumulatives de complexation entre le ligand compétiteur L et le métal ; β_i^H sont les constantes d'ionisation du ligand ; ${}^*\beta_k^{\text{H}_2\text{O}}$ sont les constantes cumulatives d'hydrolyse du cation par rapport à l'eau.

L'équation (3-29) peut être directement adaptée au modèle CNM en considérant que la concentration en site humique $[SH(Z)] = (SH) \times PEC \times LC / \alpha$. L'expression générale, en incluant la possibilité de complexes mixtes s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \log \beta_{1,n,z} &= \log {}^cK - \log PEC - n \log [OH^-] - \log LC(Z) + \log Z \\ \log \beta_{1,n,z} &= \log {}^{\text{AH}}\beta - n \log [OH^-] - \log LC(Z) + \log Z \end{aligned}$$

NpO_2^+ n'est pas hydrolysé pour des pH inférieurs à 10 et les auteurs n'utilisent donc pas de ligand ; la formation de complexes mixtes n'est donc pas prise en compte.

La réinterprétation des données de Glaus et al. (2000)* à force ionique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec l'acide humique Aldrich, donne $3,30 \leq \log {}^{\text{AH}}\beta \leq 4,07$, croissante avec le pH . Si l'on applique directement la relation entre $\log LC(I)$ et le pH déterminée par Marquardt & Kim (1998) (cf. Figure 3-49), on obtient l'évolution de $\log \beta_{1,I}$ de la Figure 3-51. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, les valeurs sont légèrement décroissantes et non constantes.

La grande incertitude sur $\log \beta_{1,I}$ provient du calcul par propagation d'erreur (cf. Figure 3-49). Ceci peut être dû au fait que la relation entre $LC(I)$ et le pH de Marquardt & Kim (1998) est déterminée sur trois extraits humiques et semble sur-estimer la quantité de sites disponibles à faible pH . Néanmoins, les valeurs autour de 4,5 pour une concentration en neptunium (V) de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ sont en très bon accord avec les données de Marquardt *et al.* (1996).

* http://les.web.psi.ch/data_reports/

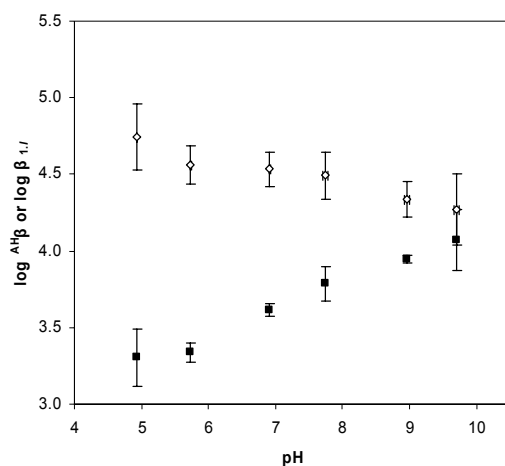


Figure 3-51 : Réestimation de la complexation de Np(V) de Glaus *et al.* (2000) par les acides humiques dans le cadre du modèle de neutralisation de charge, $\log^{AH}\beta$ (■) sans prise en compte de $LC(I)$, et $\log \beta_{1,1}$ en prenant en compte $LC(I)$.

Seibert *et al.* (1999; 2001) après des expériences en trace de Np(V) en électrophorèse, en échange ionique et en ultrafiltration confirment les résultats de Marquardt *et al.* (1996). Après numérisation des données, on peut obtenir notamment la comparaison des données de Seibert *et al.* (2001) et celle réinterprétées de Glaus *et al.* (2000) sur la Figure 3-52. De plus, Seibert *et al.* (2001) complètent ces données vers des concentrations en métal plus importantes rejoignant ainsi les données de Kim & Sekine (1991).

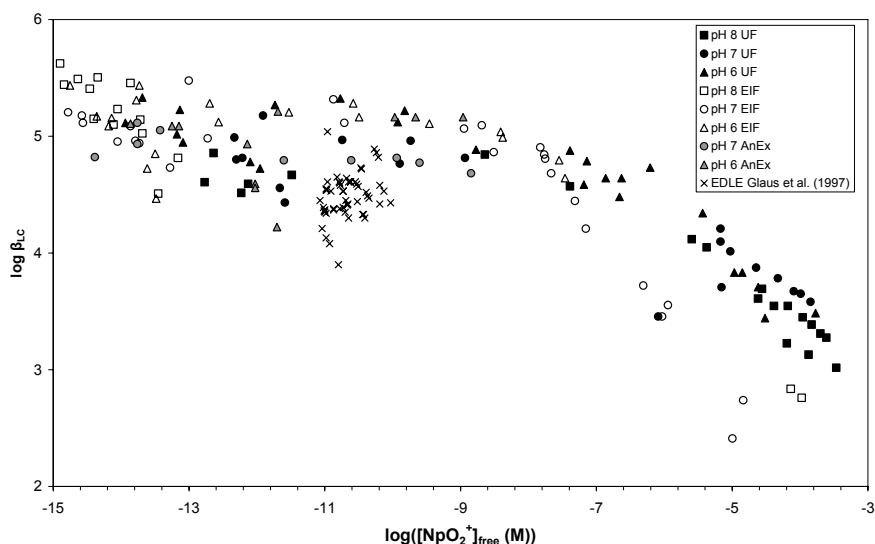


Figure 3-52 : Comparaison des données de Seibert *et al.* (2001) et Glaus *et al.* (2000) pour le neptunium (V) selon le modèle de neutralisation de charge.

Des calculs de répartition d'espèces peuvent être effectués avec les deux valeurs de constantes (Figure 3–32). Lorsque la valeur haute est retenue dans le cas d'un site fortement concentré en acide humique, la chimie de Np(V) est totalement contrôlée par les acides humiques.

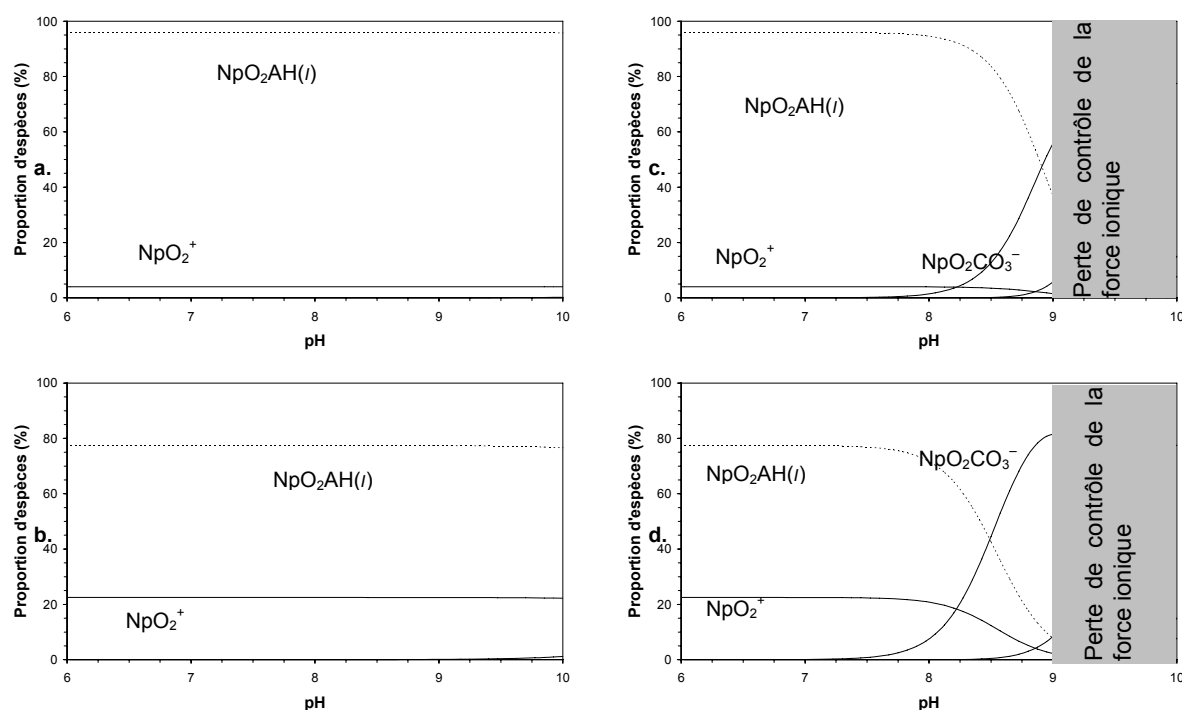


Figure 3-53 : Répartition des espèces du neptunium (V) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes proposés par Marquardt *et al.* (1996) (a,c) et Kim & Sekine (1991) (b,d), données de complexation de Guillaumont *et al.* (2003) : $c_{\text{Np(V)}} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{CEP} = 5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; a, b. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-12} \text{ atm}$, c, d. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$.

3.3.4.4. Uranium (VI)

L'ion uranyle VI (UO_2^{2+}) est le seul ion actinyle VI stable dans l'eau dont la réduction n'a pas été observée en présence d'acide humique (Czerwinski *et al.*, 1994; Moulin *et al.*, 1996), contrairement à PuO_2^{2+} (Nash *et al.*, 1981; Sanchez *et al.*, 1985; André & Choppin, 2000). Seules les utilisations d'extraits synthétiques contenant du cathéchol (Sachs *et al.*, 2004a), ou des produits de dégradation hydrothermaux du bois en contexte minier (Abraham *et al.*, 1999a; Abraham *et al.*, 1999b; Baraniak *et al.*, 1999; Abraham, 2002), ou l'assistance de bactéries (Gu *et al.*, 2005), permettent la réduction vers U(IV). La majeure partie des auteurs s'accorde sur les valeurs des constantes apparentes de complexation humique de UO_2^{2+} très proches de celles des actinides trivalents (Li *et al.*, 1980; Higgo *et al.*, 1993; Moulin *et al.*, 1996; Glaus *et al.*, 2000; Hummel *et al.*, 2000; Lenhart *et al.*, 2000).

a) Modèles discrets

Nous ne discuterons pas des données de Shanbhag & Choppin (1981), car l'analyse de ces données révèle une incohérence de traitement. Les données de Borovec *et al.* (1979) sont obtenues avec des concentrations en uranium (VI) relativement importantes ($10^{-5} \leq c_{\text{U}} \leq 2 \cdot 10^{-3}$) pour des valeurs de pH assez faibles pour assurer la bonne stabilité d'un acide humique ($0,8 \leq pH \leq 3,4$). Ce qui peut paraître étonnant au vu de la flocculation des acides humiques pour des pH inférieurs à 4. L'analyse des données donnerait une constante assez faible en accord avec le peu de fonctions ionisées pour ces valeurs de pH ($\log K \approx 3,4$).

Higgo *et al.* (1993) utilisent la méthode de Schubert pour déterminer les constantes conditionnelles en unité massique ($^{\circ}K$) pour un acide fulvique d'un aquifère (Drigg, Cumbria, Royaume-Uni), pour une concentration totale en uranium d'environ $6,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Bien que la pente obtenue ne soit pas rigoureusement 1, mais $1,2 \pm 0,06$, à $pH \approx 5,2-5,4$ les valeurs de $\log ^{\circ}K$ sont de l'ordre de $3,5 \pm 0,1$. Sachant que l'acide fulvique utilisé possède $8,88 \text{ mmol.g}^{-1}$ une valeur de l'ordre de $\log ^{\text{AH}}\beta = 5,5 \pm 0,1$ peut être estimée.

Les travaux de Laszak (1997) ont été menés en spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) en titrant l'uranium à pH fixé par une solution d'acide humique commercial (Aldrich). L'auteur propose l'équilibre suivant à $pH = 4-5$:



Avec une valeur de capacité complexante $W = 1,3 \text{ mmol.g}^{-1}$. Les valeurs de Laszak (1997) et Higgo *et al.* (1993) sont donc en bon accord. Néanmoins, le mode de détermination de Laszak (1997) pose quelques problèmes car le point final de titrage n'est pas atteint sans équivoque, ce qui amène une grande incertitude sur la constante de complexation.

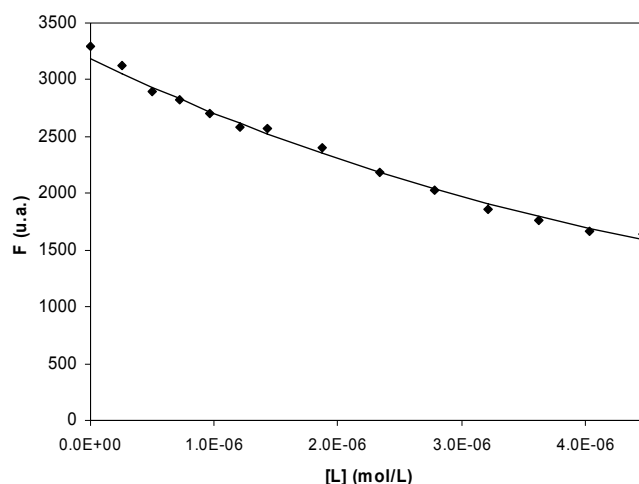


Figure 3-54 : Estimation de la constante conditionnelle de complexation de U(VI) d'après Laszak (1997), pH 5, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Li *et al.* (1980) proposent deux types de sites avec les constantes à $pH = 6$, pour les acides humiques fournis par un autre chercheur* : les paramètres proposés sont $\log ^{\text{AH}}\beta_1 = 6,73$ avec $W_1 = 1 \text{ mmol.g}^{-1}$, et $\log ^{\text{AH}}\beta_2 = 4,72$ avec $W_2 = 9,5 \text{ mmol.g}^{-1}$. Pour les acides fulviques de même origine au même pH , ils proposent $\log ^{\text{AF}}\beta_1 = 7,43$ avec $W_1 = 0,2 \text{ mmol.g}^{-1}$, et $\log ^{\text{AF}}\beta_2 = 5,56$ avec $W_2 = 3,8 \text{ mmol.g}^{-1}$. Les valeurs des sites forts sont légèrement inférieures aux valeurs déterminées par d'autres auteurs à pH 4-5.

L'uranium (VI) subi une hydrolyse importante à pH 5-6 et pour connaître la valeur de $\log ^{\text{SH}}\beta(\text{UO}_2^{2+})$ il est nécessaire de corriger du coefficient de Ringböm. Pour une concentration totale en substances humiques de 20 mg.L^{-1} , la concentration initiale d'uranium dans l'expérience est comprise entre 1 et 50 mg.L^{-1} soit entre $4,2 \cdot 10^{-6}$ et $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, soit au-dessus de la solubilité de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ selon Guillaumont *et al.* (2003). La correction n'est pas aisée, car au moins deux complexes polynucléaires

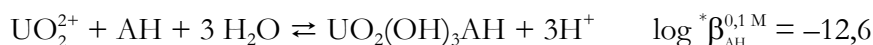
* D. S. Gamble (Soil research institut, Agriculture Canada, Ottawa, Ontario)

$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ seraient présents. Cela nécessiterait une résolution numérique à partir des données originelles. Même si la présence de substances humiques augmente la solubilité de l'uranium, les valeurs déterminées pour les sites faibles pourraient être entachées d'erreurs dues à la précipitation. Pour les sites forts, si nous faisons l'hypothèse que ces complexes polynucléaires ne sont pas présents, $\alpha = 5,16$ soit $\log \alpha = 0,71$, et $\log {}^{\text{AH}}\beta_1(\text{UO}_2^{2+}) = \log {}^{\text{AH}}\beta_1 + \log \alpha = 7,45$. Ces données sont à prendre avec prudence car il n'est pas à exclure que UO_2OH^+ participe à la complexation. Cette valeur est assez proche de celle déterminée par Lenhart *et al.* (2000) selon le même mécanisme, $\log {}^{\text{AH}}\beta = 6,75 \pm 0,15$. Comme nous le verrons plus tard, Zeh *et al.* (1997) postulent l'existence de ce type de complexe mixtes $\text{UO}_2\text{OHAH}(I)$. En revanche, Marang (2007) en utilisant le modèle NICA-Donnan, qui sera développé plus tard, n'a pas noté la nécessité d'utiliser ce type de complexe mixte pour un pH de 5,5.

A partir du spectre de fluorescence d'une solution à pH = 10,5 en atmosphère $\text{N}_2(\text{g})$ comportant le complexe $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ selon des données recommandées par Grenthe *et al.* (1992), dont le spectre et le temps de vie sont disponibles dans Moulin *et al.* (1998), et titrage de cette solution par l'acide humique Aldrich, Laszak (1997) propose aussi la formation d'un complexe mixte selon l'équilibre :



que l'on peut aussi écrire :



avec une capacité complexante $W = 17 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Cette valeur de W paraît très importante au vu de la capacité d'échange en proton déterminée en titrage potentiométrique de $5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$, ou par des méthodes de titrages indirectes en retour* pour ce même acide humique – CEP = $7,06 \text{ mmol.g}^{-1}$ (Kim *et al.*, 1991a) –, ou pour d'autres acides humiques (Milne *et al.*, 2001). Nous devons noter que lors de l'ajustement des données de Laszak (1997), les valeurs de W et $\log \beta$ sont inévitablement fortement corrélées. Il est donc difficile de statuer sur cette valeur.

L'utilisation de ces données, pour un calcul dans des conditions de pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$ atmosphérique ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$), donne des résultats en accord avec d'autres données de la littérature (Zeh *et al.*, 1997). Il n'en est pas de même pour des pressions partielles de $\text{CO}_2(\text{g})$ plus faibles où le complexe mixte hydroxo-humique dominerait la spéciation jusqu'à des valeurs de pH > 11, ce qui n'est pas en accord avec les données expérimentales de Zeh *et al.* (1997), où aucun complexe humique n'est retenu par une membrane d'ultrafiltration de seuil de coupure 1 kDa au-delà de pH = 10.

Il nous faut rappeler ici la difficulté d'obtenir les conditions physico-chimiques complètes des expériences par la lecture des publications puisque les références des gaz utilisés par Zeh *et al.* (1997) pour fixer la pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$ à 0% ne sont pas disponibles. Les auteurs ne précisent pas non plus si le gaz est purifié par passage dans un piège,† ni le type de traitement que les membranes ont

* $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pour le nombre de site total, et $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ pour le nombre de sites carboxyliques.

† $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ saturé.

subit afin d'éliminer la couche protectrice de glycérine. Il est donc difficile d'apprécier la spéciation de UO_2^{2+} particulièrement sensible au système carbonate à $\text{pH} = 10$.

Cette remarque ne s'applique pas aux travaux de Laszak (1997) et de Moulin *et al.* (1998) en SLRT, puisque l'obtention d'un signal de fluorescence exploitable à $\text{pH} = 10$ indique que le complexe $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ n'est pas présent en solution (Scapolan *et al.*, 1998). En revanche, l'hypothèse de Laszak (1997) d'un complexe mixte entre les acides humiques, négatif quel que soit le pH , dans un domaine où l'uranium est sensé se trouver sous forme du complexe négatif $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, est *a priori* étonnante. Néanmoins, Roßberg *et al.* (2000) semblent montrer que des complexes entre l'uranyle et les composants de dégradation de la lignine tels que le catéchol (1,2-dihydroxybenzène) ou l'acide protocatéchuïque (acide 3,4-dihydroxybenzoïque), ionisé dans cette gamme de pH , forment des complexes forts avec l'uranium (VI) jusqu'à des pH supérieurs à 10. Les auteurs annoncent un environnement de cinq groupements OH issus de fonctions phénoliques autour de UO_2^{2+} , en accord avec les stoechiométries annoncées ($\text{UO}_2\text{H}_2\text{Cat}_3^{2-}$ et $\text{UO}_2\text{PCA}_3^{7-}$). Si ces complexes sont susceptibles de se former, ils devraient être observables dans le cas des substances humiques : ce que n'observent pas Zeh *et al.* (1997).

Glaus *et al.* (2000), quant à eux, semblent aussi montrer la formation de complexes humiques de l'uranium (VI) pour des valeurs de pH supérieures à 9. L'utilisation des données de base de ce travail, disponibles dans Glaus *et al.* (1997) ou sur internet,* permettent de calculer l'évolution de $\log^{AH}\beta$ en fonction du pH et ainsi de recalculer un diagramme de spéciation pour l'uranium (VI) en présence de 100 mg.L^{-1} d'acide humique de CEP $5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$ (Figure 3-55). Il est à noter ici que les auteurs ne considèrent pas la donnée d'hydrolyse de $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ de la revue de Grenthe *et al.* (1992), $\log^*\beta_2^0 \leq -10,3$, mais une valeur plus proche de celle d'auteurs comme Lemire & Tremaine (1980) ou Choppin & Mathur (1992), soit $\log^*\beta_2^0 = -12,6$, depuis reprise dans Guillaumont *et al.* (2003). Les données expérimentales de Glaus *et al.* (1997; 2000) en milieu carbonate montrent aussi une diminution de l'influence des complexes humiques.

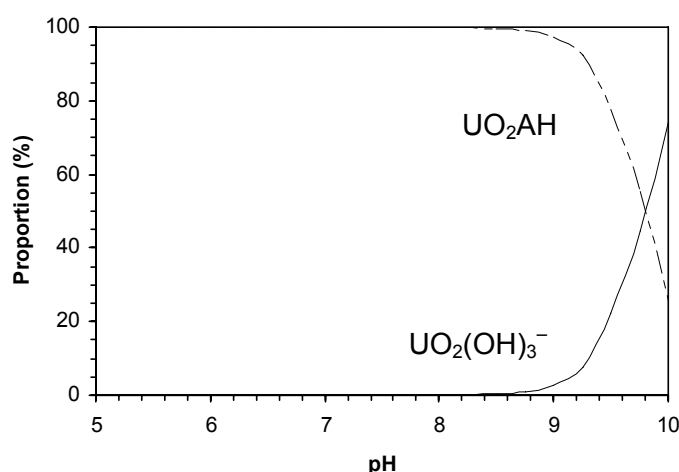


Figure 3-55 : Complexation de l'uranium (VI) par les acides humiques : $c_{\text{AH}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = $5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$, d'après les données originelles de Glaus *et al.* (2000).

* http://les.web.psi.ch/data_reports/

Lubal *et al.* (2000) proposent des valeurs de $\log {}^{\text{AH}}\beta$ pour une concentration en U(VI) assez importante ($c_U = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 5. Les auteurs utilisent une électrode sélective à membrane qui limite le domaine de concentration de 10^{-2} à $10^{-5} \text{ mol.U.L}^{-1}$ (Bertrand *et al.*, 1983), et qui impose que la force ionique ne soit pas contrôlée en raison d'interférences (Lubal & Havel, 1997). En raison de la solubilité de $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les valeurs à pH 5 sont sujettes à caution. Les valeurs à pH 3 posent aussi problème en raison de modifications structurales attendues. Non seulement les auteurs ne semblent pas prendre en compte la solubilité de la schoepite, mais le calcul du coefficient de Ringbom, par Grenthe *et al.* (1992), doit être réestimé en fonction de la mise à jour des données dans Guillaumont *et al.* (2003). La forte prédominance attendue de $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ influençant fortement la valeur finale de $\log {}^{\text{AH}}\beta$. Ces données ne seront donc pas prises en compte dans la suite.

De même, Wei *et al.* (2007) utilisent des concentrations totales en uranium (VI) de l'ordre de 20 mg.L^{-1} ($c_U = 8,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et des concentrations en acides humiques de 500 mg.L^{-1} . Les auteurs constatent des courbes de sorption en cloche comme d'autres auteurs mais avec des maxima autour de pH 2-3. La séparation s'effectue par centrifugation et la quantification de U(VI) se fait par la méthode de l'arsenazo III. Les concentrations en uranium (VI) utilisées semblent trop importantes et il est permis de suspecter que la diminution de sorption soit en fait une agrégation due à la complexation de U(VI).

Il est donc difficile d'avoir une opinion tranchée sur les différentes données à pH proche de la neutralité sur le système puisque les études donnent des résultats parfois contradictoires. Ces ambiguïtés pourraient être levées en utilisant un piège à $\text{CO}_2(\text{g})$ – solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ ou de $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})$ – permettant d'assurer une pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$ de 10^{-12} atm . Quoi qu'il en soit, il semble que les carbonates soient des compétiteurs puissants des substances humiques pour la complexation de UO_2^{2+} .

b) Modèle polyélectrolytique

Choppin & Allard (1985) ont proposé des expressions pour UO_2^{2+} à partir de données expérimentales des travaux de Li *et al.* (1980). Au vue des réserves que nous avons présentées sur ces derniers travaux, l'application de ces équations pourrait être problématique et nous ne recommanderions pas d'utiliser ces équations.

c) Neutralisation de charge : complexes simples

Dans le cadre du modèle de neutralisation de charge, Czerwinski *et al.* (1994) ont mené des expériences en SLRT, ultrafiltration et échange anionique. En suivant le même traitement de données que pour $\text{Am}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$ ils proposent pour l'équilibre suivant les constantes reportées dans le Tableau 3-4



L'estimation obtenue en utilisant complètement l'équation (3-9) n'est pas significativement différente. D'après la linéarisation de la Figure 3-56 qui regroupe toutes les données obtenues par Czerwinski *et al.* (1994) nous obtenons $\log \beta_{1,\text{II}} = 6,15 \pm 0,07$ ce qui est en très bon accord, avec une valeur de $\text{LC}(\text{II}) = 0,183 \pm 0,005$. Ces données sont corroborées par d'autres équipes sur des acides

humiques commerciaux (Montavon *et al.*, 2000; Pompe *et al.*, 2000). La réinterprétation des données de Beneš *et al.* (1999) est aussi concordante.

Tableau 3-4 : Détermination de la constante de complexation de l'équilibre (3-31) Czerwinski *et al.* (1994) et estimation à partir de l'utilisation de l'équation (3-9).

Technique	$\log \beta_{1..II}$	$\log \beta_{1..II}$ Estimation linéaire	LC(II)
Czerwinski <i>et al.</i> (1994)			
SLRT	$6,37 \pm 0,16$	$6,33 \pm 0,15$	$0,165 \pm 0,011$
Ultrafiltration	$6,13 \pm 0,13$	$6,12 \pm 0,04$	$0,185 \pm 0,003$
Echange anionique	$6,17 \pm 0,36$	$6,16 \pm 0,11$	$0,186 \pm 0,046$
Moyenne		$6,15 \pm 0,39$	$0,179 \pm 0,047$
Estimation totale	$6,16 \pm 0,13$	$6,15 \pm 0,03$	$0,183 \pm 0,003$
Montavon <i>et al.</i> (2000)			
Echange Anionique		$6,07 \pm 0,07$	$0,188 \pm 0,006$
Pompe <i>et al.</i> (2000)			
		$6,12 \pm 0,13$	$0,174 \pm 0,010$
		$6,16 \pm 0,16$	$0,180 \pm 0,017$
Beneš <i>et al.</i> (1999)	$6,14 \pm 0,12$	$6,13 \pm 0,10$	$0,191 \pm 0,007$

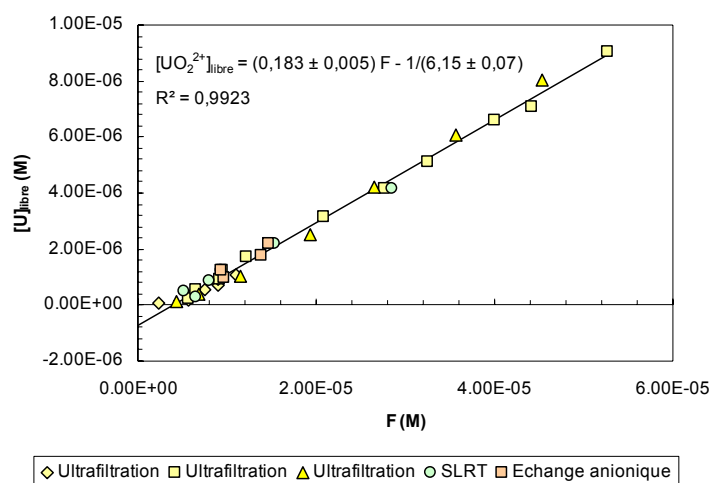


Figure 3-56 : Représentation de l'équation 3-9 dans le cas de l'ion UO_2^{2+} (Czerwinski *et al.*, 1994).

D'autres travaux peuvent être directement comparés à ceux de Czerwinski *et al.* (1994). Il est à noter qu'une erreur s'est glissée dans le Tableau 1 de Montavon *et al.* (2000), puisque les valeurs de $[\text{U(VI)}]_{\text{libre}}$ et de $[\text{UHA}]$ sont inversées pour les forces ioniques de 4 mmol.L⁻¹ ; d'autres ont aussi été inversées ailleurs. Néanmoins, après consultation de l'auteur principal, les données remise en ordre peuvent être traitées selon le formalisme de la CNM. Dans l'article originel, les auteurs estiment que la proportion d'espèces hydrolysées est trop importante pour appliquer directement la relation entre F et $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{libre}}$, et emploient une méthode itérative « manuelle » pour déterminer $\log^{\text{AH}} \beta_{1..II}$ et LC(II). Les données exploitées sont obtenues à pH 4 et 5 ; si la valeur du coefficient de Ringböm à pH 5 ($\alpha = 1,31$, soit 77% de UO_2^{2+}) selon les données d'hydrolyse de Guillaumont *et al.* (2003), le coefficient de Ringböm à pH 4

n'est que de $\alpha = 1,03$, ce qui permet de considérer que UO_2^{2+} est l'espèce inorganique majoritaire ; 97% de UO_2^{2+} . Les données peuvent donc être traitées directement par l'expression (3-9), comme on peut le voir sur la Figure 3-57. Ces données sont à deux forces ioniques différentes, et montrent des paramètres d'ajustement très fortement différents. Nous ne conserverons que les valeurs obtenues à la force ionique de 0,1 mol.L⁻¹.

Pompe *et al.* (1998) ont, quant à eux, utilisé un acide humique « synthétique » issu d'une réaction mélanoidique entre glycine, phenylalanine et xylose, l'acide humique Aldrich et l'acide humique naturel du marais de Kleiner Kranichsee (Frontière Allemagne-République Tchéque). Dans l'article, seules les figures de $[\text{UO}_2\text{AH}(\text{II})]/[\text{AH}(\text{II})]_{\text{T}} = f(c_{\text{U}}/[\text{AH}(\text{II})]_{\text{T}})$ sont disponibles. Les valeurs numériques ne le sont pas en dehors des concentrations minimales et maximales en uranium (VI) et les concentrations massiques en acides humiques. La numérisation de la figure permet de recalculer les valeurs de c_{U} , $[\text{UO}_2\text{AH}(\text{II})]$ et $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{libre}}$. De là, les valeurs du paramètre F (Equation 3-9) sont recalculées, ce qui donne les valeurs de $\log \beta_{1,\text{II}} = 6,12 \pm 0,13$ et $\text{LC}(\text{II}) = 0,174 \pm 0,010$. Les valeurs de Beneš *et al.* (1999) peuvent aussi être utilisées et sont reportées sur la Figure 3-57

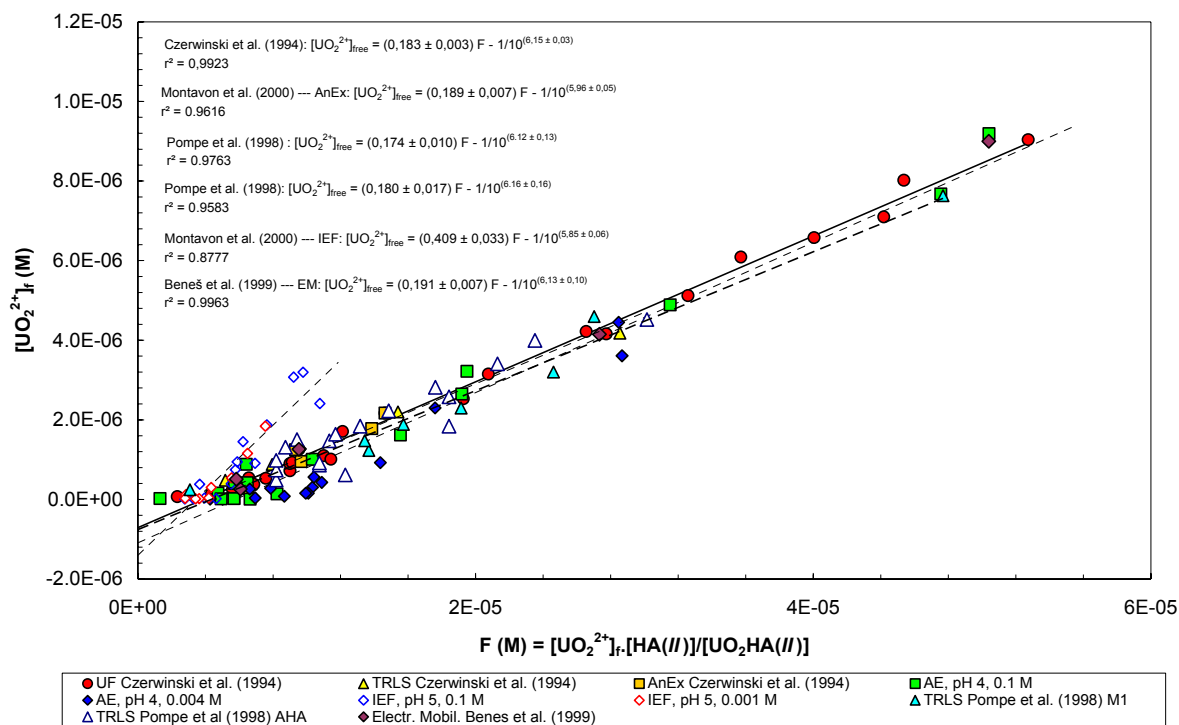


Figure 3-57 : Représentation de l'équation 3-9 dans le cas de l'ion UO_2^{2+} à pH 4 et 5, d'après les données de Czerwinski et al. (1994), Montavon *et al.* (2000), Pompe et al. (2000) et Beneš et al. (1999).

Nous pouvons remarquer que ces valeurs de $\log \beta_{1,\text{II}}$ pour $\text{UO}_2\text{AH}(\text{II})$ peuvent être directement comparées à celle de $\text{AmAH}(\text{III})$. Cette concordance est à rapprocher de la charge résiduelle +3,2 que porte l'uranium (VI) dans l'ion moléculaire UO_2^{2+} (Choppin & Rao, 1984). Cette différence avec les divalent « vrai » est aussi observée dans le cas de l'interaction entre UO_2^{2+} avec les micelles de surfactifs anioniques (Reiller *et al.*, 1994; Reiller *et al.*, 1996). De plus, la valeur de $\text{LC}(\text{II}) = 0,185$ à pH = 4 pour l'uranium (VI) peut aussi être comparée à celle de l'américium (III) au même pH, soit $\text{LC}(\text{III}) = 0,216$ (Kim *et al.*, 1993). En revanche, on peut noter que les différentes valeurs de $\text{LC}(\text{II})$ sont beaucoup

moins dispersées que pour $LC(III)$. Cette détermination de $LC(II)$ pour l'ion uranyl est la seule disponible, aussi par la suite, nous utiliserons l'expression de $LC(III)$ (Equation 3-14) en fonction du pH pour représenter la variation de $LC(II)$ pour l'uranyl.

Les données de Higgs *et al.* (1993) peuvent être réinterprétées dans le cadre de la CNM. A partir des valeurs de $^{\circ}K$ ($L.g^{-1}$) et de la CEP = $(8,88 \pm 0,68)$ mmol. g^{-1} , on peut estimer à partir des données précédentes une valeur de $LC(II) \approx 0,4$ vers $pH = 5$. Il vient alors une valeur de $\log \beta_{1,II} \approx 6,2$ calculée selon la moyenne des points de mesure (Tableau 3 de Higgs *et al.*, 1993), ce qui est tout à fait en accord avec les autres déterminations dans cet ordre de grandeur de concentration totale en uranium (VI).

Un calcul de spéciation est effectué dans le cas de l'uranium (VI) (Figure 3-58) en se référant aux constantes d'hydrolyse et de carbonatation issues du travail de compilation de l'AEN (Grenthe *et al.*, 1992; Silva *et al.*, 1995; Guillaumont *et al.*, 2003). Les conditions de concentration en acides humiques sont représentatives des sites allemands étudiés par ces équipes. Dans ces conditions, l'uranium (VI) ne serait pas associé aux acides humiques au-delà de $pH = 8$, ce qui est en contradiction avec des données expérimentales de cette même équipe (Zeh *et al.*, 1997). Ces derniers auteurs utilisent donc un complexe mixte $UO_2OHAH(I)$.

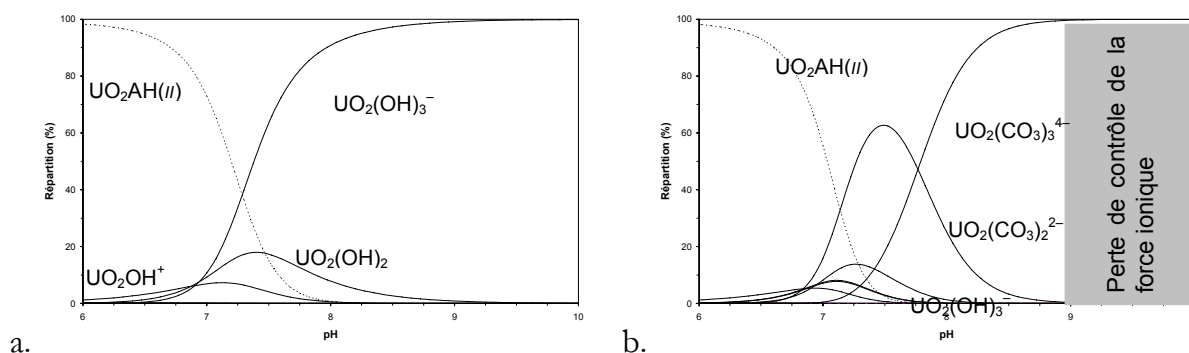


Figure 3-58 : Répartition des espèces de l'uranium (VI) selon le modèle de neutralisation de charge, avec l'espèce proposée par Czerwinski *et al.* (1994) (seules les espèces atteignant 10% sont identifiées) : $c_{U(VI)} = 5 \mu g.L^{-1}$, $c_{AH} = 70 mg.L^{-1}$, CEP = $5,4 mmol.g^{-1}$, $I = 0,1 mol.L^{-1}$; a. $P_{CO_2} = 10^{-12} atm$, b. $P_{CO_2} = 10^{-3,5} atm$.

d) *Modèle de neutralisation de charge : complexes mixtes*

Notons que la contribution des sites phénoliques à la complexation de l'uranium (VI) est montrée par Pompe *et al.* (2000) après estérification par le diazométhane qui tend à faire décroître le nombre de fonctions disponibles. En combinant ce fait avec les résultats de Roßberg *et al.* (2000) sur les complexes U(VI) catechol, la prise en compte de complexe mixte pour représenter l'augmentation de la complexation en fonction du pH n'est donc peut-être pas complètement justifiée.

Zeh *et al.* (1997) ont étudié la complexation humique de l'uranium (VI) dans la gamme de pH de 2 à 10 et en fonction de la pression partielle de $CO_2(g)$. Les auteurs ont obtenu une courbe « en cloche », comme dans le cas de la rétention sur la ferrihydrite (Waite *et al.*, 1994; Schmeide *et al.*, 2000). Les

auteurs obtiennent une rétention de l'uranium (VI) sur les agrégats humiques qui n'est pas compatible avec les données de Czerwinski *et al.* (1994). La constante obtenue par Zeh *et al.* (1997) pour un acide humique issu du site de Gorleben (Gohy 2227, Allemagne) est décrite en fonction des données de complexation en solution de Grenthe *et al.* (1992). Ces travaux posent un certain nombre de problèmes. Lors de cette étude, les auteurs ne disposant que d'une étude à *pH* fixe pour déterminer le paramètre LC (Czerwinski *et al.*, 1994), l'appréciant à partir des données de rétention, disponibles dans l'article et reportées sur la Figure 3-59. Pour palier à la non détermination de la LC, les auteurs postulent deux équilibres de protonation de l'espèce AH(II) non explicités, mais que nous pouvons formaliser ainsi :



Nous devons noter ici une erreur de frappe dans l'article originel où, dans l'équation de bilan, K_{a2} est utilisée à la place de K_{a1} (équation (6) dans Zeh *et al.*, 1997).

Ces deux « constantes d'acidité » sont introduites pour appuyer le fait que deux protons doivent être échangés contre l'ion uranyle UO_2^{2+} , ce qui impliquerait que l'on pourrait définir des pK_a différents pour chaque type de cations. Le nombre de pK_a serait donc dépendant de la charge du cation, de 1 pour NpO_2^+ à 4 pour Th^{4+} par exemple. Nous pouvons noter que la demi-somme des pK_a proposés par Zeh *et al.* (1997), soit 4,39, est proche de la valeur du *pH* de demi neutralisation d'un acide humique analogue du même site (Gohy 573 dans Kim *et al.*, 1990; Kim *et al.*, 1991a).

Les auteurs signalent que ces constantes sont obtenues à partir des données expérimentales pour des *pH* inférieurs à 4, c'est-à-dire lorsque les espèces UO_2^{2+} et $\text{UO}_2\text{AH(II)}$ dominant complètement la spéciation de l'uranium (VI), mais ne précisent pas comment ces constantes sont ajustées. Notons aussi que dans cette zone de *pH*, le second pK_{a2} n'est pas atteint, et la proportion de l'espèce $\text{AH(II)}\text{H}^+$ régulée par pK_{a1} est très faible en regard de l'espèce $\text{AH(II)}\text{H}_2^+$. Un diagramme de répartition de ces espèces fictives peut être tracé sur la Figure 3-60. Il est donc permis de s'interroger sur la détermination de ces « constantes », qui conditionnent la concentration en espèces AH(II) et AH(I) et, par la suite, la détermination de la constante pour l'espèce $\text{UO}_2\text{OHAH(I)}$.

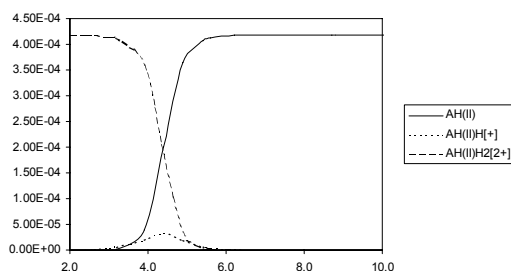
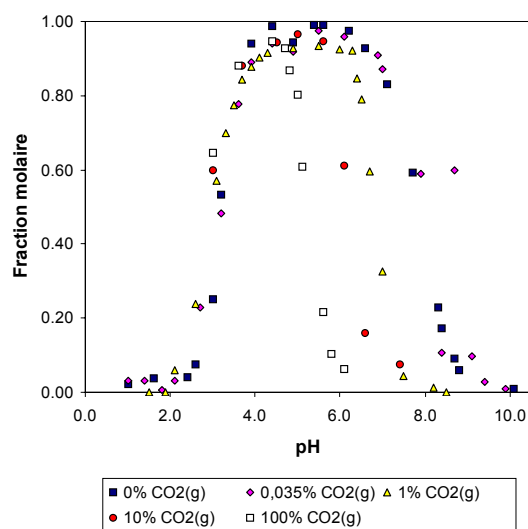
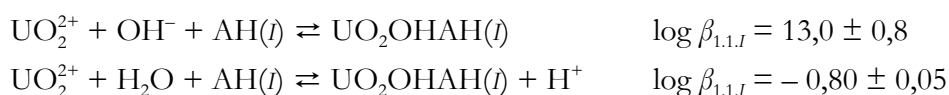


Figure 3-59 : Répartition de l'uranium sur les acides humiques de Gorleben (Gohy 2227) en fonction du pH sous atmosphère argon/CO₂ (Données du tableau 2 dans Zeh *et al.*, 1997).

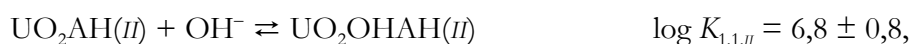
Dans le cas de l'uranium (VI), la complexation par les ions du système carbonate induit une diminution de l'importance de l'interaction avec les substances humiques (Figure 3-31), conformément aux observations expérimentales (Zeh *et al.*, 1997; Ranville *et al.*, 2007; Reszat & Hendry, 2007). Néanmoins, Zeh *et al.* (1997) n'observent que peu de différences entre 0% de CO₂(g) et la pression partielle atmosphérique : 0,035% CO₂(g). Ceci peut être expliqué par les observations de Glaus *et al.* (1995) qui concluent que s'il existe un complexe mixte avec l'ion uranyle, UO₂CO₃AH, alors il devrait être faible. Notons que les données de Dierckx *et al.* (1994) sont en contradictions avec les auteurs précédents puisqu'ils sembleraient montrer la formation d'un complexe UO₂(CO₃)₂AH, mais n'ont pas publié d'autre résultat sur le système.

Comme nous l'avons noté plus haut, Glaus *et al.* (1995) proposent la formation d'un complexe mixte UO₂CO₃AH dont la constante est relativement faible ($\log \beta_{1.1.I}^{\text{AH}} \approx 5$), mais pas la formation de complexe UO₂(CO₃)₂AH. Nous pouvons noter, comme dans le cas de l'éventuelle formation de Eu(CO₃)₂AH (cf. § 3.3.3.2), que la formation de ce type complexe devrait être défavorisé par l'approche entre deux entités négatives, UO₂(CO₃)₂²⁻ et les acides humiques, ionisées dans cette gamme de pH.

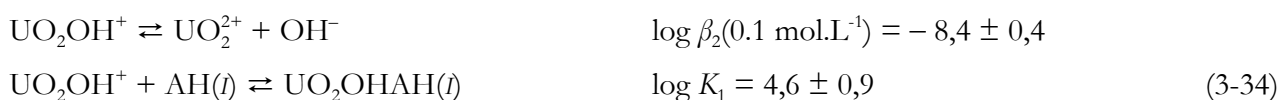
D'après les données de Zeh *et al.* (1997), une estimation en fonction des données d'hydrolyse de Guillaumont *et al.* (2003) amène aux constantes :



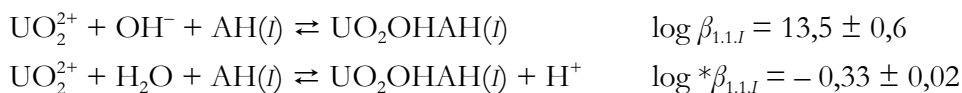
Ce qui revient à estimer pour la réaction :



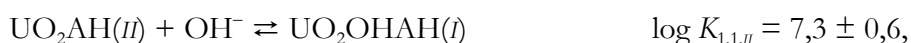
et aussi :



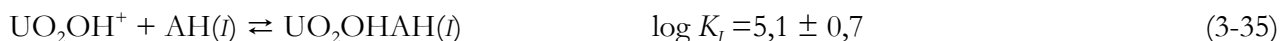
Pour des raisons de cohérence, il est possible de recalculer la valeur de $\log \beta_{1.1.I}$ en ne tenant pas compte des « constantes d'ionisations » des sites $\text{AH}(l)$ mais de la variation de $\text{LC}(l)$ déterminée pour NpO_2^+ (Marquardt & Kim, 1998) et confirmée sur le complexe $\text{Pu}(\text{OH})_3\text{AH}(l)$ par Szabo *et al.* (2010), soit $\log \text{LC}(l) = 0,26 \text{ pH} - 2,72$. Les valeurs précédentes deviennent alors :



Ce qui revient à estimer pour la réaction :



et aussi :



Des travaux récents menés par Pashalidis & Buckau (2007) sur ce même système en augmentation de solubilité de $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ amènent à des données légèrement différentes. Les conditions d'ajustement des données de solubilités ne sont pas claires d'autant que les solutions sont à l'air libre. La solubilité doit donc être contrôlée par la concentration en CO_3^{2-} dès des valeurs de pH de 7. La raison principale est un changement du mode de calcul du nombre de sites disponibles pour la complexation (Buckau, 2004) qui n'est exprimée clairement qu'entre pH 3 et 6. Cette expression revient à exprimer qu'une fraction des sites déterminés en titration est accessible à la complexation. En revanche, Pashalidis & Buckau (2007) utilisent les valeurs estimées entre pH 7,5 et 8 dont la détermination à partir de l'estimation de Buckau (2004) n'est pas claire. Il n'est donc pas tenu compte de cette étude.

De manière générale, la situation n'est donc pas encore totalement claire pour la description de la complexation humique de l'ion uranyle pour des valeurs de pH neutre à basique. La participation des fonctionnalités phénoliques peut être fortement soupçonnée mais il n'existe que des indices indirects de leur existence. Néanmoins, la forte compétition des carbonates est à prendre en compte dans les calculs prédictifs.

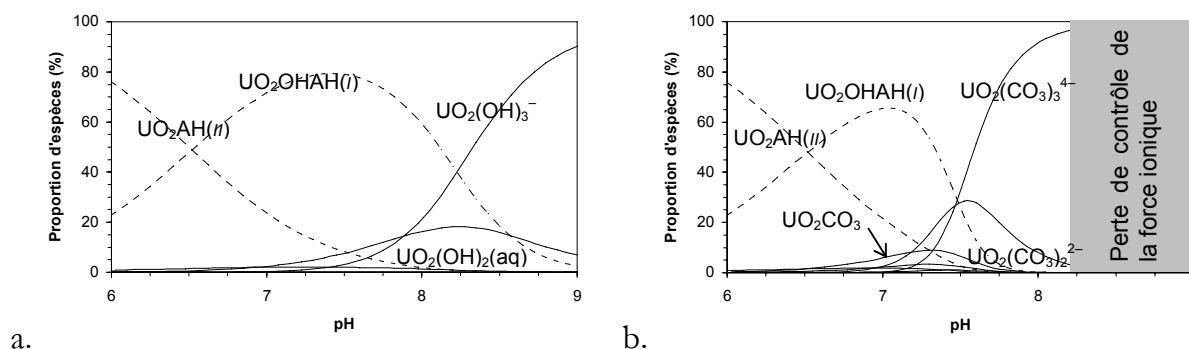


Figure 3-61 : Répartition des espèces de l'uranium (VI) selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes proposés par Czerwinski *et al.* (1994) et Zeh *et al.* (1997), données de complexation de Grenthe *et al.* (1992) : $c_{U(VI)} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{AH} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{CEP} = 5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; a. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-12} \text{ atm}$, b. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$.

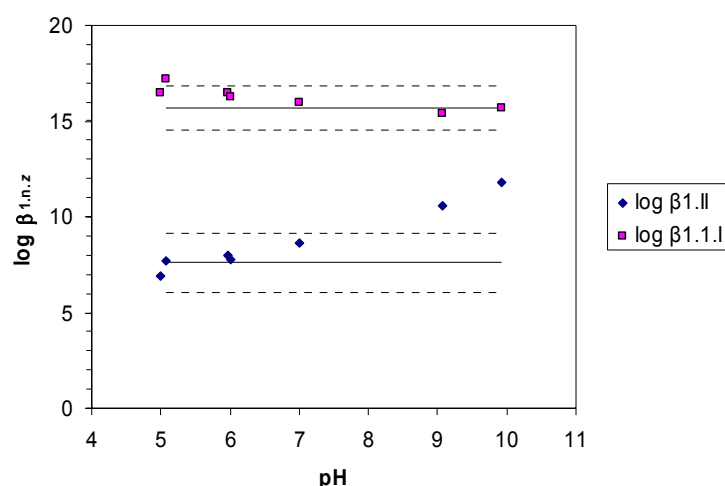
e) Influence de la concentration en métal

L'effet de la concentration en métal sur la valeur des coefficients d'interactions avec les substances humiques a été clairement mis en perspective par Hummel *et al.* (2000) dans le cas des actinides et lanthanides trivalents, de Ca^{2+} , NpO_2^+ et Co^{2+} . Cet effet devrait donc aussi être observable dans le cas des cations MO_2^{2+} . L'équipe du Paul Scherrer Institut s'est aussi intéressée à l'interaction UO_2^{2+} -SH en utilisant la technique d'échange de ligand par dialyse à l'équilibre (EDLE). Nous essayerons donc de réinterpréter ces résultats dans le cadre du modèle de neutralisation de charge.

Les valeurs de $\text{LC}(II)$ sont directement transposées de l'américium (III) (Kim & Czerwinski, 1996) puisque les valeurs sont directement comparables, et du neptunium (V) (Marquardt & Kim, 1998) pour $\text{LC}(I)$. Les résultats de ces calculs pour les complexes $\text{UO}_2\text{AH}(II)$ et $\text{UO}_2\text{OHAH}(I)$ sont reportés dans la Figure 3-62. Les données aux extrêmes des valeurs de pH peuvent être attribuées aux deux complexes. Les valeurs de constantes seraient $\log \beta_{1,II} = 7,6 \pm 0,5$ et $\log \beta_{1,I} = 15,7 \pm 0,3$. La valeur de $\log \beta_{1,II}$ est plus importante que celle déterminée par Czerwinski *et al.* (1994) car elle est obtenue dans un intervalle de pH où l'hydrolyse de UO_2^{2+} n'est pas négligeable ($\log * \beta_1^{0,1M} = -5,4$).

Tableau 3-5 : Réinterprétation des données de Glaus *et al.* (1997) dans le cadre du modèle de neutralisation de charge.

pH	$\log c_K$	$-\log [OH^-]$	$\log LC(II)$	$\log \beta_{1,II}$	$\log LC(I)$	$\log \beta_{1,1,I}$
5,00	6,2	8,80	-0,36	6,90	-1,42	16,46
5,07	7,1	8,73	-0,34	7,71	-1,40	17,19
5,97	7,5	7,83	-0,21	8,02	-1,17	16,51
6,01	7,3	7,79	-0,20	7,80	-1,16	16,25
$7,6 \pm 0,5$						
7,01	8,3	6,79	-0,09	8,64	-0,90	15,94
9,08	10,3	4,72	0,07	10,56	-0,36	15,41
9,93	11,7	3,87	0,13	11,82	-0,14	15,66
$15,7 \pm 0,3$						

**Figure 3-62 : Interprétation des données de Glaus *et al.* (2000) par le modèle de neutralisation de charge.**

L'analyse des données de Borovec *et al.* (1979) donnerait des constantes faibles par rapport aux autres données, peut être en raison des valeurs de pH faibles ($0,8 \leq pH \leq 3,4$), mais aussi en raison des fortes concentrations en uranium (VI). Les valeurs de $LC(II)$ seraient aussi assez faibles et croissantes avec le pH (Tableau 3-6).

Tableau 3-6 : Données de complexation de l'uranium (VI) à forte concentration de Borovec *et al.* (1979) par un acide humique de sol ($c_{AH} = 10 \text{ g.L}^{-1}$) dans le cadre du modèle de neutralisation de charge.

pH	$\log \beta_{1,II} \pm 2\sigma$	$LC(II)$
0,8	$3,78 \pm 0,55$	$0,0044 \pm 0,0006$
2	$3,42 \pm 0,05$	$0,070 \pm 0,002$
3,4	$3,33 \pm 0,07$	$0,134 \pm 0,004$

f) Valeurs recommandées

Mises à part les données de Borovec *et al.* (1979), les valeurs qui semblent les plus significatives pour un milieu environnemental sont cohérentes. Seules les valeurs déterminées pour UO_2^{2+} ne semblent pas souffrir de biais : en effet quatre auteurs différents donnent des valeurs concordantes. En revanche,

étant donnée l'importance du complexe $\text{UO}_2\text{OHAH}(I)$, la valeur que nous avons estimée, associée à la valeur de $\text{LC}(I)$, peut être utilisée.



g) Comparaison des données

Comme dans le cas des An/Ln(III), la comparaison des différentes données peut être faite en portant la variation de l'uranium fixé en fonction la concentration en uranium libre. Ici encore les données semblent assez bien regroupées à l'exception des données de Borovec *et al.* (1979). Ces dernières ne sont pas non plus en accord avec les données de Lubal *et al.* (2000) au même pH.

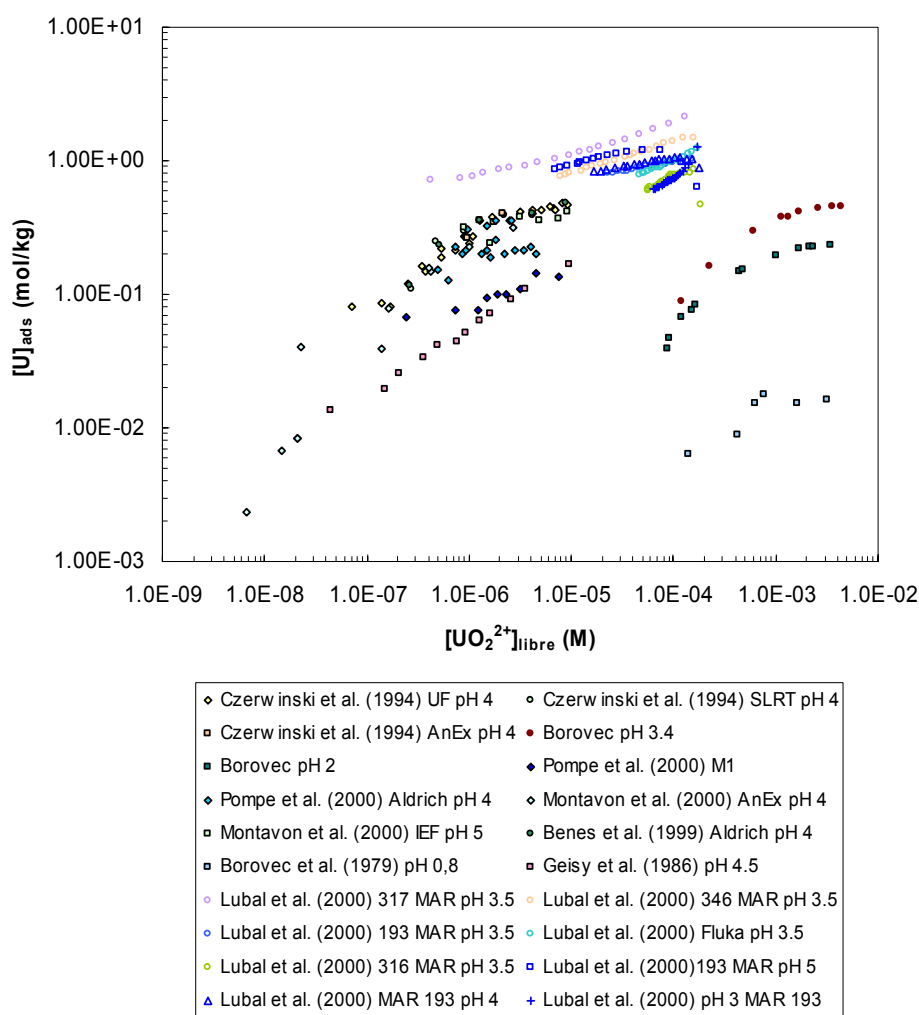


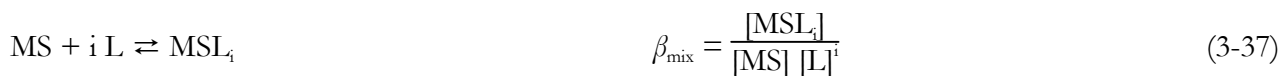
Figure 3-63 : Compilation des différentes données de complexation sur U(VI) exprimées en quantité fixée en fonction de la quantité libre.

3.3.4.5. Complexes mixtes

Glaus *et al.* (1995) ont étudié la formation de complexes mixtes entre Co^{2+} , Eu^{3+} , et UO_2^{2+} un acide humique et CO_3^{2-} , l'oxalate ou l'acide nitrilotriacétique (NTA). La réaction entre les métaux et les substances humiques est modélisée selon un équilibre simple :



et la formation du complexe mixte selon :



Les différentes constantes sont donc reliées selon une constante apparente.

$$K' = {}^cK_{SH} \left(1 + \sum \beta_{mix} [L]^i \right) \quad (3-38)$$

La formation de complexes mixtes CoC_2O_4SH , $UO_2C_2O_4SH$, UO_2CO_3SH , EuC_2O_4SH et $EuNTASH$ est montrée et les auteurs ne constatent pas de complexes ML_2SH . Pour ce qui est des interactions avec les ligands environnementaux, soit le carbonate et l'oxalate, leur importance reste limitée. Notamment, il apparaît que les valeurs de β_{mix} sont inférieures à celles des complexes ML_2 . Cette formation est d'ailleurs plus faible que celle des complexes mixtes entre complexants organiques simples, par exemple $UO_2C_2O_4EDTA$.

Nous pouvons aussi rappeler encore les travaux de Pompe *et al.* (2000) sur l'influence des fonctions phénoliques, et de Roßberg *et al.* (2000) sur les complexes de U(VI) avec les produits de dégradation de la lignine jusqu'à des valeurs de pH supérieures à 10. Ces molécules telle que l'acide protocatéchuïque (acide 3,4-dihydroxybenzoïque) sont largement représentées dans les substances humiques.

La formation de complexes mixtes semble donc possible. En revanche, il est permis de douter de l'existence de complexes mixtes à partir de formes anioniques des cations. Il semblerait donc plus probable d'envisager la formation de complexes avec des molécules de type hydroxyphenol ou hydroxybenzoïque. Ceci nécessite la définition d'une nouvelle classe de complexant.

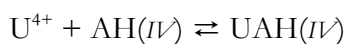
3.3.4.6. Essai d'application aux actinides sensibles aux conditions redox par analogies

La mesure des constantes de complexation pour les actinides sensibles aux conditions redox est particulièrement difficile, notamment pour ce qui concerne le contrôle des états redox en solution. L'utilisation des analogies est alors utile pour peu que des précautions soient prises. Nous nous proposons d'évaluer, à partir des données de la littérature, les constantes difficiles à acquérir pour U, Np et Pu.

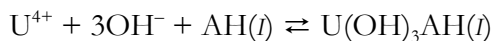
a) Uranium

Les deux degrés d'oxydation majoritaires en solution aqueuse sont +IV (U^{4+}) et +VI (UO_2^{2+}). Les données que nous avons analysées jusqu'ici peuvent être utilisées pour décrire la complexation humique de UO_2^{2+} .

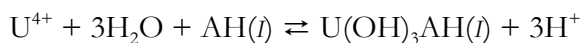
Nous pouvons traiter le problème en estimant que les résultats bruts de complexation du thorium (IV) sont transposables à l'uranium (IV), et que l'hydrolyse de U^{4+} doit être utilisée. Il existe plusieurs travaux utilisables dans la littérature : les données de Nash & Choppin (1980) pour des pH inférieurs à 6 ; nos travaux (Reiller *et al.*, 2003) sur le Th(IV) et ceux de Warwick *et al.* (2005) pour des valeurs de pH comprises entre 6,75 et 9. L'adaptation de ces travaux avec les constantes d'hydrolyses de Guillaumont *et al.* (2003), donne les valeurs suivantes :



$$\log \beta_{1,IV} = 20,3$$



$$\log \beta_{1,3,I} = 47,6$$



$$\log {}^*\beta_{1,3,I} = -2,7$$

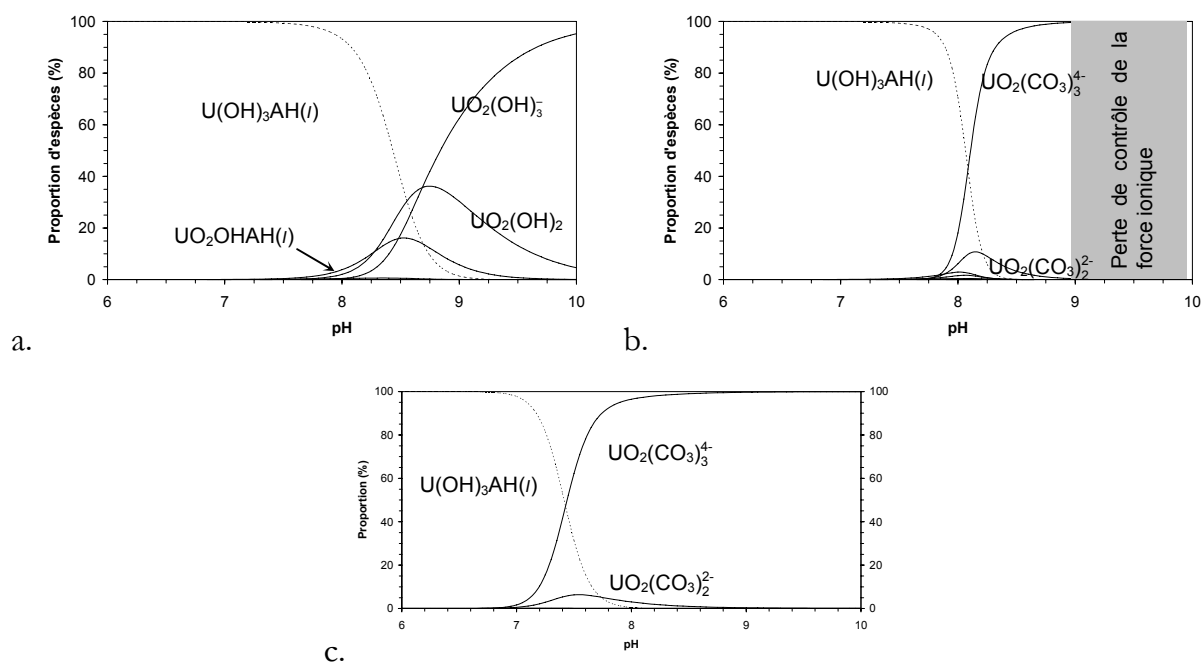


Figure 3-64 : Répartition des espèces de l'uranium en fonction du pH ; $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_h = -32 \text{ mV}$, $c_U = 1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{AH} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, $CEP = 5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$; a. $P_{CO_2} = 10^{-12} \text{ atm}$, b. $P_{CO_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$, c. $c_{CO_3} = 8,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ (la zone grisée représente la perte de contrôle des conditions de force ionique due à la présence des espèces carbonatées).

Des calculs de spéciation en fonction du pH , présentés sur la Figure 3-64, sont alors possibles dans les conditions réductrices ($E_h = -32 \text{ mV}$). Ces calculs prévoient une prépondérance des complexes humiques de l'uranium sous forme $U(OH)_3AH(I)$ jusqu'à des valeurs de pH proches de 8, puis une contribution du complexe $UO_2OHAH(I)$. En tout état de cause l'uranium, quel que soit son degré d'oxydation ne semblerait pas impliqué dans une complexation humique dès que des complexes carbonates sont présents.

La complexation humique de l'uranium dans ces conditions impliquerait le déplacement de 0,4 unité pH de la spéciation des degrés d'oxydation, hors et en présence d'acide humique (Figure 3-65a). Le déplacement du potentiel de Nernst serait, dans les mêmes conditions pour un pH fixé à 7,8, de 40 mV (Figure 3-65b). Ceci expliquerait qualitativement que la réaction de réduction $U(VI)$ - $U(IV)$ en présence d'acide humique n'aurait pu être mise en évidence au laboratoire.

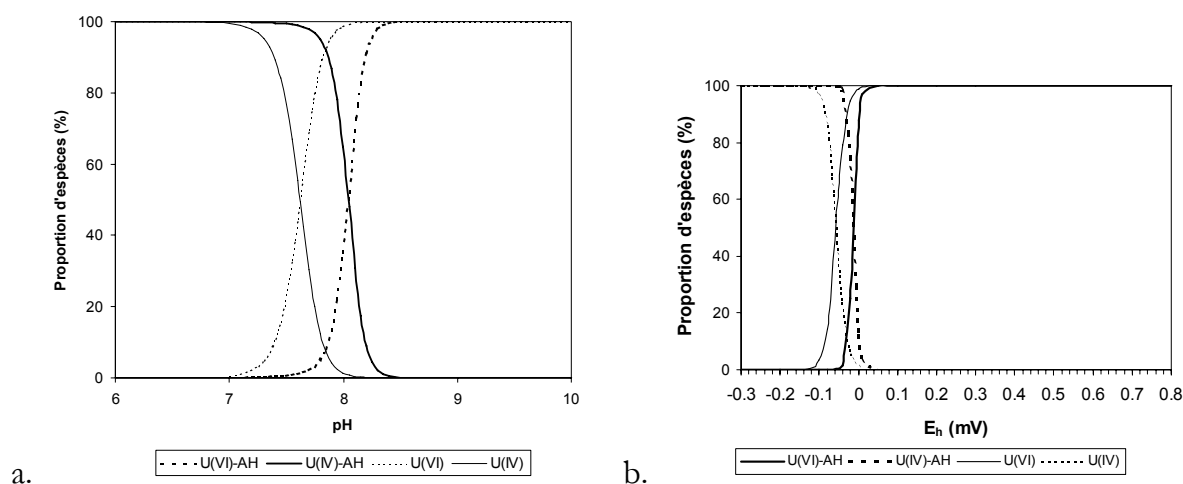


Figure 3-65 : Déplacement des conditions de prédominance des degrés d'oxydation de l'uranium par la complexation humique ; $c_U = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{AH} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{CEP} = 5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$; a. en fonction du pH , $E_h = -32 \text{ mV}$, b. en fonction du potentiel, $pH = 8$.

b) Plutonium

L'utilisation des autres actinides ayant des degrés d'oxydation stables pour estimer des valeurs approchées pour la chimie du plutonium est une pratique courante qui doit être appliquée avec prudence (Choppin, 1999). Néanmoins, l'application des données obtenues dans le cadre du modèle de neutralisation de charge sur les actinides et lanthanides (III), avec les réserves sur les données de Buda *et al.* (2008), sur Np(V) , U(VI) et l'estimation de Reiller *et al.* (2008) sur les propriétés de Th(IV) / U(IV) / Pu(IV) , peuvent former une base de réflexion. Dans les calculs qui suivent nous appliquerons les valeurs pour les équilibres du Tableau 3-7.

Les conditions pour l'exercice sont proches de celles rencontrées sur le site allemand de Gorleben,^{*} à savoir des conditions réductrices ($E_h = -32 \text{ mV}$) et une concentration en matière organique relativement importante d'environ 140 mg.L^{-1} (Artinger *et al.*, 2000a). Ces exercices posent aussi la question de l'existence de complexes carbonates du plutonium (III) comme cela est le cas pour Am, Cm ou Eu. Aucune donnée n'est recommandée par les travaux de l'OCDE (Lemire *et al.*, 2001), mais les auteurs citent les travaux de Cantrell (1988) qui propose une estimation de ces constantes à partir d'une relation empirique entre les rayons ioniques des lanthanides trivalents[†] :



Les résultats de ces calculs, reportés sur la Figure 3-66, montrent une forte prépondérance des complexes humiques du plutonium (III) et du plutonium (IV) dans ces conditions. Le plutonium (III) lié aux acides humiques dominerait la spéciation pour des valeurs de pH inférieures à 6,5 ; au-delà, les espèces du plutonium (IV) contrôlèrent la spéciation du Pu, avec notamment le complexe humique $\text{Pu}(\text{OH})_3\text{AH}(l)$ dans l'intervalle de pH compris entre 6 et 9.

^{*} Sauf en ce qui concerne la concentration totale en carbonate.

[†] Ces valeurs sont à comparer avec les données recommandées pour l'américium (III) par Silva *et al.* (1995) : $\log \beta_1^\circ = 7,8$; $\log \beta_2^\circ = 12,3$.

Un calcul analogue mené dans des conditions proches de celles d'une eau naturelle du site de Gorleben, en fonction du pH , et en fonction du potentiel (Figure 3–41) à une concentration en carbonate totale de $8,2 \text{ mmol.L}^{-1}$,* permet de visualiser les différentes espèces qui pourraient être impliquées dans le contrôle de la spéciation du plutonium. Nous pouvons constater que ces données permettent de vérifier, au moins qualitativement, le déplacement des potentiels apparents et notamment la réduction du Pu(VI) en présence d'acide humique à des valeurs de potentiels supérieures à celles attendues.

Dans les conditions de l'exercice mené par Reiller & Moulin (1998),† avec une concentration en acide humique de 1 mg.L^{-1} ($c_{AH} = 5,4 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$), la chimie du plutonium peut être contrôlée par les acides humiques ($> 84 \%$ à pH 7) (Figure 3–42). Lorsque la concentration en site humique est 10 fois inférieure, la proportion de Pu liée aux acides humiques reste d'environ 35 %.

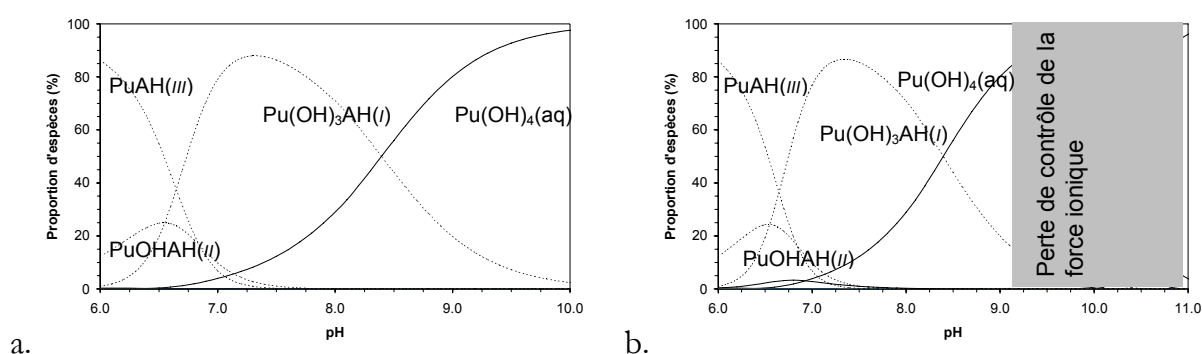


Figure 3-66 : Répartition des espèces du plutonium selon le modèle de neutralisation de charge, en faisant les analogies décrites dans le texte : $\text{Cm}^{3+}/\text{Am}^{3+}$ - Pu^{3+} , NpO_2^+ - PuO_2^+ , UO_2^{2+} - PuO_2^{2+} , données calculées au § 3.3.4.2 pour Pu^{4+} . La zone grisée représente la déviation de la force ionique due à la présence des ions du système carbonate ; $c_{\text{Pu}} = 1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 135 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{CEP} = 5,4 \text{ mmol.g}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_h = -32 \text{ mV}$; a. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-12} \text{ atm}$, b. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$.

* Soit $[\text{HCO}_3^-] = 7,97 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à $pH = 8$.

† Soit carbone inorganique total $4,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $E_h = -155 \text{ mV}$, $pH = 7$.

Tableau 3-7 : Valeurs des constantes de complexation humique utilisées pour l'exercice sur le plutonium.^a

Equilibre	$\log \beta_{n,m,z}$	$\log {}^*\beta_{n,m,z}$
$\text{Pu}^{3+} + \text{AH(III)} \rightleftharpoons \text{PuAH(III)}$	6,2	
$\text{PuO}_2^{2+} + 3/2 \text{H}_2 + 4\text{H}^+ + \text{AH(III)} \rightleftharpoons \text{PuAH(III)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}^+$		57,3
$\text{Pu}^{3+} + \text{OH}^- + \text{AH(II)} \rightleftharpoons \text{PuOHAH(II)}$	13	-0,8
$\text{PuO}_2^{2+} + 3/2 \text{H}_2 + 3\text{H}^+ + \text{AH(II)} \rightleftharpoons \text{PuOHAH(II)} + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}^+$		50,3
$\text{Pu}^{3+} + 2 \text{OH}^- + \text{AH(I)} \rightleftharpoons \text{Pu(OH)}_2\text{AH(I)}$	17,6	-10
$\text{PuO}_2^{2+} + 3/2 \text{H}_2 + 2\text{H}^+ + \text{AH(II)} \rightleftharpoons \text{Pu(OH)}_2\text{AH(II)} + 3 \text{H}^+$		41,1
$\text{Pu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{AH(I)} \rightleftharpoons \text{PuCO}_3\text{AH(I)}$	12,4	
$\text{PuO}_2^{2+} + 3/2 \text{H}_2 + 4\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{AH(I)} \rightleftharpoons \text{PuCO}_3\text{AH(I)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}^+$		63,5
$\text{Pu}^{4+} + \text{AH(IV)} \rightleftharpoons \text{PuAH(IV)}$	18,1	5
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2 + 4\text{H}^+ + \text{AH(IV)} \rightleftharpoons \text{PuAH(IV)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$		
$\text{Pu}^{4+} + 4 \text{OH}^- + \text{AH(I)} \rightleftharpoons \text{Pu(OH)}_4\text{AH(I)}$	52,0	-3,2
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{AH(I)} \rightleftharpoons \text{Pu(OH)}_4\text{AH(I)} + 2 \text{H}^+$		30,9
$\text{PuO}_2^+ + \text{AH(I)} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{AH(I)}$	4,6	
$\text{PuO}_2^{2+} + 1/2 \text{H}_2 + \text{AH(I)} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{AH(I)} + \text{H}^+$		20,0
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{AH(II)} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{AH(II)}$	6,2	
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{OH}^- + \text{AH(I)} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OHAH(I)}$	14,7	0,9

^a Conformément aux recommandations de Guillaumont *et al.* (2003, p. 719), les H^+ issus de l'oxydation de l'hydrogène ne sont pas pris en compte dans le calcul de Δz^2 , et sont donc écrits en italique.

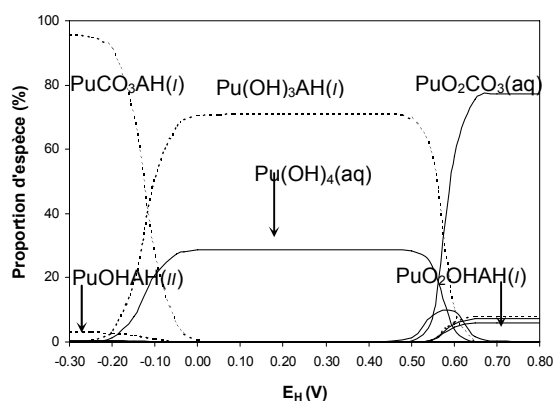
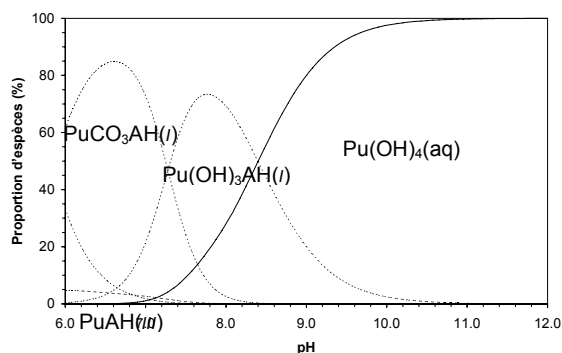


Figure 3-67 : Répartition des espèces du plutonium selon le modèle de neutralisation de charge, en prenant en compte les complexes proposés par : Czerwinski *et al.* (1996), Panak *et al.* (1996) et Morgenstern *et al.* (2000) (Pu^{3+}); Marquardt *et al.* (1996) (PuO_2^+); Czerwinski *et al.* (1994) et Zeh *et al.* (1997) (PuO_2^{2+}); le cas de Pu^{4+} est traité § 3.3.4.2; $c_{\text{Pu}} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = 5,4 mmol.g⁻¹, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-] = 7,97 \text{ mmol.L}^{-1}$.

(PuO_2^+); Czerwinski *et al.* (1994) et Zeh *et al.* (1997) (PuO_2^{2+}); le cas de Pu^{4+} est traité § 3.3.4.2; $c_{\text{Pu}} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = 5,4 mmol.g⁻¹, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_{\text{H}} = -32 \text{ mV}$, $c_{\text{CO}_3} = 8,2 \text{ mmol.L}^{-1}$.

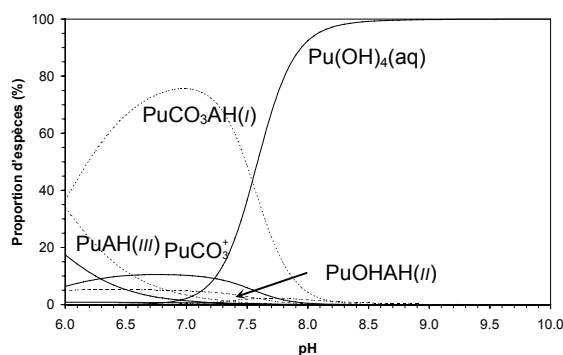


Figure 3-69 : Répartition des espèces du plutonium selon le modèle de neutralisation de charge; $c_{\text{Pu}} = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$, $c_{\text{AH}} = 140 \text{ mg.L}^{-1}$, CEP = 5,4 mmol.g⁻¹, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_{\text{H}} = -155 \text{ mV}$, $[\text{CO}_3]_{\text{total}} = 4,75 \text{ mmol.L}^{-1}$.

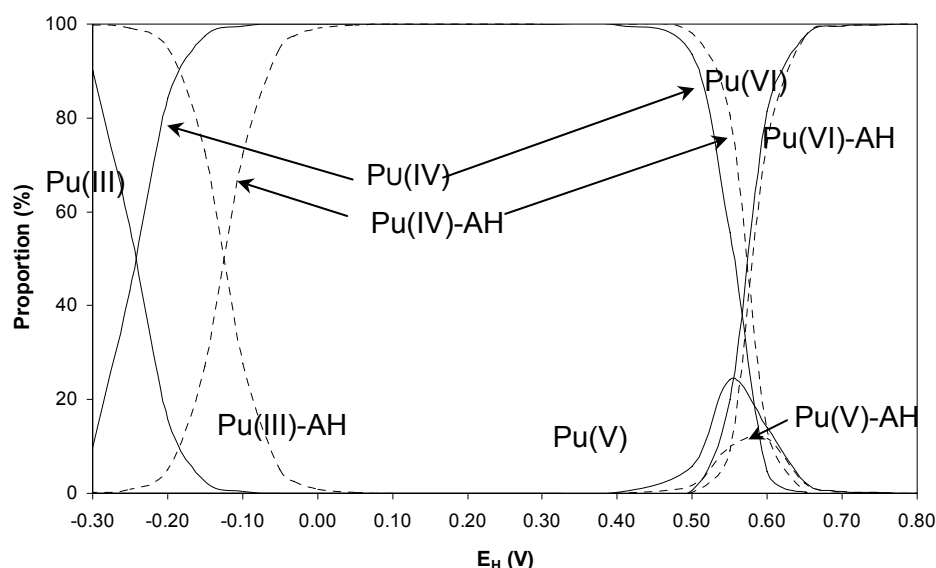


Figure 3-70 : Répartition des degrés d'oxydations dans les conditions de la Figure 3-68 sans acides humiques (trait plein) et avec (trait tiretés).

3.3.4.7. Diagrammes de Pourbaix

Un diagramme de Pourbaix présentant les dominance des espèces hydrolysées en solution de l'uranium, du neptunium et du plutonium peut être proposé Figure 3-71 avec l'équation proposée par Österberg & Shirshova (1997). On peut constater que l'uranium (VI) est difficilement réduit par les substances humiques, que le neptunium (V) peut être réduit à pH acide mais plus difficilement en milieu neutre, et que finalement, le plutonium (VI) et le plutonium (V) devrait être aisément réduit.

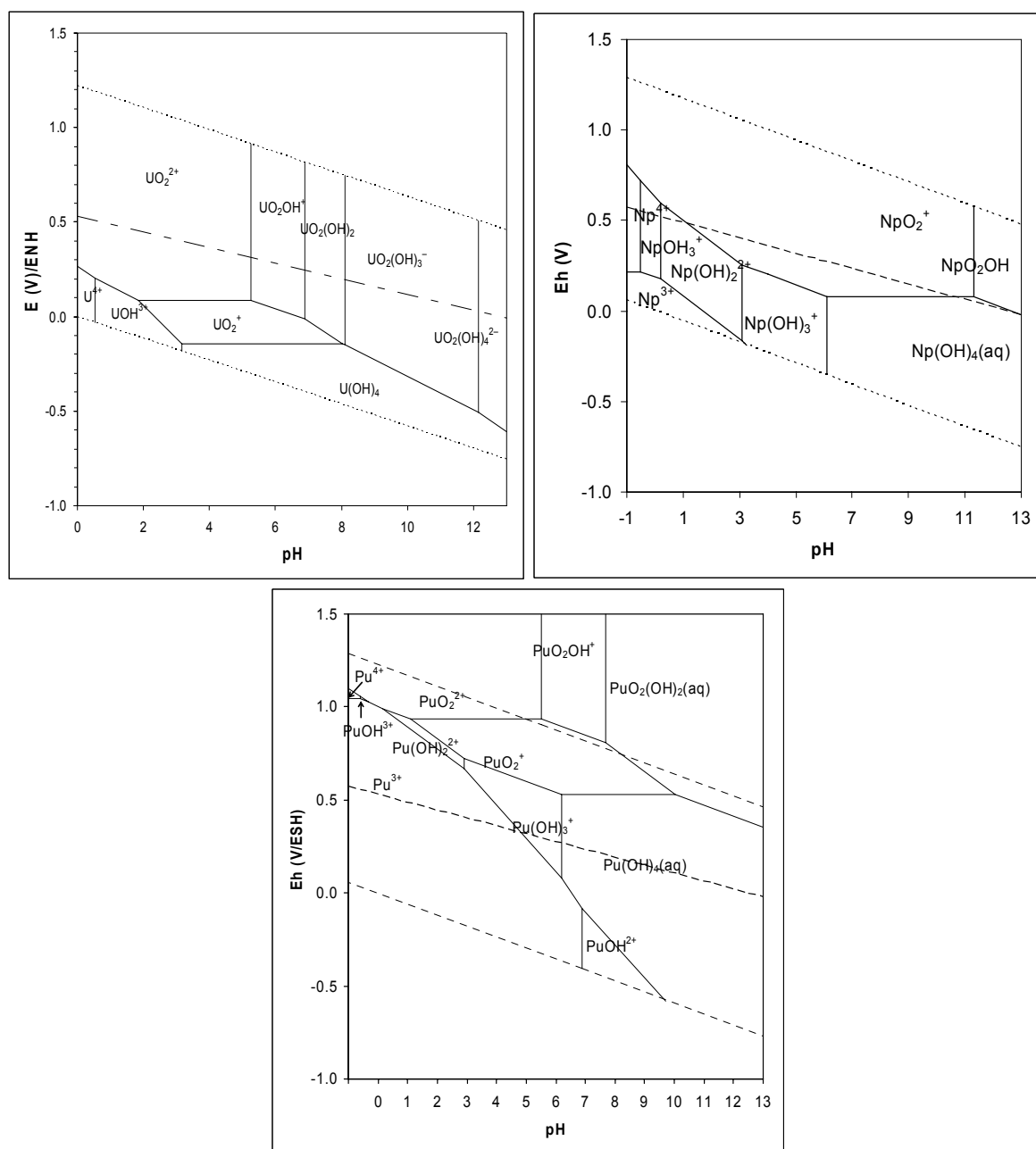


Figure 3-71 : Diagrammes de Pourbaix de l'uranium, du neptunium et du plutonium en solution d'après Guillaumont *et al.* (2003) (traits pleins) et equation d'Österberg et Shirshova (1997) (trait tiré).

3.3.4.8. Compétition

Les résultats obtenus lors d'études de la compétition entre différents cations métalliques et alcalino-terreux en général, et le calcium (II) en particulier, sont apparemment contradictoires. Kerndorff & Schnitzer (1980), ont constaté des phénomènes de compétitions entre les groupes de métaux Fe-Cr, Al-Pb-Cu et Cd-Ni-Zn-Co-Mn en accord avec la série d'Irving-Williams. Alberts & Filip (1998) constatent également une compétition entre Cu^{2+} et les cations trivalents Fe^{3+} et Al^{3+} .

Hering & Morel (1988a; 1988b) et Alberts & Filip (1998), dans le cas du cuivre(II), Tipping *et al.* (1988) dans le cas de l'aluminium (III) ainsi que Bidoglio *et al.* (1991a) pour le terbium (III), n'observent pas ou peu de compétition avec le calcium (II) et le magnésium (II) dans leurs conditions

expérimentales. Ils en déduisent que la fixation des cations métalliques Cu^{2+} , Al^{3+} , Tb^{3+} et leurs analogues, n'a pas lieu sur les mêmes sites que Ca^{2+} ou Mg^{2+} . De même, Maes *et al.* (1988) n'observent pas de compétition entre l'euprotium (III) et le plomb (II) pour un rapport de concentration $[\text{Pb}]/[\text{Eu}] = 10^3$. Moulin *et al.* (1992) quant à eux ont observé la perturbation du signal de fluorescence du dysprosium (III) en fonction de la concentration de calcium (II) en solution. Ce signal n'est perturbé que pour un rapport supérieur à $2 \cdot 10^3 \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{Dy}}$.^{*} Ceci pourrait aussi être mis en relation avec la modification de taille observée par Caceci & Moulin (1991). Comme nous le verrons plus tard, Marang *et al.* (2008; 2009) ont étudié la compétition entre Eu(III) et Ca(II). Cette compétition semble être observable pour un rapport de concentration bien plus faible que pour Moulin *et al.* (1992), soit un rapport de $10 \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{Eu}}$.[†] Ces différences peuvent être liées à la force ionique de la solution différente dans les deux derniers cas.

Jansen *et al.* (2002) ont constaté la compétition entre Fe(III), Al(III) et Fe(II), dans cet ordre d'affinité, suivant en cela la série d'Irving-Williams. Plus récemment, Mandal *et al.* (1999a; 1999b) dans le cas de Ni(II), Co(II) et Cu(II), ont aussi pu montrer que cette compétition est fonction du rapport entre les concentrations des métaux. Une évolution similaire a aussi pu être mise en évidence dans le cas de la compétition entre Ni(II) et Ca(II)-Mg(II) (Mandal *et al.*, 2000). Helal *et al.* (1998) montrent une influence de la compétition entre Sr(II) et Mg(II), Ba(II) et Ni(II). Dans le cas de la compétition entre Sr(II) et Ca(II) les auteurs semblent montrer que ces deux cations ne partagent pas les mêmes sites de fixation puisque le calcium ne déplace pas le strontium lors d'expérience de floculation. De plus, Alberts & Filip (1998) montrent que les spectres FTIR des complexes avec Cu(II) sont structurellement différents des spectres obtenus avec d'autres cations.[‡] Les auteurs avancent l'hypothèse d'une plus grande participation des groupements azotés dans la complexation du Cu(II) que pour d'autres cations, bien que ceux ci ne représentent pas l'unique source des sites complexants. L'affinité des actinides et lanthanides pour les sites complexants azotés est connue dans le domaine du retraitement (Colette *et al.*, 2002). Aussi, une étude sur l'importance des sites azotés impliqués dans la complexation humique de ces cations serait à développer.

Lippold *et al.* (2007) mettent en évidence la compétition entre Fe(III) et Eu(III) pour différents extraits humiques. A pH 4, pour $c_{\text{Eu}} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration en Fe pour laquelle un effet notable est observé est de $c_{\text{Fe}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Kautenburger (2009) constate aussi que la compétition entre Eu(III) ($3,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) et Ca(II) ($7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), Mg(II) ($1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) est limité à de fortes concentrations, alors que Al(III) ($9,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) induit des phénomènes de compétition pour des concentrations plus faibles. Lippold *et al.* (2005) rapportent aussi la compétition entre La(III) et Al(III). Les résultats sont étonnants puisque la concentration en Al(III) nécessaire à l'obtention d'un effet est la même ($c_{\text{Al}} = 10^{-6}$ - $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) pour deux concentrations totales en La(III), soit 10^{-11} et $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

^{*} $[\text{Ca}]_{\text{T}} = 4.10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Dy}]_{\text{T}} = 2.10^{-6} \text{ M}$; pH = 5, $c_{\text{AH}} = 3.3 \text{ mg.L}^{-1}$, I = 0,1 M

[†] $[\text{Ca}]_{\text{T}} = 5.10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Eu}]_{\text{T}} = 5.10^{-5} \text{ M}$; pH = 5, $c_{\text{AH}} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, I = 1 mM

[‡] Ca(II), Mg(II), Al(III), Fe(III), Ag(I), Au(I), Hg(II), Pb(II), Mn(II)

La compétition entre cations métalliques est prise en compte de façon plus explicite dans d'autres modèles que nous présenterons plus loin (Benedetti *et al.*, 1995; Kinniburgh *et al.*, 1996; Kinniburgh *et al.*, 1999; Milne *et al.*, 2001; Milne *et al.*, 2003).

De manière générale, la compétition entre cations métalliques est donc constatée par plusieurs auteurs, mais la prise en compte explicite dans ce type de modèle n'est pas aisée puisque le calcul effectué avec les constantes déterminées dans les systèmes indépendants ne représente pas forcément la réalité. Ce manque de représentativité vient directement du fait que l'utilisation des modèles discrets suppose que les sites de complexation représentent un mélange indiscernable par les cations métalliques, ce qui n'est visiblement pas le cas.

a) **Compétition avec le calcium (II), modèle polyélectrolytique**

Les phénomènes de compétition avec ce cation majeur doivent être abordés. Les travaux de Minai *et al.* (1992) proposent une évolution de $\log {}^{\text{AH}}\beta_1$ à partir des données de Choppin & Shanbag (1981) en fonction de l'ionisation ${}^{\text{AH}}\alpha$ de l'acide humique Aldrich.

$$\log {}^{\text{AH}}\beta = (8,23 \pm 2,67) {}^{\text{AH}}\alpha - (1,20 \pm 1,24) \quad (3-39)$$

Ces données sont en fait obtenues par extraction liquide-liquide avec trois tampons différents (acétate, glycolate, iso-butyrate). Choppin & Shanbag (1981) proposent aussi une évolution de $\log {}^{\text{AH}}\beta$ pour un tampon, acétate de 0,1 mol.L⁻¹ entre pH 3,9 et 5. A partir de la régression linéaire des points originels (Figure 3-72) nous pouvons proposer une expression différente.

$$\log {}^{\text{AH}}\beta = (4,46 \pm 0,83) {}^{\text{AH}}\alpha - (0,37 \pm 0,44)$$

Le fait que ces constantes soient inférieures peut provenir de la complexation concurrente de Ca²⁺ par l'acétate à 0,1 mol.L⁻¹ même si elle est relativement faible ($\log K^{\circ}_{\text{CaAcO}^+} = 1,18$). Elle peut être estimée dans les conditions expérimentales ($I = 0,1$ mol.L⁻¹) ou Ca est annoncée en trace (concentration exacte non précisée). La correction suivante

$$\log {}^{\text{AH}}\beta_{\text{corr}} = \log {}^{\text{AH}}\beta - \log \alpha_{\text{CaAcO}^+}$$

où α_{CaAcO^+} est le coefficient de Ringböm dans les conditions expérimentales peut être utilisée. Les points « Acétate 0,1 mol.L⁻¹ corrigés » de la Figure 3-72 sont en assez bon accord avec l'équation 3-39 obtenue en faisant varier les concentrations de tampons.

Comme nous l'avons noté plus haut et dans un rapport CEA précédent (Reiller & Moulin, 1998), la prise en compte de la compétition du calcium n'est pas univoque. Si Minai *et al.* (1992) estiment que Ca²⁺ pourrait limiter la complexation de Am³⁺ par les acides humiques dans une eau du Nevada Test Site à pH 8, aucune vérification expérimentale n'est faite. Le calcul est fait pour 11,5 ppm de Ca, soit 2,9 10⁻⁴ mol.L⁻¹, et 0,02 ppm d'Am, soit 8,2 10⁻⁸ mol.L⁻¹, soit un rapport final d'environ 3500 mol_{Ca}/mol_{Am}. Le phénomène de compétition entre les Ln(III) et Ca a pu être observé par Moulin *et al.* (1992) et Marang *et al.* (2008; 2009) pour des rapports de concentration molaire de 2000 et 10, toutes les deux inférieures au rapport de Minai *et al.* (1992). La compétition doit donc jouer un rôle dans ce cas.

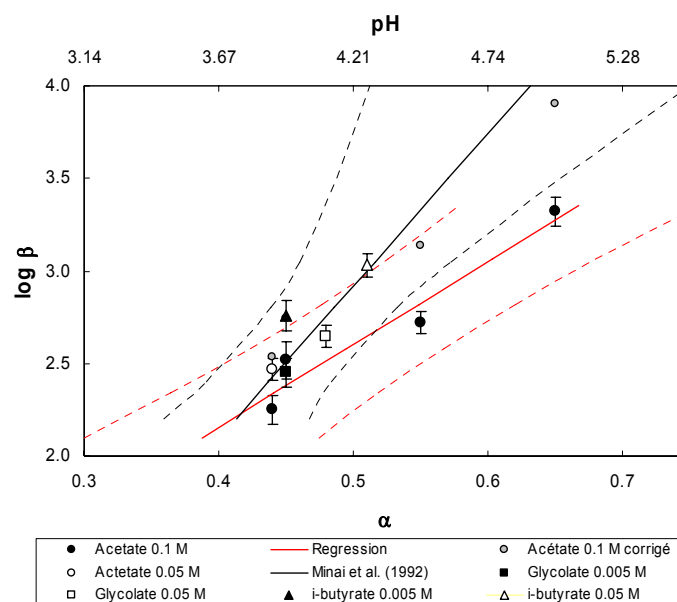


Figure 3-72 : Comparaison entre valeurs $\log \beta(\text{Ca})$ de Choppin & Shanbag (1981) en fonction de l'ionisation de l'acide humique Aldrich dans différents tampons, estimation de $\log^{\text{AH}} \beta$ selon Minai *et al.* (1992) pour les différents tampons (trait noirs) et notre estimation pour le tampon acétate 0,1 mol.L⁻¹ (traits rouges). Les hyperboles de confiances sont recalculées à partir des données originelles de Choppin & Shanbag (1981).

3.3.5. Comparaison des modèles opérationnels

Quel que soit le modèle, la variation de propriétés de complexation des acides humiques en fonction du *pH* nécessite l'utilisation d'une fonction extra thermodynamique. Choppin & Labonne-Wall (1997) et Marquardt & Kim (1998) ont tenté de comparer de leurs points de vue les différents modèles utilisés.

Choppin & Labonne-Wall (1997) ont tenté de comparer le modèle polyélectrolytique et le modèle de neutralisation de charge en divisant les données obtenues en CNM par LC/α . Les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants.

Marquardt & Kim (1998) pour leur part, établissent des comparaisons entre différents résultats expérimentaux obtenus sur le NpO_2^+ (Kim & Sekine, 1991; Glaus *et al.*, 1994; Rao & Choppin, 1995; Marquardt *et al.*, 1996), ce qui permet de minimiser l'influence du facteur charge de l'ion α inhérent à la CNM. Il ressort de ces travaux que les deux modèles sont construits sur des hypothèses légèrement différentes et qu'ils sont difficilement comparables dans des domaines de *pH* proches de la neutralité pour les raisons de difficultés d'extrapolation du modèle polyélectrolytique. Les équipes de l'INE ont déterminé la LC et les $\log^{\text{HA}} \beta$ pour de nombreuses valeurs de *pH*, alors que les équipes de l'université de Tallahassee reposent sur la détermination de la courbe de titrage des acides humiques et sur un nombre de points de mesure parfois insuffisants (Choppin & Allard, 1985).

Marquardt & Kim (1998) ont aussi admis qu'il était difficile de comparer les deux types de modèles. Néanmoins, dans le cas du neptunium (V) les auteurs ont pu réinterpréter les résultats de Rao & Choppin (1995) dans le cadre du modèle de neutralisation de charge. Si aucune hypothèse d'ionisation ou de capacité maximale de complexation pour un cation n'est faite, l'interaction peut être décrite par l'équation :

$$Q = \frac{[MAH]}{[M^{z+}]_L [AH]_L} \Rightarrow \log Q = \log \frac{[MAH]}{[M^{z+}]_L} - \log [AH]_L \quad (3-40)$$

où Q est une constante conditionnelle, et $[AH]_L$ la concentration en site acide humique libre :

$$[AH]_L = [AH]_T - [MAH].$$

Le coefficient d'interaction β_α du modèle polyélectrolytique s'écrit :

$$\beta_\alpha = \frac{[MAH]}{[M^{z+}]_L [AH]_L^*} = \frac{[MAH]}{[M^{z+}]_L (\alpha [AH]_T - [MAH])}$$

et le rapport entre β_α et Q vient :

$$\frac{\beta_\alpha}{Q} = \frac{[AH]_L^*}{[AH]_L} = \frac{[AH]_T - [MAH]}{\alpha [AH] - [MAH]} \Rightarrow \frac{\beta_\alpha \alpha - Q}{\beta_\alpha - Q} = \frac{[MAH]}{[AH]_T} = \varphi$$

De même, du rapport entre les équations (3-7) et (3-40) il vient :

$$\frac{\beta_{1,z} LC - Q}{\beta_{1,z} - Q} = \frac{[MAH(Z)]}{[AH(Z)]_T} = \varphi \quad (3-41)$$

Finalement, la transformation de Q à $\beta_{1,z}$ s'effectue par :

$$\beta_{1,z} = Q \frac{1 - \varphi}{LC - \varphi} \quad (3-42).$$

La valeur de $\log \beta_{1,z} = 3,61 \pm 0,16$ est obtenue, ce qui est directement comparable à la valeur de Kim & Sekine (1991).

3.3.6. Synthèse sur les modèles opérationnels

Nous avons vu tout au long de ce chapitre que les variabilités des propriétés de complexation en fonction de la concentration en métal et du pH ont amené les auteurs à ajuster une description simple des interactions SH-métal par l'utilisation d'hypothèse extra thermodynamique peu satisfaisante, mais efficace du point de vue opérationnel. Ces modèles ont permis notamment de décrire les interactions entre RN et substances humiques en solution dans presque tous les cas de figure à l'exception de la réduction. Les données obtenues sur le thorium (IV), appliquées au neptunium (IV) ou au plutonium (IV), montrent un déplacement du potentiel apparent de Nernst mais demanderaient une vérification expérimentale.

Ce type de modèle permet de représenter de façon satisfaisante les évolutions de propriétés de complexation des métaux par les acides humiques. En revanche, il faut prendre garde à ce que les valeurs conditionnelles de constantes soient interpolées à partir des points couvrant le domaine d'étude et non pas extrapolés à partir de données obtenues en dehors du domaine représentatif de pH . En d'autres termes, les expressions doivent être utilisées plus comme des abaques que comme des lois extrapolables en dehors de leurs domaines de détermination. Ce type d'expression est un exemple de modélisation opérationnelle permettant de représenter de manière simple le(s) phénomène(s) complexe(s) intervenant lors de la complexation des métaux par les acides humiques.

3.4. Modèles de distribution de sites

Par opposition aux modèles discrets, les modèles de distribution de sites ne considèrent pas que tous les sites de complexation des métaux dans les substances humiques soient indiscernables. On rencontre deux grands types de modèles : i) les modèles où des $\log K$ « ponctuels » sont attribués et où un paramètre permettant un écart à ce $\log K$ permet d'avoir une distribution de sites ; ii) une fonction de distribution décrit la répartition des sites. Dans ces deux catégories de modèles, une prise en compte d'un potentiel électrostatique induit par les charges des fonctions ionisables peut éventuellement être faite.

3.4.1. Modèles de distributions continues

3.4.1.1. Exposé (Posner, 1966; Perdue & Lytle, 1983)

Même si cette formulation a été assez peu utilisée pour les radionucléides cationiques, elle présente l'avantage d'introduire une prise en compte explicite de l'hétérogénéité des sites de complexation, et est en cela assez analogue à d'autres modèles que nous développerons plus tard.

La réaction postulée est celle d'un métal avec une distribution de ligand.



La somme du métal associé aux différents sites est :

$$\sum_i [ML_i] = [M]_{\text{Total}} - [M^{z+}] \quad (3-43)$$

La concentration totale en ligand s'écrit alors :

$$C_{L_{\text{Total}}} = \sum_i C_{L_i} = \sum_i ([L_i] + [ML_i])$$

En combinant les trois équations précédentes on obtient une forme de l'équation de Langmuir :

$$\sum_i [ML_i] = \frac{\sum_i C_{L_i} K_i [M^{z+}]}{1 + \sum_i K_i [M^{z+}]}$$

En assumant que les constantes de stabilité de la distribution de ligand suivent une distribution normale, la fonction de distribution des C_{L_i} s'écrit :

$$C_{L_i} = \frac{C_{L_i}}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\mu - \log K_i)^2\right] \quad (3-44)$$

où μ et σ représentent respectivement la valeur moyenne de la constante de complexation dans la population et la largeur de la distribution.

En combinant les deux dernières équations et l'équation (3-43), la concentration du métal complexé s'écrit :

$$\sum_i [ML_i] = \frac{C_{L_i}}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{K_i [M^{z+}]}{1 + K_i [M^{z+}]} \times \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\mu - \log K_i)^2\right] d(\log K) \quad (3-45).$$

La capacité complexante du métal N est définie comme la concentration en ions fixés par unité de masse de carbone :

$$N_i = \frac{C_{I_i}}{(AH) \times \% C/100}$$

De cette dernière équation avec l'équation (3-44) il vient pour n types de site :

$$N_i = \sum_n \frac{N_n}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma_n^2} (\mu_n - \log K_i)^2 \right] \quad (3-46),$$

et

$$\sum_i [ML_i] = \frac{(AH) \times (\%C/100)}{\sqrt{2\pi}} \times \left\{ \sum_n \frac{N_n}{\sigma_n} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{K_i [M^{z+}]}{1 + K_i [M^{z+}]} \times \exp \left[-\frac{1}{2\sigma_n^2} (\mu_n - \log K_i)^2 \right] d \log K_i \right\}$$

Dans le cas de réactions de complexation compétitives telles que l'hydrolyse ou la carbonatation :

$$\begin{aligned} \sum_i [ML_i] &= [M]_{\text{Total}} - [M^{z+}] - \sum_j [M(OH)_j^{z-j}] - \sum_k [M(CO_3)_k^{z-2k}] \dots \\ \sum_i [ML_i] &= [M]_{\text{Total}} - [M^{z+}] - \sum_j \frac{\beta_j^*}{[H^+]} - \sum_k \beta_k [CO_3^{2-}]^k \dots \end{aligned}$$

Dans le cas d'une compétition directe avec le proton pour les sites, il vient par analogie (Dobbs *et al.*, 1989c)

$$\sum_i [ML_i] = \frac{C_{I_i}}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{K_{M_i} [M^{z+}]}{1 + K_{H_i} [H^+] + K_{M_i} [M^{z+}]} \times \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\mu - \log K_{M_i})^2 \right] d \log K_{M_i} \quad (3-47).$$

Il est évident à la vue des équations (3-45) et (3-47) que les valeurs de constantes médianes μ ne peuvent être les mêmes. Néanmoins, il faut noter ici que si l'hétérogénéité de la complexation des substances humiques est prise en compte, il n'en est pas complètement de même pour le proton. En effet, Dobbs *et al.* (1989c) considèrent que la valeur de σ , donc la distribution des constantes de stabilité dans les populations, est la même pour le métal et pour H^+ ; ce qui implique que l'on considère que le rapport K_{M_i}/K_{H_i} reste constant.

Ce qui implique aussi que pour chaque métal, H^+ subit l'hétérogénéité du métal avec lequel il est en compétition. Il survient donc une légère incohérence puisque lors de calcul mettant en compétition deux métaux en fonction du pH, le choix du métal régissant l'hétérogénéité du proton n'est pas univoque.

3.4.1.2. Europium (III)

L'application pour l'euprécium (III) a été faite par Dobbs *et al.* (1989a; 1989b; 1989c), Susetyo *et al.* (1990) et Thomason *et al.* (1996). Comme nous l'avons précisé plus haut, ces auteurs considèrent une seule constante d'acidité pour les substances humiques ($pK = 4,02$) et lui appliquent la même hétérogénéité que le métal. Dans le cas du modèle sans variation du pH (Equation 3-45) (Dobbs *et al.*,

1989c) les valeurs de μ et σ sont de 3,5 et 1,1. Lorsque l'ajustement est fait sur trois valeurs de pH {2,5 ; 3 ; 3,5} , les valeurs de μ et σ sont de 4,4 et 2,17.

On peut remarquer que l'hétérogénéité intrinsèque du proton apparaît clairement dans la dispersion de la seconde distribution (Figure 3-73).

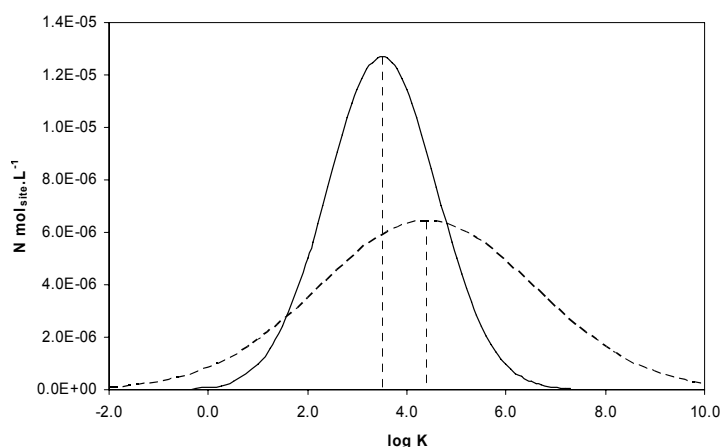


Figure 3-73 : Distributions des constantes de stabilité de l'euprécium (III) pour un modèle sans prise en compte de l'influence du pH (traits pleins) selon Dobbs *et al.* (1989a), ou en prenant en compte l'évolution du pH entre 2,5 et 3,5 (traits tirés) selon Dobbs *et al.* (1989c).

3.4.1.3. Uranium (VI)

Giesy *et al.* (1986) ont appliqué cette description au cas de UO_2^{2+} en milieu acétate ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), ce qui ne devrait pas être suffisant pour opposer une compétition à la complexation humique. Ils proposent une valeur de $\mu = 6,5$ et $\sigma = 0,8$ à $pH = 4,5$ (Figure 3-74). De cette distribution, les auteurs choisissent d'extraire 3 couples constante-concentration en site pour effectuer des calculs prédictifs pour des conditions générales aux Etats-Unis, sans vraiment préciser lesquelles : pH , alcalinité... Il est bien évident d'après les résultats de Dobbs *et al.* (1989c) que ces valeurs ne peuvent être appliquées à des pH plus alcalins.

De plus, on peut remarquer que la valeur de $\mu(UO_2^{2+})$ déterminée à $pH 4,5$ par Giesy *et al.* (1986) est supérieure à celle de $\mu(Eu^{3+})$ déterminée à $pH 3,5$ par Dobbs *et al.* (1989c). A notre connaissance, aucune autre application n'a été faite sur les radionucléides.

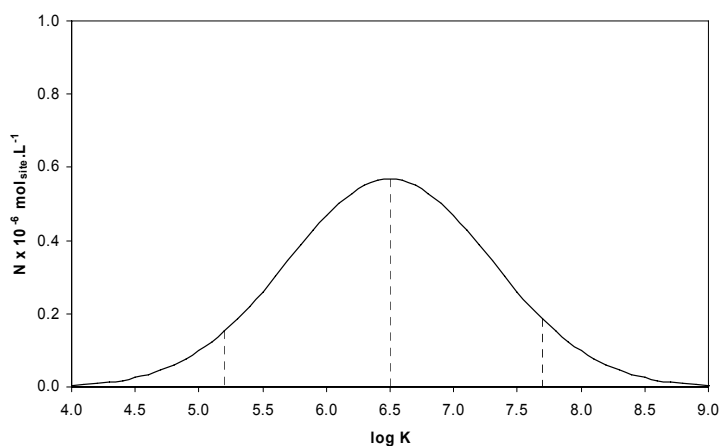


Figure 3-74 : Distribution de sites pour UO_2^{2+} selon Giesy *et al.* (1986).

3.4.2. Model V/VI

Ce modèle est développé par Edward Tipping, actuellement au Centre for Ecology and Hydrology de Lancaster (Royaume-Uni), et tant à donner des valeurs analytiques pour discrétiser des répartitions de sites. Nous verrons dans l'exposé du modèle qu'à partir d'une constante, les auteurs font « éclater » en plusieurs dizaines de sous-constantes permettant de représenter, l'hétérogénéité de la fonctionnalité des substances humiques, mais aussi de la complexation, en permettant quatre types de sites monodentates et plusieurs sites bi et tridentates. Une première version de ce modèle (Tipping, 1993a, 1993b) proposait une description moins poussée des sites multidentates. Les expressions ne sont pas toujours claires et la justification de certains paramètres n'est souvent pas donnée. L'électrostatique est gérée par une équation de Boltzmann et les substances humiques sont considérées comme des sphères dures ce qui est un obstacle important à l'exactitude sur le plan conceptuel.

Comme nous le verrons par la suite, la résolution analytique de ce modèle, bien que possible, n'est pas aisée. Il existe deux plateformes logicielles : WHAM (Tipping, 1994) et VMITEQ,* les bases de données sont celles des articles de Tipping (1993a; 1993b; 1998). Il semble que WHAM ne puisse pas gérer la précipitation des phases solides (Pourret *et al.*, 2010), ce qui limite son intérêt en terme prédictif.

3.4.2.1. Exposé du modèle (Tipping, 1993a, 1993b, 1998)

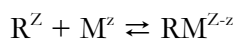
Dans ce modèle, les acides fulviques et humiques sont considérés comme des sphères rigides de tailles uniformes ($r = 0,8$ nm pour les AF et $1,72$ nm pour les AH) avec des groupements fonctionnels répartis aléatoirement à la surface. L'affinité de protons est décrite par $2 pK_a$ moyen divisés en :

- 4 types de groupements « carboxyliques » (type A)
- 4 types de groupement « phenoliques » (type B)

Il y a un nombre égal de sites de fixation dans chaque groupe, et le nombre total de fonction de type B est la moitié de celle du type A. Il est possible de définir des réactions multidentates.

On voit donc que quel que soit le substrat, Model VI considère que les substances humiques contiennent deux fois moins de sites de haute affinité pour les protons, soient des sites « phénoliques », que de sites de faibles affinités pour les protons, soient des sites « carboxyliques ». Les ajustements de courbes de titrages permettent de calculer les paramètres nécessaires au modèle.

Les ions métalliques et leurs produits d'hydrolyses sont en compétition pour les sites de fixations :



La constante d'équilibre pour une réaction monodentate avec un des quatre types de sites $i = \{1; 2; 3; 4\}$ de type A s'écrit :

$$\log K(i) = \log K_{MA} + \frac{2i-5}{6} \Delta LK_1 \quad \text{avec} \quad \frac{2i-5}{6} = \left\{ -\frac{1}{2}; -\frac{1}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2} \right\} \quad (3-48),$$

Pour un des quatre types de sites de type B, $i = \{5; 6; 7; 8\}$:

$$\log K(i) = \log K_{MB} + \frac{2i-13}{6} \Delta LK_1 \quad \text{avec} \quad \frac{2i-13}{6} = \left\{ -\frac{1}{2}; -\frac{1}{6}; \frac{1}{6}; \frac{1}{2} \right\} \quad (3-49),$$

* <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>

où ΔLK_1 est une constante égale pour tous les métaux qui permet de représenter l'étendue du « spectre » de $\log K(i)$. Les facteurs $(2i-5)/6$ et $(2i-13)/6$ sont apparemment choisis de manière à ce que pour chaque type de sites les $\log K(i)$ soient distribués à $-\Delta LK_1/2$, $-\Delta LK_1/6$, $+\Delta LK_1/6$ et $+\Delta LK_1/2$ autour de $\log K_{MA}$ et $\log K_{MB}$. Ceci revient à permettre une certaine continuité dans les distributions discrètes de sites.

Dans le cas du proton (Figure 3-75) selon Tipping *et al.* (2002) :

- $pK_A = 4,1$, $\Delta pK_A = 2,1$, on aboutit aux 4 valeurs de $pK_A(i) = \{3,10 ; 3,75 ; 4,45 ; 5,15\}$;
- $pK_B = 8,8$, $\Delta pK_B = 3,6$, soit 4 valeurs de $pK_B(i) = \{7,0 ; 8,2 ; 9,4 ; 10,6\}$



Figure 3-75 : Répartition des valeurs de pK_i autour des valeurs moyennes définies dans Tipping *et al.* (2002).

Les sites multidentates (bi et tri) sont permis, et l'augmentation d'affinité est corrigée d'un terme additionnel définissant ainsi des sites de hautes affinités. Pour un site bidentate il vient pour Model V :

$$\log K(i,j) = \log K(i) + \log K(j)$$

et pour un site tridentate.

$$\log K(i,j,k) = \log K(i) + \log K(j) + \log K(k)$$

où i , j et k représentent les sites individuels qui contribuent au site multidentate.

Dans le cas de Model VI, un terme additionnel permettant comme pour les pK de créer une « distribution » plus large est ajouté.

$$\log K(i,j) = \log K(i) + \log K(j) + x\Delta LK_2 \quad (3-50),$$

et pour un site tridentate :

$$\log K(i,j,k) = \log K(i) + \log K(j) + \log K(k) + y\Delta LK_2 \quad (3-51)$$

Les valeurs de x et y sont choisies pour rendre possible une série d'affinités. Dans le cas d'un site multidentate, les valeurs de x et y sont fixées respectivement à 0 pour 90,1 % des sites, à 1 et 1,5 pour 9% des sites et à 2 et 3 pour 0,9% des sites.

On peut donc définir au maximum 36 types de sites bidentates (de 1:1 à 8:8), et 120 types de sites tridentates (de 1:1:1 à 8:8:8), avec pour chacun 3 affinités définies par les paramètres x et y , soit 476 sites possibles. Afin de réduire le temps de calcul, le modèle ne permet « que » 24 possibilités : 8 bidentates et 16 tridentates, toujours avec 3 affinités définies par x et y . Ce qui aboutit à 72 sites multidentates, 24 bidentates et 48 tridentates, en plus des 8 sites monodentates, soit 80 types de sites possibles dans le modèle. Les raisons des choix des indices des sites bi et tridentates ne sont pas claires.

Les fractions de sites pouvant former des sites multidentates sont déterminées géométriquement en considérant que les sites sont repartis de manière aléatoire à la surface d'une sphère : pour un acide

humique, la moitié des sites peut participer à un site bidentate, $f_{prB}^{AH} = 0,50$, et 6,5% des sites peuvent participer à un site tridentate, $f_{prT}^{AH} = 0,065$; pour un AF, 42% des sites peuvent participer à un site bidentate, $f_{prB}^{AF} = 0,42$, et 3% des sites participent à un site tridentate, $f_{prT}^{AF} = 0,03$.

Le paramètre ajustable ΔLK_2 , caractéristique pour chaque métal, est soit déterminé par ajustement de données expérimentales, soit estimé par corrélation avec les constantes de stabilité des complexes avec NH_3 . Cette corrélation entre ΔLK_2 et la complexation avec NH_3 est fondée sur un petit nombre de données*, pour lesquelles il a été possible d'optimiser une valeur de ΔLK_2 et où la possibilité d'autres groupements que les groupements carboxyliques et phénoliques peut être envisagée. Seuls les données pour Ces différents paramètres permettent de rendre plus « continues » les distributions discrètes de sites.

Afin de réduire le nombre de paramètres ajustables, la valeur de $\log K_{MB}$ est liée à celle de $\log K_{MA}$ par une relation affine

$$\log K_{MB} = 3,39 \log K_{MA} - 1,15 \quad (3-52)$$

entre 32 couples $\log K_{MA}/\log K_{MB}$: Al^{3+} (2), Am^{3+} (1), Ca^{2+} (6), Cd^{2+} (4), Co^{2+} (1), Cr^{3+} (1), Cu^{2+} (6), Eu^{3+} (1), Mg^{2+} (1), Ni^{2+} (1), Pb^{2+} (4), UO_2^{2+} (2).

Sept couples de données trop éloignés sont rejetés.

- Quatre fulviques : une donnée Cu^{2+} (Saar & Weber, 1980) ; les données Ca^{2+} , Co^{2+} , et UO_2^{2+} de Higgo *et al.* (1993), dont Edward Tipping est co-auteur ;
- Trois humiques : une donnée Eu^{3+} référencée dans le Tableau IVB de Tipping (1998), dont la publication associée n'apparaît pas mais qui doit être Caceci (1985) d'après Tipping (1993b) ; une donnée UO_2^{2+} (Borovec *et al.*, 1979) dont les valeurs de $pH \leq 3,4$ sont faibles pour un acide humique ; une donnée Am^{3+} (Kim *et al.*, 1991b).

Il apparaît donc que pour cette régression entre $\log K_{MA}$ et $\log K_{MB}$ aucune donnée sur les actinides ou les lanthanides n'est pris en compte et sont systématiquement en dehors des hyperboles de confiance (Figure 3-76).

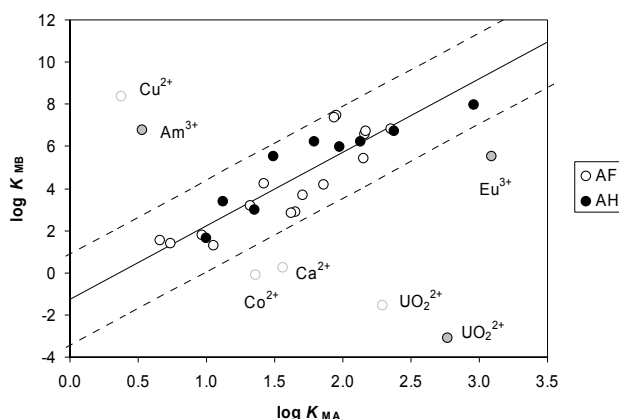


Figure 3-76 : Corrélation $\log K_{MA} - \log K_{MB}$ dans le cadre de Model VI d'après les données de Tipping (1998) ; les points grisés sont rejetés de la régression.

* $Ca(II)$, $Pb(II)$, $Co(II)$, $Cd(II)$, $Cu(II)$ et $Eu(III)$

Dans la version Model V (Tipping, 1993a, 1993b), l'auteur proposait des valeurs de $\log K_{MA}$ pour Np/Pu(III) et Pa/U/Np/Pu(IV) par relation linéaire entre les énergies libres (HS/lactate-acétate-hydrolyse). Ceci aboutissait à classer Cm^{3+} avec la même affinité que NpO_2^+ et PuO_2^+ ; ce qui semble curieux *a priori* à la vue des résultats exposés dans les chapitres précédents.

3.4.2.2. Effet électrostatique

Afin de prendre en compte l'effet de la charge des particules humiques, les constantes intrinsèques sont corrigées selon :

$$RH^Z \rightleftharpoons R^{Z-1} + H^+ \quad K_H(Z) = \frac{[R^{Z-1}] a(H^+)}{[RH^Z]} = K_H e^{2wZ} \quad (3-53),$$

où Z est la charge humique (eq/g), K_H est la constante de dissociation intrinsèque et où w est un paramètre de dépendance électrostatique à la force ionique :

$$w = P \log_{10} I \quad (3-54).$$

P est une constante. Le facteur w ne peut donc être défini pour des forces ioniques supérieures à 1 mol.L⁻¹. la valeur de P dépend de l'échantillon de MON. Des valeurs moyennes de $P = -(116 \pm 38)$ pour un acide fulvique et $P = -(330 \pm 106)$ pour un acide humique sont proposées (Tipping, 1998)

Dans le cas d'un cation l'expression devient :

$$R^Z + M^z \rightleftharpoons R^{Z+z} \quad K_M(Z) = \frac{[R^{Z+z}]}{[R^Z] a(M^z)} = K_M e^{-2w z Z} \quad (3-55).$$

Z la charge humique (eq/g) est une valeur moyenne. Elle est obtenue expérimentalement à partir de considération de bilan de charge. Le fait d'utiliser cette valeur moyenne pour toutes les fonctions revient à estimer que toutes les molécules portent cette même charge moyenne.

Le fait de prendre en compte une charge de surface implique la prise en compte de son épaisseur. L'excès de contre-ion et l'absence de co-ion associé à la double couche électrique contribue à la charge de surface. Pour Model V/VI, cette distribution n'est pas approximée par la théorie de Gouy-Chapmann, par un coefficient de Boltzmann, mais dans un volume autour de la particule s'étendant jusqu'à la distance de Debye. Ce volume est la partie de sphère comprise entre le rayon de la particule humique r et la longueur de Debye κ^{-1} et peut être calculée comme suit :

$$V_D = \frac{10^3 N}{M} \frac{4\pi}{3} [(r + \kappa^{-1})^3 - r^3] \quad (3-56),$$

où N est le nombre d'Avogadro, M la masse molaire moléculaire (1500 g.mol⁻¹ pour les AF et 15000 g.mol⁻¹ pour les AH).

3.4.2.3. Application

Tang & Johannesson (2003) et Johannesson *et al.* (2004) ont utilisé la version Model V, différente en terme de prise en compte des sites multidentates, pour quantifier l'interaction en les lanthanides (III) et la matière organique naturelle dans différentes eaux, et proposé des calculs prédictifs pour une composition moyenne d'eau de rivière (Tableau 3-8). Les auteurs utilisent les données de Model V et les complètent par les données de Bidoglio *et al.* (1991b) sur Eu(III) et Tb(III), de Moulin *et al.* (1992) sur

Dy(III) et de Lead *et al.* (1998) sur Eu(III). En d'autres termes, les données utilisées pour calibrer cette étude sont majoritairement issues d'expériences menées sur le métal libre M^{3+} à de pH inférieur à 7. Comme nous l'avons vu, l'interaction des métaux avec les substances humiques est fortement liée à « l'activation » des fonctions acides avec le pH ; cette augmentation d'affinité n'est donc pas complètement prise en compte. Il doit donc y avoir un léger biais dans ces estimations. D'autre part, il n'est pas clair dans le document si lors des calculs de spéciation la concentration totale en carbonate et en calcium est fixée par les précipitation des phases $CaCO_3$, $MgCO_3$ et $CaMgCO_3$. Or un simple calcul avec les données du Tableau 3-8 suffit à montrer que la précipitation de la calcite ($CaCO_3$) puis de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) intervient pour des $pH \geq 8,4$ (Figure 3-77).

Un autre commentaire s'impose sur les spéciations obtenues par Tang & Johannesson (2003). Il n'est pas clair dans l'article si les constantes d'hydrolyse des Ln(III) sont prises en compte, ni comment la variation du système carbonate est faite. La variation de pH est donnée pour une composition d'eau moyenne mondiale de rivière, et il ne semble pas y avoir de phase imposant la concentration totale en carbonate ; dans les diagrammes de spéciation, la limite $Eu^{3+}/Eu(CO_3)_n^{3-n}$ se situe vers pH 6,2. Si cela est bien le cas, alors on peut suspecter que les auteurs ne prennent pas en compte les espèces hydrolysées des Ln(III), notamment $Eu(OH)_2^+$ et $Eu(OH)_3(aq)$ qui interviennent pour des valeurs de pH de 8,5, alors que les auteurs ne semblent pas envisager la formation de ces espèces.

D'un point de vue quantitatif, les auteurs concluent que de manière générale, le compartiment organique des eaux est particulièrement réactif vis-à-vis des lanthanides (III). Dans les milieux acides, la concentration en SO_4^{2-} pourrait être un facteur limitant pour l'interaction métal-SH. Dans les milieux neutres, les substances humiques ne seraient en compétition avec les carbonates que pour des concentrations assez faibles ($c_{SH} \leq 700 \mu g.L^{-1}$), et dans les milieux plus alcalins ($pH \geq 9$), les carbonates devraient dominer la spéciation. Cette dernière partie mériterait un approfondissement, au vu de nos commentaires précédents, des résultats, certes partiels, de Panak *et al.* (1996) et des calculs que nous avons fait à partir des résultats de Pourret *et al.* (2007a; 2007b). En revanche pour une eau de rivière proche de la « moyenne mondiale » les complexes humiques dominent la spéciation autour de la neutralité.

Tableau 3-8 : Concentration des éléments majeurs dans l'eau de rivière moyenne définie par Tang & Johannesson (2003).

Soluté	Concentrations mmol.L ⁻¹
HCO ₃	0,957
SO ₄	0,117
NO ₃	0,016
Cl	0,220
Na	0,274
K	0,059
Ca	0,375
Mg	0,171

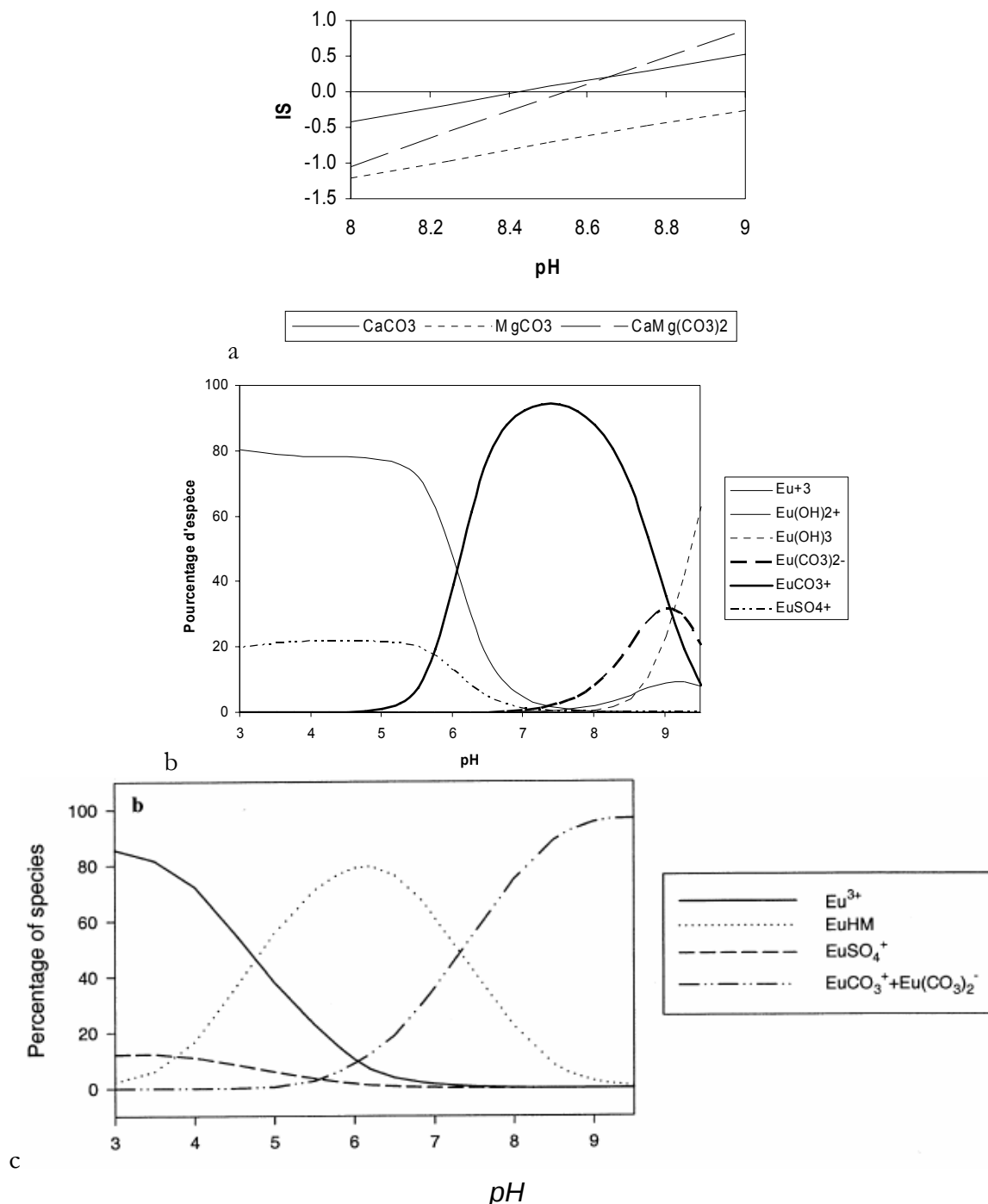


Figure 3-77 : Evolution des indices de saturation de la calcite (CaCO_3) de la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et de la magnesite (MgCO_3) (a), et spéciation inorganique de Eu(III) (b) dans les conditions de l'eau « moyenne mondiale » utilisée dans Tang & Johannesson (2003), et spéciation obtenu dans l'article originel (Figure 4b de Tang & Johannesson, 2003) : composition d'eau dans le Tableau 3-8.

Sonke & Salters (2006) et Sonke *et al.* (2006) ont traité le cas de l'évolution de l'interaction entre les acides humiques et la série de lanthanides (III) dans le cadre de la version Model V. Etant donné la modification de prise en compte de l'hétérogénéité entre Model V et Model VI, notamment des sites multidentates (cf. Equations 3-50 et 3-51), la transformation des données nécessiterait un

réajustement. A titre de comparaison, Sonke *et al.* (2006) proposent $\log K_{EuA} = 1,19$ dans le cadre de Model V, alors que Tipping (2002) propose $\log K_{EuA} \approx 2,1$ dans le cadre de Model VI.

Prenons le cas du Fe(III) pour un acide humique d'après les données de Tipping (2002) : $\log K_{FeA} = 2,52$, $\Delta LK_1 = 2,8$, et $\Delta LK_2 = 2,2$. Dans ce cas, seule la valeur de $\log K_{FeA}$ est utile puisque $\log K_{FeB}$ est déduit en utilisant l'équation 3-52. Les 4 sites monodentates, les 24 sites bidentates, et les 48 sites tridentates pour les sites de type A « carboxyliques » et B « phénoliques » sont calculés à partir des équations 3-48, 3-50, 3-51 et 3-52. On peut visualiser ces différentes répartitions d'affinités sur la Figure 3-78a. Les sites multidentates devraient contrôler la spéciation pour les traces de métaux. A titre d'exemple, l'affinité du site 6:7:8 devrait être de $2,7 \cdot 10^{24}$ ($10^{30} \times 2,71 \cdot 10^{-6} n_a$), alors que celle du site monodentate le plus fort M8 n'est que de $2,7 \cdot 10^7 n_a$. Dans ces conditions, étant donné la complexité de ce modèle, il n'est jamais donné de répartition des métaux parmi les différents types de sites. Seule la répartition entre MSH et métal libre est accessible. Fillela (2008) reporte les mêmes figures dans le cas du Cu(II)

Le même exercice peut être conduit sur Am(III) et Eu(III) (Figure 3-78b,c). En effectuant la moyenne des valeurs données par Tipping (2002), $\log K_{AmA} = 2,5$, $\Delta LK_1 = 2,8$, et $\Delta LK_2 = 1,57$, et $\log K_{EuA} = 2,14$, $\Delta LK_1 = 2,8$, et $\Delta LK_2 = 0,29$. Dans ce cas aussi les sites multidentates sont très importants. L'écart avec Fe(III) serait plus important pour Eu(III) que pour Am(III). La sélectivité des sites tridentates serait plus importante pour Am(III) que pour Eu(III). Comme nous l'avons noté plus haut pour les calculs de Tang *et al.* (2003), il ne faut néanmoins pas oublier que les données de Tipping (2002) sur les actinides et les lanthanides (III) sont ajustées à partir des données expérimentales décrites plus haut, et sont donc pour la plupart limitées à des valeurs de *pH* inférieures à 6. L'ajustement des sites B est donc assez aléatoire de notre point de vue.

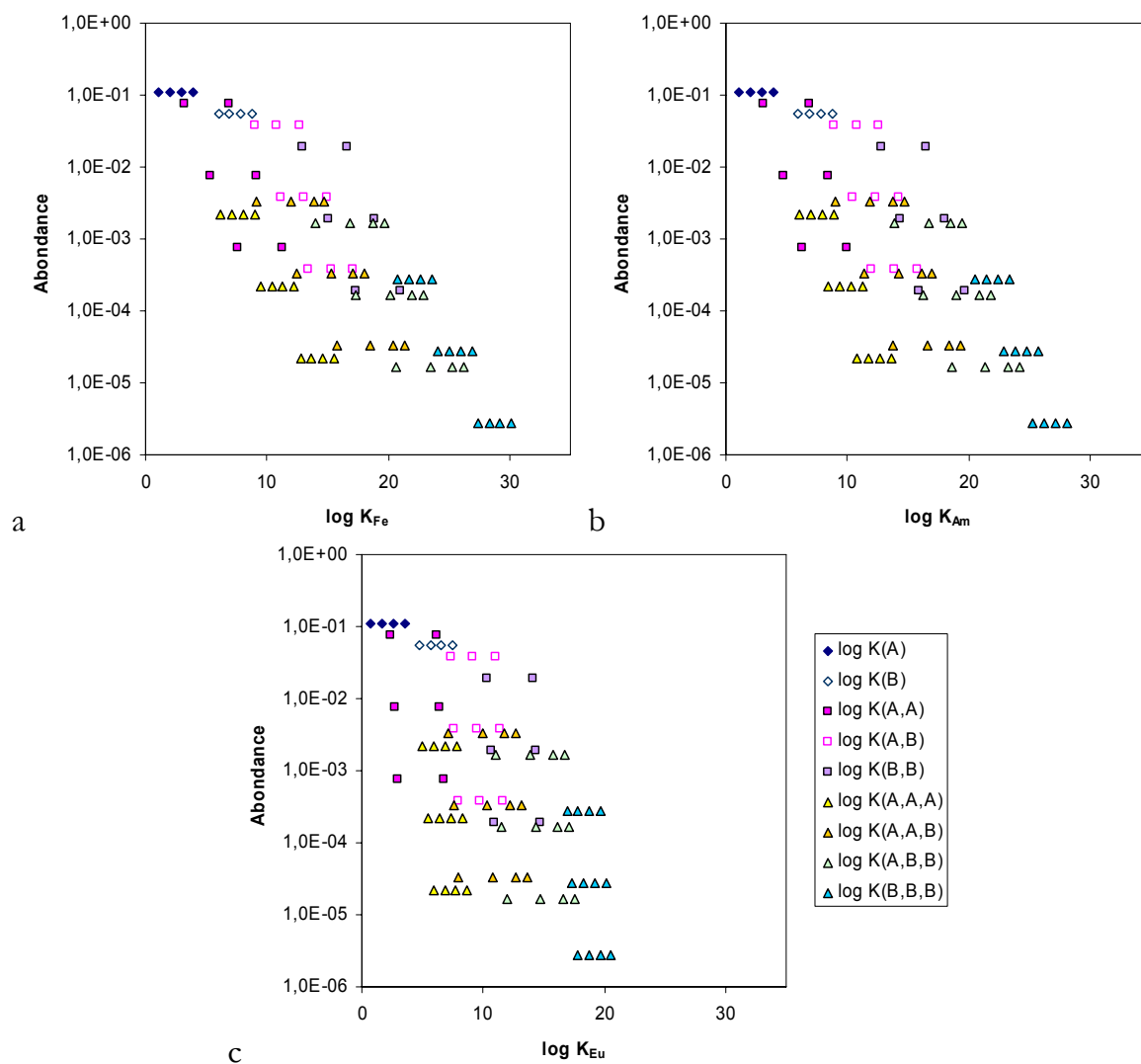


Figure 3-78 : Répartition des sites de complexation de Fe(III) (a), Am(III) (b) et Eu(III) (c) dans le cadre de Model(VI) (Tipping, 1998).

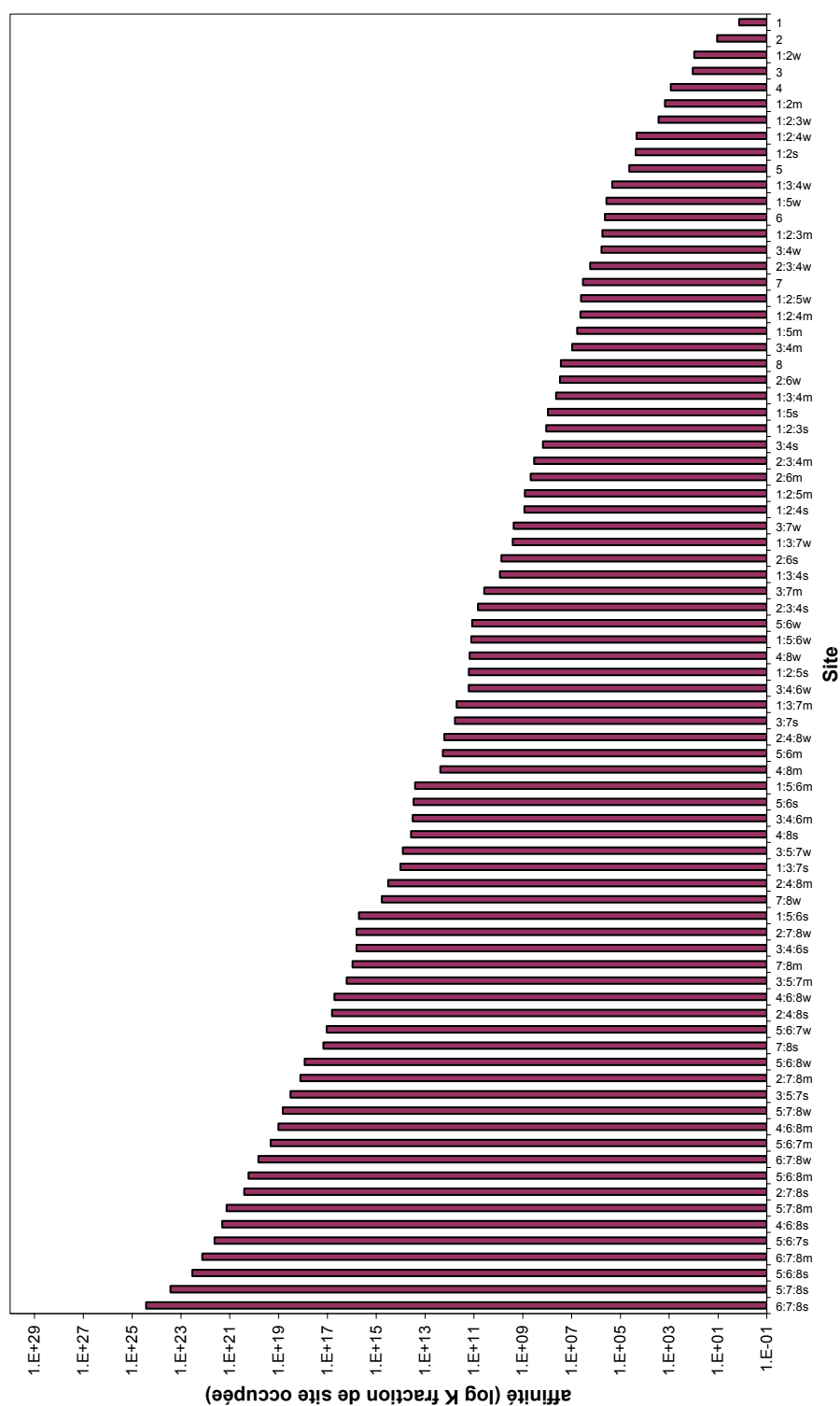


Figure 3-79 : Répartition des affinités du fer(III) pour les sites d'un acide humique dans le cadre du Model VI (Tipping *et al.*, 2002).

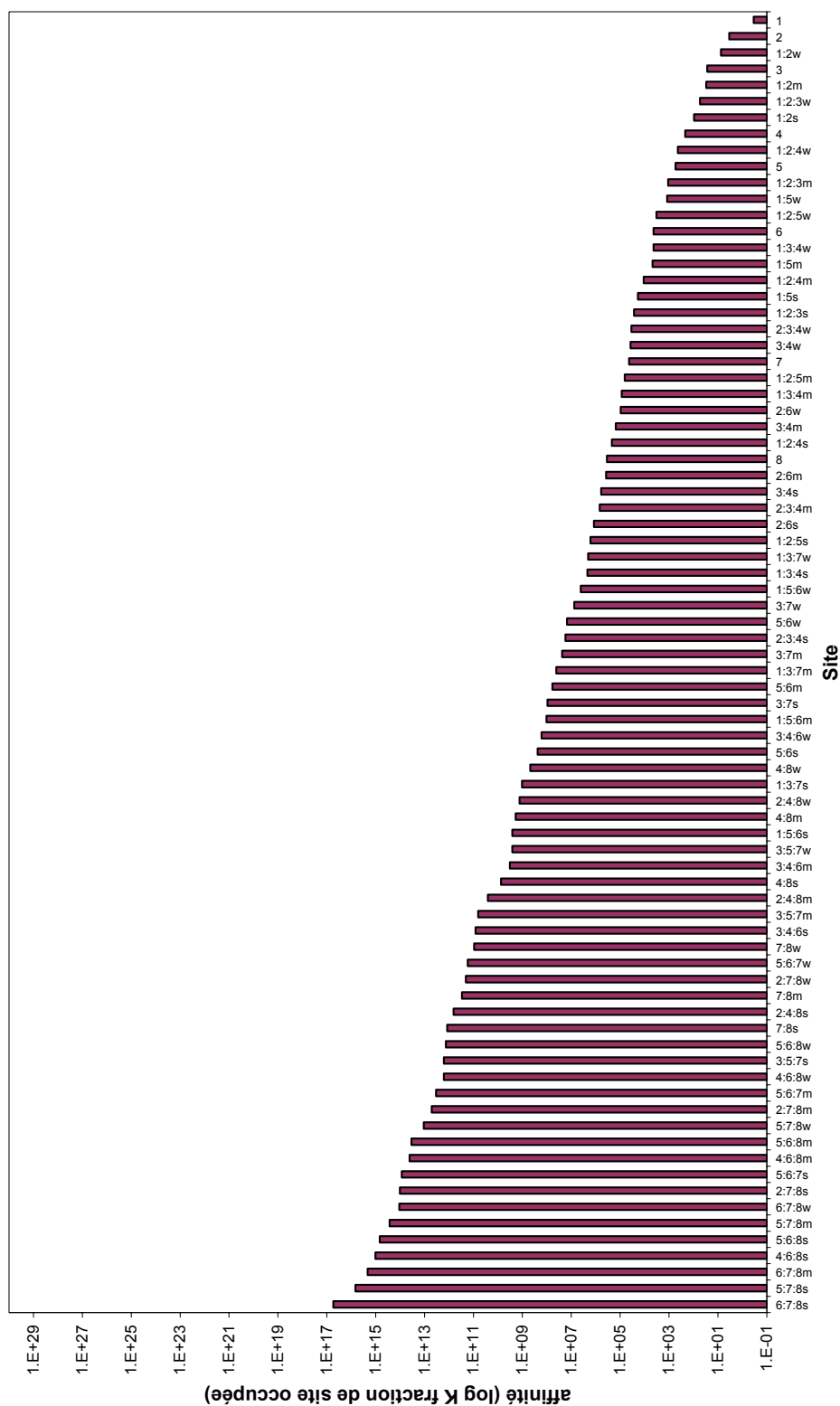


Figure 3-80 : Répartition des affinités de l'américium (III) pour les sites d'un acide humique dans le cadre du Model VI (Tipping *et al.*, 2002).

3.4.3. NICA-Donnan

Les fondements de ce modèle semi-empirique sont exposés dans les travaux de Benedetti *et al.* (1995; 1996a), de Kinniburgh *et al.* (1996; 1999), et constamment adaptés et remis en perspectives par

ses auteurs (Koopal *et al.*, 2005; Saito *et al.*, 2008). Les sites acido-basiques des substances humiques sont déterminés par titrages.

La description selon le modèle NICA-Donnan suppose qu'un ion i en interaction avec les acides humiques interagisse d'abord avec la structure du gel, puis ait la possibilité de rester en interaction non spécifique ou bien de se complexer avec des sites disponibles de type carboxylate RCOOH ou phénolate R_ΦCOH , tel que décrit sur le schéma de la Figure 3-81.

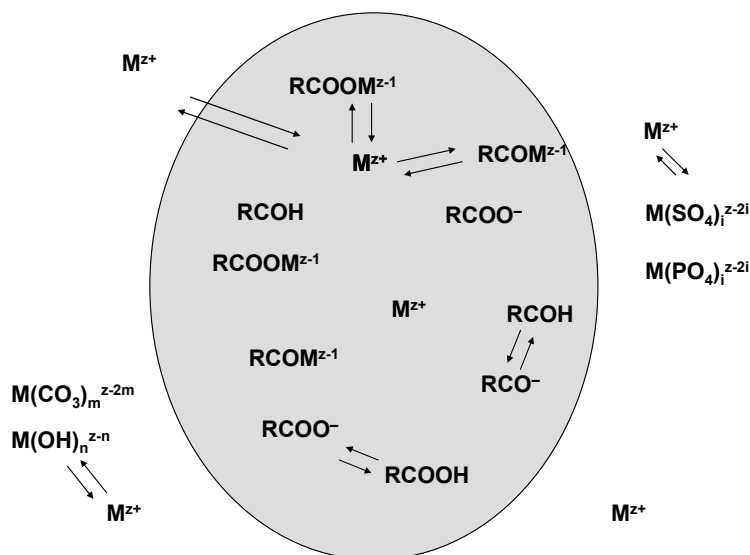


Figure 3-81 : Représentation schématique des phénomènes impliqués dans la complexation des cations métalliques par les substances humiques selon le modèle NICA-Donnan (Benedetti *et al.*, 1995; 1996a).

L'acquisition des données expérimentales nécessaires à la description de la complexation humique par le modèle NICA-Donnan est classiquement faite par des expériences d'électrochimie où une électrode spécifique permet de suivre la concentration en métal libre en fonction du rapport $c_{\text{Métal}}/c_{\text{site AH}}$ à pH fixé. L'application de ces expériences avec des électrodes spécifiques au cas des actinides n'est pas chose aisée. Une première alternative serait l'utilisation de l'ultrafiltration tangentielle où le filtrat est constamment recyclé dans la solution initiale et où de faibles prélèvements peuvent être réalisés (Reiller, 1993; Reiller *et al.*, 1994; 1996). L'utilisation de membrane de Donnan (Temminghoff *et al.*, 2000; Weng *et al.*, 2001b, 2002), qui donne des résultats intéressants pour des éléments très solubles tels que le cobalt(II) (Marang *et al.*, 2006) serait très limitée par la faible solubilité de ces actinides (III, IV et VI) et lanthanides (III) dans ces membranes (Marang, 2007).

Les calculs dans le cadre de NICA-Donnan nécessitent la résolution de plusieurs équations simultanément ; une plateforme logicielle est nécessaire. Le logiciel ECOSAT, qui intègre NICA-Donnan, a été développé par l'université de Wageningen (Keizer & van Riemsdijk, 1994) avec les bases de données issues des articles de Milne *et al.* (2001; 2003), pour les données génériques, et d'articles pour les données de substances humiques particulières. Les calculs de ce paragraphe seront effectués avec ECOSAT.

3.4.3.1. Adsorption dans la phase gel (Donnan), interaction non spécifique

Dans l'approche de Donnan, les substances humiques sont considérées comme une phase électriquement neutre dans laquelle il règne un potentiel électrostatique uniforme : le potentiel de Donnan, Ψ_D . Les charges « structurales » des substances humiques sont neutralisées par les co-ions et contre-ions présent. En dehors de la structure du gel de Donnan, le potentiel est considéré comme nul (Figure 3-82). En raison de la charge des acides humiques, la phase gel possède un potentiel électrostatique par rapport à la solution. Les activités dans la phase gel a_{iD} et en dehors a_i sont liées par l'équation de Boltzmann :

$$a_{iD} = \chi^{z_i} a_i \equiv a_i \exp\left(-\frac{e \Psi_D}{kT}\right) = a_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Psi_D\right) \quad (3-57).$$

Ainsi, l'expression de Ψ_D est :

$$\Psi_D = \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{a_{iD}}{a_i}\right) \cong \frac{2,303 RT}{z_i F} \log\left(\frac{a_{iD}}{a_i}\right) \quad (3-58).$$

Notons que comme a_{iD} est nécessairement inférieure à a_i , le potentiel de la phase de Donnan est négatif.

Dans le cas du modèle de Donnan chaque charge est compensée par l'entrée d'un contre-ion dans la phase gel. Ainsi, l'électroneutralité s'écrit comme suit.

$$q = V_D ([A^+]_D + [H^+]_D + [B^-]_D + [OH^-]_D)$$

Pour des valeurs de pH « naturel », les valeurs de $[A^+]_D$ et $[B^-]_D$ sont largement supérieures à celles de $[H^+]_D$ et $[OH^-]_D$, et il vient :

$$q = V_D ([A^+]_D + [B^-]_D)$$

soit en généralisant pour les ions de la solution :

$$\frac{q}{V_D} + \sum_i z_i (a_{iD} - a_i) = 0, \Rightarrow q = -V_D \sum_i z_i (a_{iD} - a_i)$$

où q est la charge de l'acide humique ($\text{mol[eq]}/\text{kg}_{\text{SH}}$), V_D est le volume d'eau dans la phase de Donnan ($\text{m}^3/\text{kg}_{\text{SH}}$), z_i est la valence de l'ion et a_{iD} et a_i (mol.m^{-3}) les activités respectives de l'ion i dans la phase gel et dans la solution.

La charge q de la particule de substance humique conduit à un potentiel de Donnan Ψ_D indépendant de la position dans la phase gel (Figure 3-82). Les concentrations en ions dans la phase gel et dans la solution sont donc reliées par un facteur de Boltzmann.

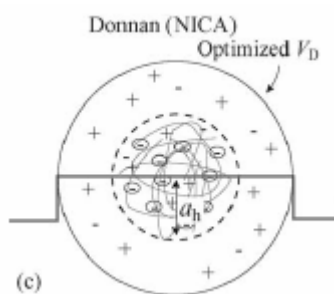


Figure 3-82 : Représentation schématique de l'évolution du potentiel dans le cas du modèle Nica-Donnan d'après Saito *et al.* (2004).

Dans le cas d'un électrolyte 1:1, pour des valeurs de pH « naturel », il vient :

$$\frac{q}{V_D} = a_s \left[\exp\left(\frac{F}{RT} \Psi_D\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT} \Psi_D\right) \right] = a_s \left(\chi_D - \frac{1}{\chi_D} \right) \quad (3-59)$$

où a_s est la activité en sel de fond.

L'équation précédente peut aussi être réécrite :

$$\chi_D^2 - \frac{q}{V_D a_s} \chi_D - 1 = 0$$

Pour une série de valeurs de q en fonction du pH pour une concentration en sel connu, Ψ_D peut être déterminé si $V_D = f(pH, C_s)$ est connu. En pratique, cette valeur ne peut être qu'estimée en utilisant la loi d'Einstein et en supposant que les particules d'acide humique ont une forme "simple". Benedetti *et al.* (1996a) ont montré que V_D dépend de la force ionique selon :

$$\log V_D = a + b \log I \quad (3-60)$$

En fait, les auteurs ont constaté que les valeurs de V_D convergent vers $0,1 \text{ L.kg}^{-1}$ pour une force ionique supérieure à 10 mM .

$$\log V_D = b (1 - \log I) - 1$$

Il apparaît que lorsque la force ionique augmente, V_D diminue, ce qui entraîne une augmentation de la concentration en ion dans la phase de Donnan $C_{D,i}$ et une diminution de Ψ_D ou, ce qui revient au même, une diminution de la valeur absolue de ce potentiel négatif (voir équation 3-58). Ceci apparaît dans les travaux de Benedetti *et al.* (1996a) ou de Vermeer (1996). Tombácz (1999) arrive au même résultat en appliquant un modèle de complexation de surface à triple couche (Davis *et al.*, 1978) pour décrire le titrage d'un acide humique de sol. Lorsque la force ionique augmente, la longueur de Debye diminue et donc le volume de Donnan doit nécessairement décroître.

Comme cela apparaît sur la Figure 3-82, le volume de Donnan V_D et la « taille réelle » des particules humiques ne coïncident pas ; ce que notait aussi Benedetti *et al.* (1996b) et Avena *et al.* (1999b). Ces derniers remarquent que les valeurs de V_D dans le cas des acides fulviques sont beaucoup trop importantes ou que des relations V_D –force ionique ne sont pas réalistes. Avena *et al.* (1999b) remarquent même que la prise en compte des volumes hydrodynamiques déterminés à partir des mesures de viscosité de Avena *et al.* (1999a), ne permet d'ajuster correctement leurs données de titrage.

Ces valeurs de V_{hyd} sont fondées sur l'hypothèse de masses moléculaires des substances humiques comprises entre 7000 et 25000 g/mol en fonction des extraits* et d'une géométrie sphérique.

Saito *et al.* (2004) proposent donc l'extension du volume de Donnan V_D au dehors de la « structure physique » des agrégats humiques. La résolution rigoureuse devrait être de résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann, qui n'a pas de solution analytique,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) = - \frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon}$$

où $\rho(r)$ est la densité de charge diffuse à la distance r du centre de la particule, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ la constante diélectrique, et $\psi(r)$ la distribution de potentiel. Puisque les structures, formes et distributions en taille des substances humiques ne sont pas réellement définies, il est difficile de résoudre cette équation sans approximation.

3.4.3.2. Complexation spécifique, Modèle NICA (Non-Ideal Competition Adsorption model)

Dans la phase de Donnan, la complexation des cations s'effectue selon une distribution continue de sites. La quantité de cation adsorbé sur la totalité des sites $\theta_{i,T}$ sera donc décrite par l'intégrale

$$\theta_{i,T} = \int_{\Delta \log K_i} \theta_{i,L} f(\log K_i) d(\log K_i)$$

où $\theta_{i,L}$ est la quantité adsorbée sur un site i , $f(\log K_i)$ est la fonction de distribution continue des sites et $\Delta \log K_i$ est l'intervalle de valeur de constante pour la distribution.

Nederlof *et al.* (1993) proposent l'expression simplifiée (3-61) pour représenter la variation des $\log K_i$ des fonctions acides en fonction du pH :

$$f(\log K_i) = - \frac{\partial \theta_T(\text{pH})}{\partial \text{pH}} \quad (3-61).$$

Ce type de représentation permet de mettre en évidence deux populations de sites acides dans les acides humiques.

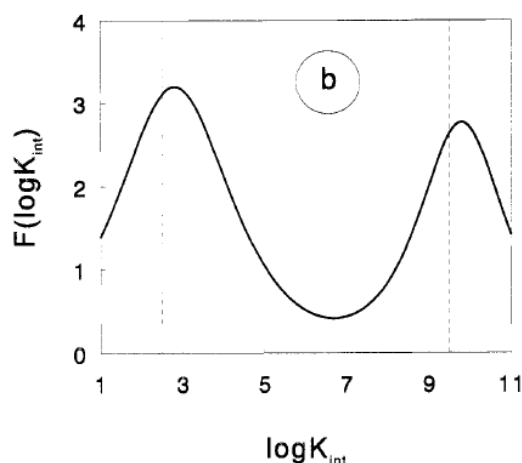


Figure 3-83 : Représentation de la répartition des constantes d'acidité d'un acide humique selon Nederlof *et al.* (1993).

* Déterminées le plus souvent en chromatographie d'exclusion stérique

A partir de l'équation de Sips (1948; 1950), Koopal *et al.* (1994) ont appliqué un traitement de Henderson-Hasselbach et proposent l'équation générale dans le cas d'un cation i en compétition avec d'autres espèces sur une distribution de site :

$$\theta_{i,T} = \frac{Q_i}{Q_{\max}} = \frac{(\tilde{K}_i C_{D,i})^{n_i}}{\sum_i (\tilde{K}_i C_{D,i})^{n_i}} \times \frac{\left[\sum_i (\tilde{K}_i C_{D,i})^{n_i} \right]^p}{1 + \left[\sum_i (\tilde{K}_i C_{D,i})^{n_i} \right]^p}$$

avec Q_i la quantité de composé i lié aux acides humiques ($\text{mol.kg}^{-1}_{\text{AH}}$), $Q_{\max}$ le nombre maximum de sites disponibles ($\text{mol.kg}^{-1}_{\text{AH}}$), $\theta_{i,T}$ la fraction de tous les sites occupés par l'espèce i , $C_{D,i}$ la concentration locale de i dans la phase (Equation 3-57), $\tilde{K}_i$ la valeur moyenne de la distribution de l'affinité pour l'espèce i , p la largeur de la distribution ou hétérogénéité intrinsèque de cette distribution de sites (le même pour tous les cations) ($0 \leq p \leq 1$) et n_i l'hétérogénéité ou non idéalité pour l'ion i ($0 \leq n_i \leq 1$). Le paramètre n_i peut être vu comme l'inverse de la stœchiométrie, soit $n_i = 1$ stœchiométrie 1:1 ou monodentate, et $n_i = 0,5$ stœchiométrie 1:2 ou bidentate (Koopal *et al.*, 2005). Cette expression est en fait très proche de l'expression d'une isotherme de Langmuir-Freundlich.

Pour une compétition de i espèces sur une distribution multimodale comprenant j distributions de sites, l'équation générale s'écrit comme suit.

$$Q_{i,T} = \sum_j Q_{\max,j} \times \frac{(\tilde{K}_{i,j} C_{D,i})^{n_{i,j}}}{\sum_i (\tilde{K}_{i,j} C_{D,i})^{n_{i,j}}} \times \frac{\left[\sum_i (\tilde{K}_{i,j} C_{D,i})^{n_{i,j}} \right]^{p_j}}{1 + \left[\sum_i (\tilde{K}_{i,j} C_{D,i})^{n_{i,j}} \right]^{p_j}}$$

Dans le cas d'une distribution bimodale des sites, comme majoritairement dans le cas des acides humiques l'équation pour une espèce i s'écrit :

$$Q_{i,T} = Q_{\max,1} \frac{(\tilde{K}_{i,1} C_{D,i})^{n_{i,1}}}{\sum_i (\tilde{K}_{i,1} C_{D,i})^{n_{i,1}}} \frac{\left[\sum_i (\tilde{K}_{i,1} C_{D,i})^{n_{i,1}} \right]^{p_1}}{1 + \left[\sum_i (\tilde{K}_{i,1} C_{D,i})^{n_{i,1}} \right]^{p_1}} + Q_{\max,2} \frac{(\tilde{K}_{i,2} C_{D,i})^{n_{i,2}}}{\sum_i (\tilde{K}_{i,2} C_{D,i})^{n_{i,2}}} \frac{\left[\sum_i (\tilde{K}_{i,2} C_{D,i})^{n_{i,2}} \right]^{p_2}}{1 + \left[\sum_i (\tilde{K}_{i,2} C_{D,i})^{n_{i,2}} \right]^{p_2}} \quad (3-62)$$

Dans le cas du proton, seul le produit $m_{H,i} = n_{H,i} \cdot p_i$ peut être atteint expérimentalement et l'expression précédente devient :

$$Q_{H,\text{total}} = Q_{\max,1} \frac{(\tilde{K}_{H,1} C_{H,D})^{m_{H,1}}}{1 + (\tilde{K}_{H,1} C_{H,D})^{m_{H,1}}} + Q_{\max,2} \frac{(\tilde{K}_{H,2} C_{H,D})^{m_{H,2}}}{1 + (\tilde{K}_{H,2} C_{H,D})^{m_{H,2}}}$$

Ce qui peut être réécrit de manière plus complète en incorporant l'équation 3-57 donnant le lien entre les concentrations et le potentiel.

$$Q_{H,1} = Q_{\max,1} \frac{\left[\tilde{K}_{H,1} C_{H,BULK} \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Psi_D\right) \right]^{m_{H,1}}}{1 + \left[\tilde{K}_{H,1} C_{H,BULK} \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Psi_D\right) \right]^{m_{H,1}}} + \frac{\left[\tilde{K}_{H,1} C_{H,BULK} \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Psi_D\right) \right]^{m_{H,2}}}{1 + \left[\tilde{K}_{H,1} C_{H,BULK} \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Psi_D\right) \right]^{m_{H,2}}}$$

Dans le cas de l'ajustement des courbes de titrages, on obtient le facteur $m_{i,j}$, produit de $n_{i,j}$ et p_i , qui ne peuvent être découplés qu'à partir d'expériences complémentaires sur d'autres cations.

Finalement, pour le cas d'un métal M^{z+} en compétition avec H^+ sur un type de site on peut écrire l'équation suivante.

$$Q_{M,1} = Q_{\max,1} \frac{\left(\tilde{K}_{M,1} C_{D,M} \right)^{n_{M,1}}}{\left(\tilde{K}_{H,1} C_{D,H} \right)^{n_{H,1}} + \left(\tilde{K}_{M,1} C_{D,M} \right)^{n_{M,1}}} \frac{\left[\left(\tilde{K}_{H,1} C_{D,H} \right)^{n_{H,1}} + \left(\tilde{K}_{M,1} C_{D,M} \right)^{n_{M,1}} \right]^{p_i}}{1 + \left[\left(\tilde{K}_{H,1} C_{D,H} \right)^{n_{H,1}} + \left(\tilde{K}_{M,1} C_{D,M} \right)^{n_{M,1}} \right]^{p_i}}$$

Le nombre de paramètres nécessaire à l'ajustement des courbes de titrage ou de complexométrie est donc relativement important, puisque pas moins de quatre paramètres sont nécessaires pour H^+ et quatre aussi pour chaque métal, plus un paramètre qui lie proton et métal (p). Les matrices de variances et de corrélation montrent que nombres de ces paramètres sont liés, mais un traitement par analyse en composantes principales mené par Manceau *et al.* (2009) semble néanmoins montrer le bien fondé de cette approche.

3.4.3.3. Normalisation à la libération de protons

Nous avons vu que la quantité totale de métal fixé sur un site i est définie par $Q_i = \theta_{i,T} Q_{\max}$. Le modèle se doit d'être « thermodynamiquement consistant », c'est-à-dire que la complexation d'un ion doit être suivie par une libération d'ion :

$$\left(\frac{\partial Q_i}{\partial \ln C_j} \right)_{C_i} = \left(\frac{\partial Q_j}{\partial \ln C_i} \right)_{C_j}$$

Ceci équivaut à dire que la complexation d'un cation par k sites i libère une quantité k_i de protons. Afin de rendre compte de ce fait, Kinniburgh *et al.* (1999) normalisent l'équation (3-61) par le rapport des coefficients $n_{i,j}$ qui rendent compte de l'hétérogénéité de complexation de chaque cation i pour la distribution de site j . Dans le cas d'un échange avec H^+ , il vient :

$$Q_{i,j} = \theta_{i,T} \frac{n_{i,i}}{n_{H,j}} Q_{\max,H}$$

avec $n_{H,j}$ le paramètre d'hétérogénéité pour les protons dans la distribution j , et $Q_{\max,H}$ la capacité maximale pour les protons dans la distribution de sites j . Le rapport $n_{i,j}/n_{H,j}$ est en général inférieur à 1, ce qui signifie que le métal ne peut accéder qu'à une partie des sites accessibles à H^+ . Ainsi l'équation (3-62) peut être réécrite comme suit.

$$Q_{i,T} = \left(\frac{n_{i,1}}{n_{H,1}} Q_{\max 1,H} \right) \frac{(\tilde{K}_{i,1} C_{D,i})^{n_{i,1}}}{\sum_i (\tilde{K}_{i,1} C_{D,i})^{n_{i,1}} 1 + \left[\sum_i (\tilde{K}_{i,1} C_{D,i})^{n_{i,1}} \right]^{p_1}} + \left(\frac{n_{i,2}}{n_{H,2}} Q_{\max 2,H} \right) \frac{(\tilde{K}_{i,2} C_{D,i})^{n_{i,2}}}{\sum_i (\tilde{K}_{i,2} C_{D,i})^{n_{i,2}} 1 + \left[\sum_i (\tilde{K}_{i,2} C_{D,i})^{n_{i,2}} \right]^{p_2}}$$

3.4.3.4. Analyse des constantes proposées

Milne *et al.* (2001; 2003) ont compilé des données de titrage de substances humiques et de complexation de métaux disponibles dans la littérature afin de proposer un jeu de paramètres génériques permettant de représenter le comportement de différents acides humiques et acides fulviques. Ces paramètres sont reportés dans le Tableau 3-9. Ces données montrent une plus grande variabilité de comportement des acides humiques par rapport aux acides fulviques, certainement due à une plus grande disparité de composition.

Il ne faut néanmoins pas oublier que la proposition de paramètres génériques ne peut être perçue que comme une « aide à la décision » et que ces valeurs ne sont pas destinées à reproduire tous les comportements de tous les extraits humiques. En plus des données physico-chimiques présentées plus haut (cf. § 2.), la simple observation des différentes courbes de titrages rapportées par Milne et al. (2001) suffit à se persuader que ceci est illusoire.

a) Cations majeurs et éléments 2D

Il est instructif de comparer les spéciations attendues pour les cations majoritaires des eaux, Ca^{2+} et Mg^{2+} . D'après les constantes du Tableau 3-9, le calcium (II) est majoritairement fixé selon un mécanisme non spécifique y compris pour des concentrations compatibles avec les concentrations naturelles (Figure 3-84). Néanmoins, pour des concentrations faibles et pour des valeurs de pH supérieures à 5, une interaction spécifique peut être envisagée. Cette répartition non spécifique est tout à fait en accord avec les observations expérimentales de compétitions avec le cuivre(II) notamment (Hering & Morel, 1988a, 1988b; Alberts & Filip, 1998). En effet, comme nous le verrons plus tard, le cuivre(II) est majoritairement fixé selon un mode spécifique. L'influence de la force ionique est aussi visible sur la Figure 3-84b e comparaison avec la Figure 3-84a. Ici, nous avons fixé initialement la force ionique à 1 mmol.L^{-1} pour la recalculer à chaque concentration totale en Ca ($I = 64 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour $Ca = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$). La prédominance de la fixation non spécifique est ici très apparente quelle que soit la valeur du pH .

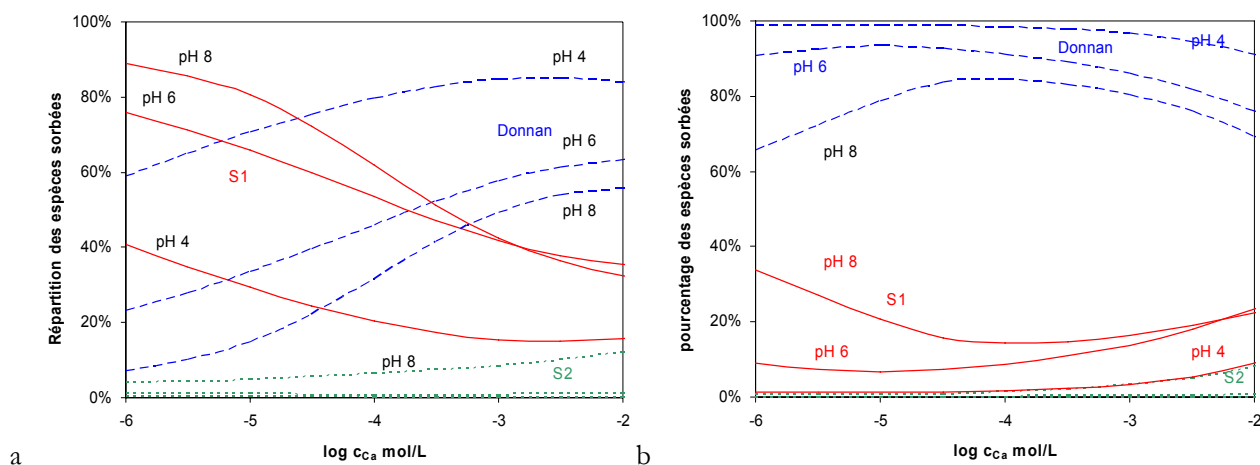


Figure 3-84 : Répartition du calcium (II) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan pour l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) et I variable de 1 mM puis fixé par la concentration en Ca (b) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiments de Donnan.

Le cas du magnésium (II) semble très légèrement différent. La composante spécifique dans les acides humiques semble beaucoup plus importante que pour Ca(II). Néanmoins, pour des concentrations supérieures à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ la composante non spécifique devient importante (Figure 3-85a). D'après les travaux récents de Marang (2007), il semble que les constantes du Mg(II) soient sous-évaluées (cf. Figure 3-85). Des travaux en cours semblent aussi confirmer ces résultats (Benedetti, pers. com.). L'utilisation des données issues de la thèse de Laura Marang (2007) pour calculer la spéciation de surface du Mg(II) montre de façon claire les conséquences de cette sous-estimation. Il semblerait intéressant de quantifier et qualifier cet écart de manière spectroscopique tel que cela a pu être fait pour le couple Eu/Ca par Marang *et al.* (2008; 2009).

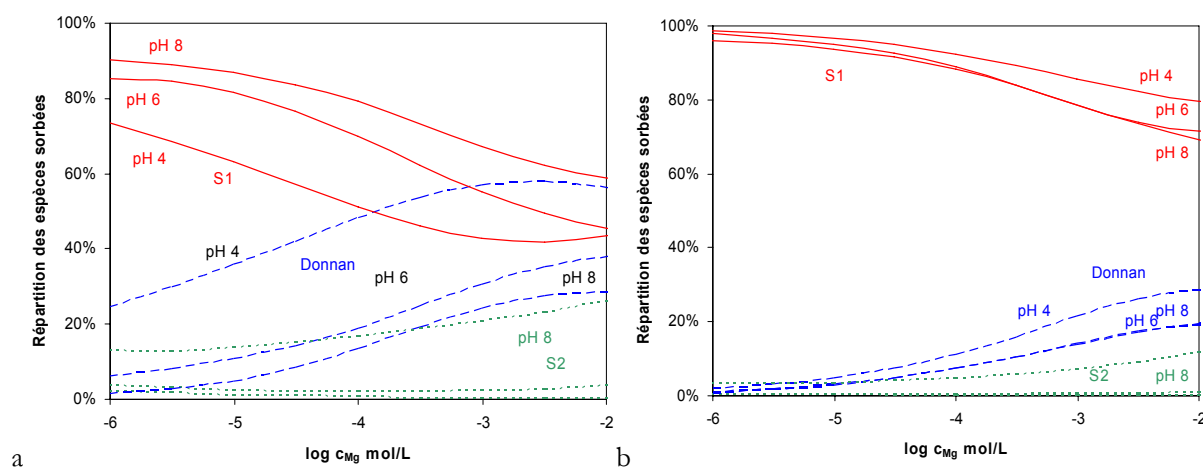


Figure 3-85 : Répartition du magnésium (II) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan pour l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) (a) et sur l'acide humique de Gorleben d'après Marang (2007) (b) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiments de Donnan.

De manière générale, il apparaît que les constantes génériques pour les acides humiques et les acides fulviques diffèrent sensiblement. Cela est surtout notable pour Cu^{2+} dont la complexation semblerait surtout influencée par les sites de haute affinité des acides fulviques (cf. la faible valeur de $\log {}^{\text{AF}}\widetilde{K}_{\text{Cu}^{2+},1} = 0,26$ pour l'AF générique comparée à $\log {}^{\text{AH}}\widetilde{K}_{\text{Cu}^{2+},1} = 2,23$). Dans les faits, cette observation doit être contrebalancée par les différentes concentrations en sites disponibles et valeurs de $\log \widetilde{K}_{\text{H}^+,1}$. En effet, la forte concentration en site de faible affinité pour les protons de l'AF générique (${}^{\text{AF}}Q_{\text{max},1}$) fait que cette distribution est très importante. Une illustration peut être donnée sur la Figure 3-86 où des évolutions globalement comparables sont attendues pour Cu^{2+} en interaction avec l'AH générique (Figure 3-86a) ou l'AF générique (Figure 3-86b), mais où la prédominance des sites de faible affinité pour le proton, plus nombreux dans le cas des acides fulviques, fait basculer la spéciation vers ces sites pour des valeurs de $p\text{H}$ inférieures à 5. Il est aussi intéressant de noter que pour des valeurs de $p\text{H}$ supérieures à 7, les sites de haute affinité sont les premiers à fixer Cu^{2+} , puis les sites de faible affinité peuvent devenir majoritaires si c_{Cu} est supérieure à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau 3-9 : Paramètres du modèle NICA-Donnan pour différents extraits humiques. Comparaison de différents métaux avec des lanthanides et actinides.^a

Ion	H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Eu ³⁺	Dy ³⁺	Am ³⁺	Cm ³⁺	UO ₂ ²⁺	Th ⁴⁺
AH Générique (Milne <i>et al.</i> , 2003)												
p ₁							0,62					
log $\tilde{K}_{M,1}$	2,93	-1,37	-0,6	2,23	-1,05	3,5	1,92	0,8	0,94	2,7	2,45	7,4
n _{M,1}	0,81	0,78	0,77	0,56	0,4	0,3	0,54	0,58	0,54	0,43	0,45	0,26
Q _{max,1} (mol.kg ⁻¹)							3,15					
p ₂							0,41					
log $\tilde{K}_{M,2}$	8,00	-0,43	0,6	6,85	8,89	17,5	3,43	3,9	6,14	8,6	4,81	20
n _{M,2}	0,63	0,75	0,59	0,34	0,3	0,25	0,36	0,45	0,41	0,33	0,32	0,2
Q _{max,2} (mol.kg ⁻¹)							2,55					
AF Générique (Milne <i>et al.</i> , 2003)												
p ₁							0,58					
log $\tilde{K}_{M,1}$	2,34	-2,13	-2,1	0,26	-4,11	6	-1,92	3,14	0,03	-3,4	0,78	6
n _{M,1}	0,66	0,85	0,77	0,53	0,42	0,25	0,47	0,58	0,54	0,43	0,44	0,26
Q _{max,1} (mol.kg ⁻¹)							5,88					
p ₂							0,70					
log $\tilde{K}_{M,2}$	8,6	-3,0	-2,4	8,26	12,16	36	5,87	3,9	5,8	6,0	9,06	34
n _{M,2}	0,76	0,8	0,59	0,36	0,31	0,19	0,45	0,45	0,41	0,33	0,45	0,22
Q _{max,2} (mol.kg ⁻¹)							1,86					
AH Gorleben (Marang <i>et al.</i> , 2006; Marang, 2007; Marang <i>et al.</i> , 2008)												
p ₁							1,0					
log $\tilde{K}_{M,1}$	4,11		0,6	2,85			1,80				4,0	
n _{M,1}	0,80		0,6	0,60			0,60				0,8	
Q _{max,1} (mol.kg ⁻¹)							2,63					
p ₂							0,41					
log $\tilde{K}_{M,2}$	8,92		0,6	7,00			3,43				5,0	
n _{M,2}	0,65		0,59	0,34			0,36				0,6	
Q _{max,2} (mol.kg ⁻¹)							3,08					
AH Aldrich (Saito <i>et al.</i> , 2004)												
p ₁							0,89					
log $\tilde{K}_{M,1}$	3,53			2,26							3,84	
n _{M,1}	0,65			0,42							0,49	
Q _{max,1} (mol.kg ⁻¹)							2,99					
p ₂							0,37					
log $\tilde{K}_{M,2}$	7,95			6,96							6,92	
n ₂	0,66			0,47							0,39	
Q _{max,2} (mol.kg ⁻¹)							2,66					
AH Tourbe (Kinniburgh <i>et al.</i> , 1996)												
p ₁							0,54					
log $\tilde{K}_{M,1}$	2,98	-2,12		0,40								
n _{M,1}	0,86	0,64		0,52								
Q _{max,1} (mol.kg ⁻¹)							2,74					
p ₂							0,54					
log $\tilde{K}_{M,2}$	8,73	-3,32		6,42	2,0							
n _{M,2}	0,57	0,33		0,32	0,25							
Q _{max,2} (mol.kg ⁻¹)							3,54					

^a Les valeurs en italiques sont estimées et non déterminées

On peut noter ici que contrairement aux modèles de type discrets, le modèle NICA-Donnan n'a pas nécessairement besoin de recourir à la formation de complexes mixtes pour interpréter l'augmentation de l'interaction entre les acides humiques et les cations en fonction du pH après pH 8. En effet, cette

augmentation est une donnée d'entrée du système puisque le $\log \tilde{K}_{H,2}$ est en général supérieur à 8 (cf. Figure 3-83), ce qui induit une fixation sur les sites de haute affinité considérés comme « phénoliques ».

La calibration du modèle pour cette distribution se fait en général d'après des isothermes en concentration à pH 8 ou l'hydrolyse de certains cations est importante : Cu^{2+} , Al^{3+} , actinides. Il est donc possible d'être confronté au biais inverse du modèle de neutralisation de charge en termes d'interprétation mécanistique. La formation de complexes mixtes dans le cas des acides humiques est indiscutable (Glaus *et al.*, 1995) bien que moins importante que dans le cas des complexes simples organiques. Puisque l'ajustement se fait sur la concentration en métal libre, il est envisageable qu'une surestimation des sites phénoliques soit faite. On peut notamment citer le cas du cuivre(II), du fer(III) et de l'aluminium (III) qui sont réputés être fortement liés aux sites de haute affinité pour le proton ($\log \tilde{K}_{\text{Cu}^{2+},2} = 6,85$, $\log \tilde{K}_{\text{Al}^{3+},2} = 8,89$, $\log \tilde{K}_{\text{Fe}^{3+},2} = 17,5$, cf. Figure 3-86 et Figure 3-87). Saito *et al.* (2004) le notent d'ailleurs pour le cas de UO_2^{2+} .

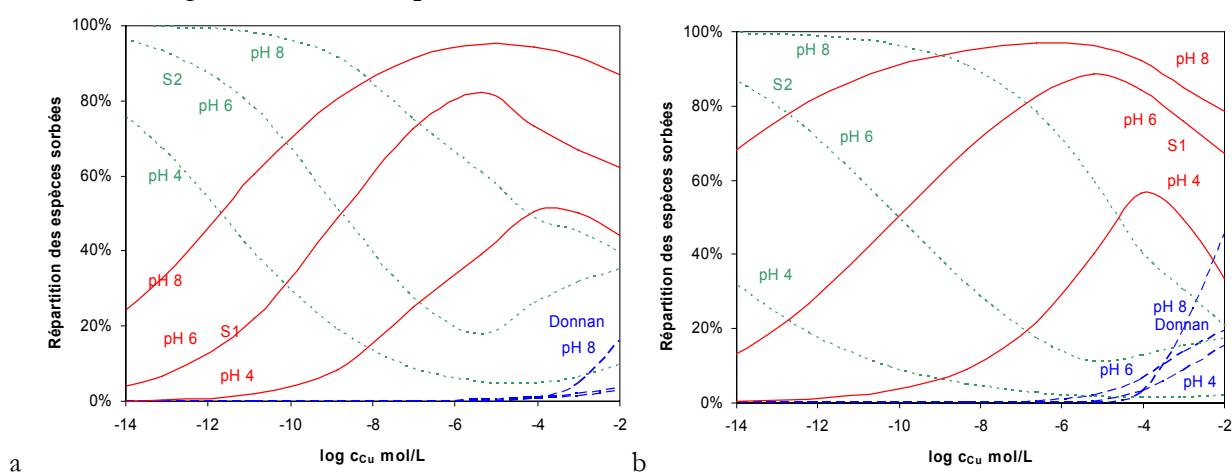


Figure 3-86 : Répartition du cuivre(II) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan pour les acides humiques (a) et fulviques (b) génériques proposés par Milne *et al.* (2003) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiments de Donnan.

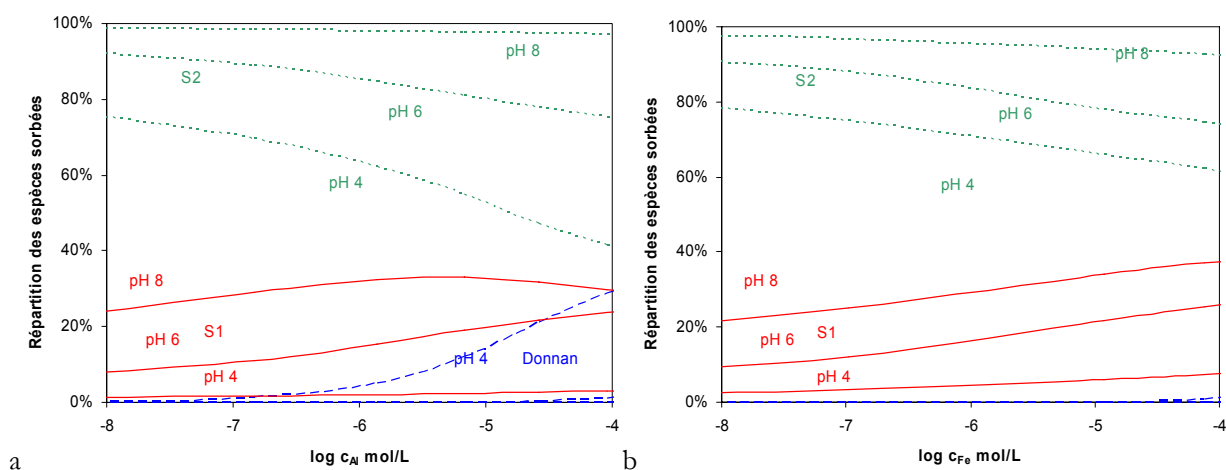


Figure 3-87 : Répartitions de l'aluminium (III) (a) et du fer(III) (b) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan sur l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiments de Donnan.

Il est aussi intéressant de comparer ces valeurs de pK à celles connues sur les acides carboxyliques et les phénols du Tableau 2-5 page 40. La valeur de $\log \tilde{K}_{H,1}$ est compatible avec un pK d'acide phthalique ou hydroxybenzoïque, et le $\log \tilde{K}_{H,2}$ avec un groupement phénol issu de l'acide coumarique. En revanche, si les acides benzoïques substitués sont bien représentatifs, alors le déplacement des pK des fonctions phénoliques vers de plus fortes valeurs paraît plus marginal et ne serait pas détecté dans la fenêtre d'analyse des titrages ($3 \leq pH \leq 10$).

b) Lanthanides et actinides (III)

Il est utile de rappeler les commentaires que nous avons pu faire sur l'ajustement des données de Model V/VI pour des valeurs de pH supérieure à 7. Dans le cas de NICA-Donnan, puisque les ajustements sont faits sur les mêmes jeux de données, une grande prudence doit être recommandée pour les prévisions de comportement des Ln/An(III) en dehors des limites de pH qui ont servies à l'étalonnage.

Dans le cas des lanthanides (III), et notamment de l'euprômium (III), on n'attend moins de modification en fonction du pH dans la répartition des sites (Figure 3-88a). Dans les faits, la solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ limiterait l'analyse à à pH 8 à $c_{\text{Eu}} = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le cas d'un contrôle par $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr})$. La constante $\log \tilde{K}_{\text{Eu}^{3+},1} = 1,92$ ($n_1 = 0,57$) proposée par Milne *et al.* (2003) a été confirmée par Marang *et al.* (2008) : $\log \tilde{K}_{\text{Eu}^{3+},1} = 1,8$ ($n_1 = 0,6$). En revanche, il n'existe pas de vérification directe de $\log \tilde{K}_{\text{Eu}^{3+},2} = 3,4$ ($n_2 = 0,4$) proposée par Milne *et al.* (2003).

Les valeurs de $\tilde{K}_{\text{Ln}^{3+},1}$ et $\tilde{K}_{\text{An}^{3+},1}$ du Tableau 3-9 méritent quelques commentaires. Nous avons noté plus haut l'analogie remarquable entre les lanthanides (III) et actinides (III) vis-à-vis de la complexation par les substances humiques. Or dans le Tableau 3-9, les lanthanides (III) et actinides (III) semblent posséder des propriétés légèrement différentes. Une explication réside sans doute dans le mode de calcul de ces constantes. Les données nécessaires ont été regroupées à partir de la littérature et ne couvrent pas forcément pour chaque métal le même « espace paramétrique » notamment en ce qui concerne la concentration totale en métal. De manière générale, les données Cm(III) sont celles

obtenues en SLRT et déjà discutées dans le paragraphe dédié aux modèles opérationnels, donc pour des concentrations plus faibles que pour Am(III), souvent étudié en UV-Visible. Nous n'avons pas pour l'instant pu contrôler les ajustements faits par Milne *et al.* (2003). Ce travail semblerait intéressant à réaliser afin d'obtenir des données plus fiables, ou d'identifier les biais, et ainsi éventuellement cibler les expérimentations nécessaires.

Comme nous l'avons vu plus haut, les lanthanides ont des propriétés de complexation assez similaires bien que soumis à un effet de contraction qui implique une augmentation de l'interaction dans la série (Sonke & Salters, 2004; Sonke, 2006; Sonke & Salters, 2006). Or contrairement aux observations de Sonke & Salters (2004; 2006), la valeur de $\log \tilde{K}_{Dy^{3+},1}$ est inférieure à celle de $\tilde{K}_{Eu^{3+},1}$, ce qui dans le cadre de NICA-Donnan signifie une réactivité moindre. Les valeurs de $\log \tilde{K}_{Dy^{3+},2}$ et $\log \tilde{K}_{Eu^{3+},2}$ sont en revanche du même ordre de grandeur. On peut noter que les valeurs des constantes conditionnelles pour Eu(III) et Dy(III) déterminées par Sonke & Salters (2006) sont en général séparées de moins d'un ordre de grandeur en faveur de Dy(III) à pH 6 et augmentent avec le pH.

SRFA : $\Delta_{pH\ 6} \log K = 0,11$, $\Delta_{pH\ 7} \log K = 0,59$, et $\Delta_{pH\ 8} \log K = 0,8$

LHA ; $\Delta_{pH\ 6} \log K = 0,6$, $\Delta_{pH\ 7} \log K = 0,48$, $\Delta_{pH\ 8} \log K = 0,71$, $\Delta_{pH\ 9} \log K = 1$.

L'écart semble lié au rayon ionique par une relation non linéaire ($r_{Eu^{3+}} = 0,947 \text{ \AA}$, $r_{Dy^{3+}} = 0,912 \text{ \AA}$). La même remarque s'applique à Am(III) et Cm(III) voisins directs dans la classification périodique. Le paramètre de Boltzmann χ est le même pour les quatre cations.

Un autre commentaire peut être fait sur les rapports $n_{i,j}/n_{H,j}$ qui représentent en quelque sorte la « denticité » de l'interaction. Dans le cas de Eu(III), qui semble le plus fiable, $n_{Eu,1}/n_{H,1}$ est dans tous les cas de figure proche de 0,7 pour les sites 1, et assez proche de 0,5 pour le cas des sites 2 ; cela représente presque 3 Eu^{3+} pour 4 H^+ libéré dans le cas des sites 1, soit des sites plutôt monodentates, et presque 1 Eu^{3+} pour 2 H^+ libéré dans le cas des sites 2, soit des sites bidentates.

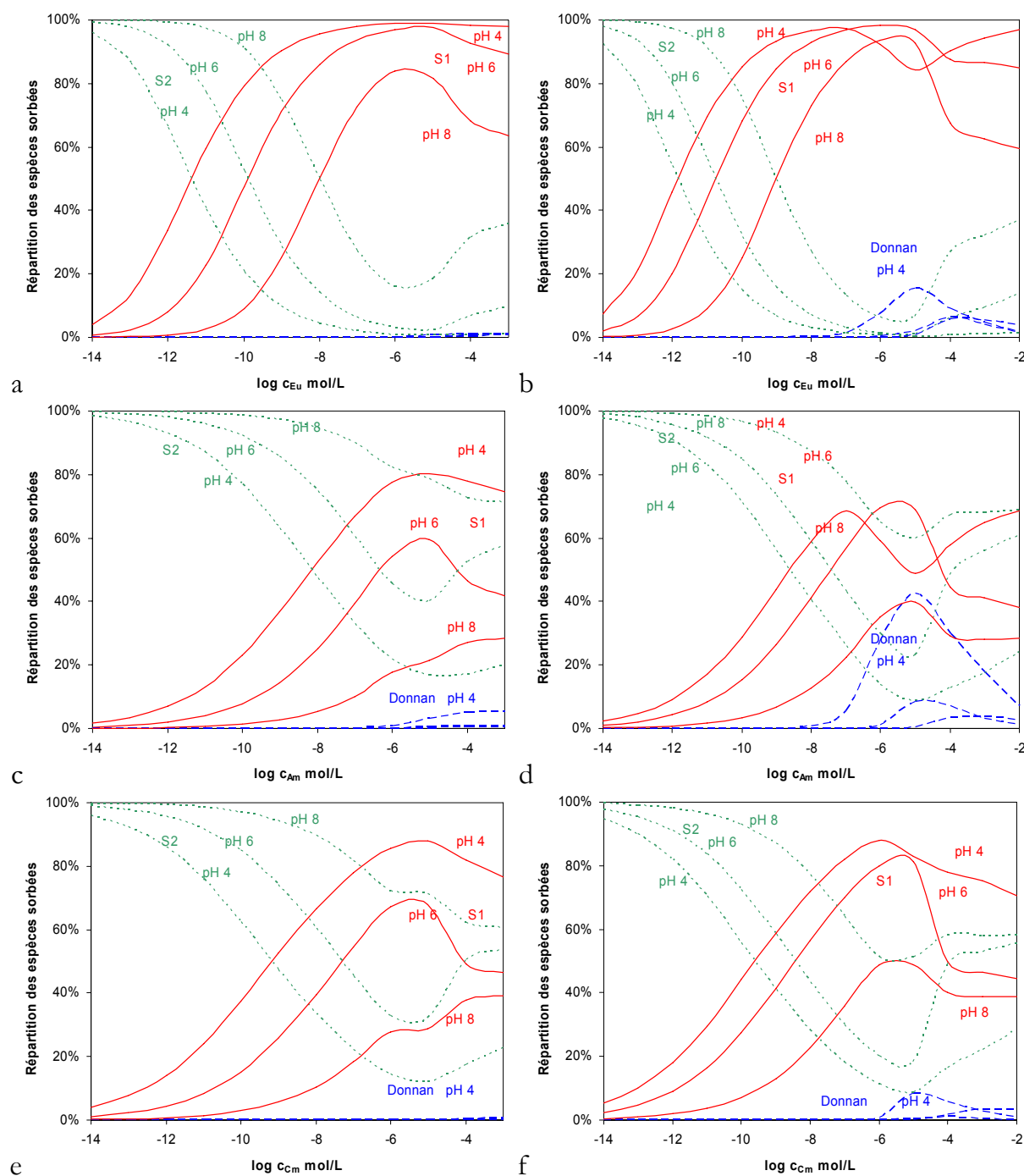


Figure 3-88 : Répartition de l'euprécium (III), de l'américium (III) et du curium (III) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (a, c, e) et $I^\circ = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ (b, d, f, recalculée en chaque point) sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan sur l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiment de Donnan.

c) Actinides (IV)

Pour ce qui est des actinides tétravalents, les données aboutissant à l'estimation pour le thorium (IV) ne sont pas référencées et il semble difficile de les utiliser telles quelles. Une estimation de la spéciation en utilisant les données du Tableau 3-9 est donnée sur la Figure 3-89. Ici la variation de force ionique

influe aussi sur la proportion dans le volume de Donnan, mais celle-ci reste néanmoins inférieure à 2% à pH 4 pour $c_{\text{Th}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, et n'est donc pas représentée.

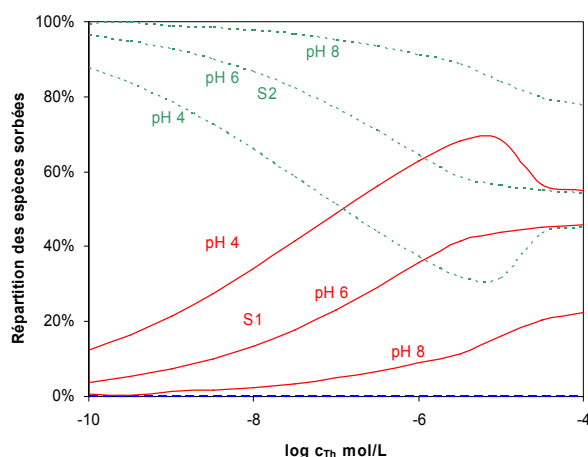


Figure 3-89 : Répartition du thorium (IV) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan sur l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques ».

Il semble que comme pour les actinides (III), les données disponibles pour les actinides (IV) dans le cadre du modèle NICA-Donnan souffrent de problème de cohérence, notamment en comparaison des données sur les lanthanides (III).

d) Uranium (VI)

Milne *et al.* (2003) proposent des constantes génériques (Tableau 3-9) à partir des données de la littérature (Borovec *et al.*, 1979; Shanbhag & Choppin, 1981; Giesy *et al.*, 1986; Czerwinski *et al.*, 1994) toutes ces données sont obtenues à $\text{pH} \leq 5$ et la participation des sites de haute affinité pour les protons est difficile à quantifier. De plus, les données de Shanbhag & Choppin (1981) ne sont pas fiables. Saito *et al.* (2004) proposent des constantes sur UO_2^{2+} à partir de données originelles et des données de Glaus *et al.* (1997; 2000). Les différences qui apparaissent sont dues à l'hétérogénéité différente des deux extraits, mais surtout à l'écart important entre les deux valeurs de $\log \tilde{K}_{\text{UO}_2^{2+},2}$.

On peut aussi remarquer la différence des valeurs de $\log \tilde{K}_{\text{UO}_2^{2+},2}$ entre Saito *et al.* (2004) et Marang (2007), qui peut aussi provenir de la différence de constantes d'hydrolyse de $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$ utilisées par les deux auteurs : Grenthe *et al.* (1992) et Guillaumont *et al.* (2003) respectivement. La différence de denticité est aussi à remarquer, puisque Saito *et al.* (2004) estiment, comme nous l'avons déjà remarqué pour Eu^{3+} , que $n_{\text{UO}_2^{2+},1}/n_{\text{H}^+,1} \approx 0,75$ et $n_{\text{UO}_2^{2+},2}/n_{\text{H}^+,2} \approx 0,6$, soient des sites à caractères monodentates plus affirmés pour les sites 1 « carboxyliques » et des sites à caractère plus bidentate pour les sites 2 « phénoliques ». Ceci ne se retrouve pas dans les résultats de Marang (2007), ce qui vient peut-être d'une fenêtre paramétrique plus étroite, limitée à $\text{pH} \leq 5,5$.

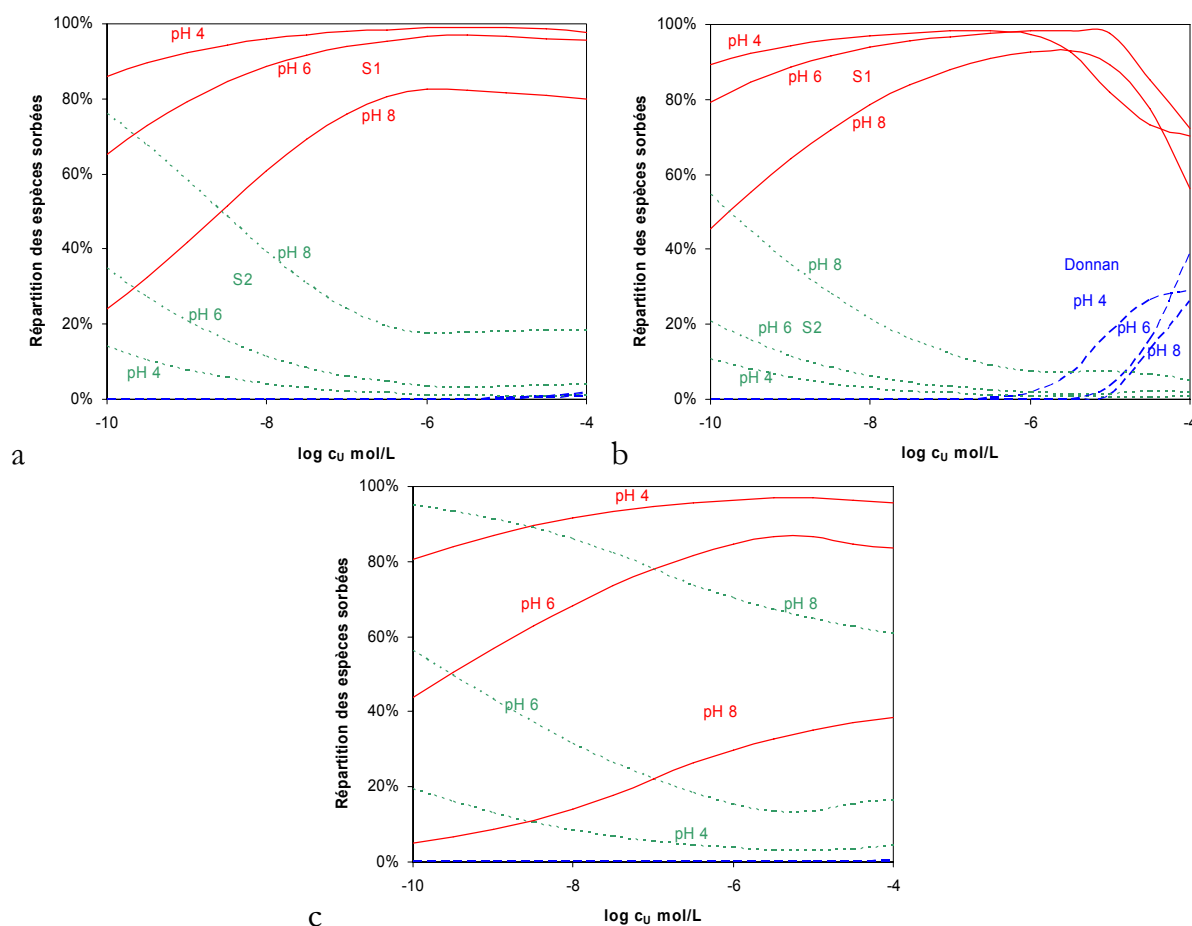


Figure 3-90 : Répartition de l'uranium (VI) pour les trois valeurs de pH 4, 6 et 8, à $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) et $I^\circ = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ (b) recalculée en chaque point, sur les sites définis par le modèle NICA-Donnan sur l'acide humique générique proposé par Milne *et al.* (2003) (a,b), sur l'acide humique Aldrich (Saito *et al.*, 2004) (c) : les traits pleins sont les répartitions pour les sites S1 dits « carboxyliques », les traits pointillés sont les répartitions pour les sites S2 dits « phénoliques » et les traits tiretés sont les répartitions dans le compartiments de Donnan.

3.4.3.5. Influence de la force ionique

Etant donné la forme des équations définissant l'adsorption non spécifique (Equation 3-57), la répartition d'un métal entre les substances humiques et la solution doit nécessairement varier dans le cadre du modèle NICA-Donnan. La Figure 3-91 propose la variation de la proportion totale en Eu(III) fixé à l'acide humique générique défini par Milne *et al.* (2003) à différentes forces ioniques (Figure 3-91a), et l'évolution des différentes espèces (Figure 3-91b). Comme nous l'avons déjà noté plus haut (cf. § 3.3.3.3, page 67) une augmentation de la force ionique aurait tendance à diminuer la proportion de 'complexe humique'. Ceci est à mettre en relation avec les observations de Czerwinski *et al.* (1996), Sonke & Salters (2006) et de Szabó *et al.* (2010). L'augmentation de la valeur négative du potentiel de Donnan a tendance à stabiliser un cation métallique dans les agrégats (Benedetti *et al.*, 1995).

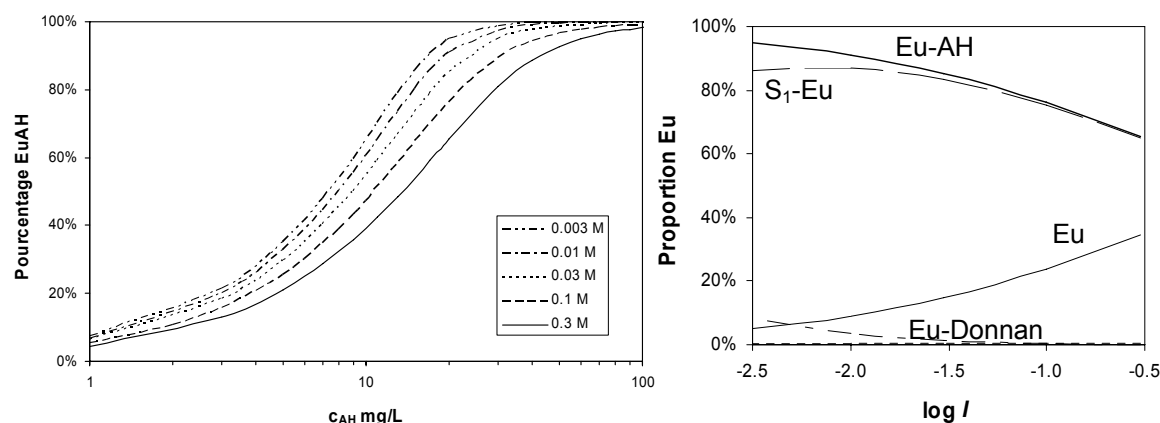


Figure 3-91 : Influence de la force ionique à pH 4 sur la proportion d'Eu(III) fixé à l'acide humique générique défini par Milne *et al.* (2003), en fonction de la concentration en acides humiques (a), et en fonction de I à $c_{AH} = 20 \text{ mg L}^{-1}$.

3.4.3.6. Compétition entre cations

Les phénomènes de compétition sont explicitement pris en compte dans le cadre de ce modèle ; à titre d'exemple on peut citer les applications des travaux du CEA sur l'euporium (III) (Marang *et al.*, 2008; Marang *et al.*, 2009). A titre d'exercice, on peut calculer la répartition de divers éléments en compétition les uns avec les autres.

a) Compétition Eu/Ca

Cet exemple ressemble à l'application faite par Marang *et al.* (2008; 2009), mais dans le cas d'un acide humique générique tel que défini par Milne *et al.* (2001; 2003) pour un intervalle de pH compris entre 4 et 8. Pour une concentration en acide humique assez modérée, soit $20 \text{ mg}_{AH} \cdot \text{L}^{-1}$, une force ionique initiale de $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, choisie pour exalter la fixation dans le volume de Donnan, nous ferons varier la concentration en Ca(II) entre $1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; la force ionique sera réajustée en fonction de la concentration en Ca(II). Rappelons que pour ces concentrations supérieures à $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en Ca(II) des variations de tailles sont observées ; elles sont en fait prises en compte dans le calcul du volume de Donnan (Equation 3–59). Les paramètres utilisés sont ceux reportés dans le Tableau 3-9, page 154. La compétition entre Eu(III) et Ca(II) ne serait effective que pour des concentrations en Ca(II) supérieure à $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figure 3-92), voire inférieures pour des conditions acides, tels que certains podzols (Crançon & van der Lee, 2003).

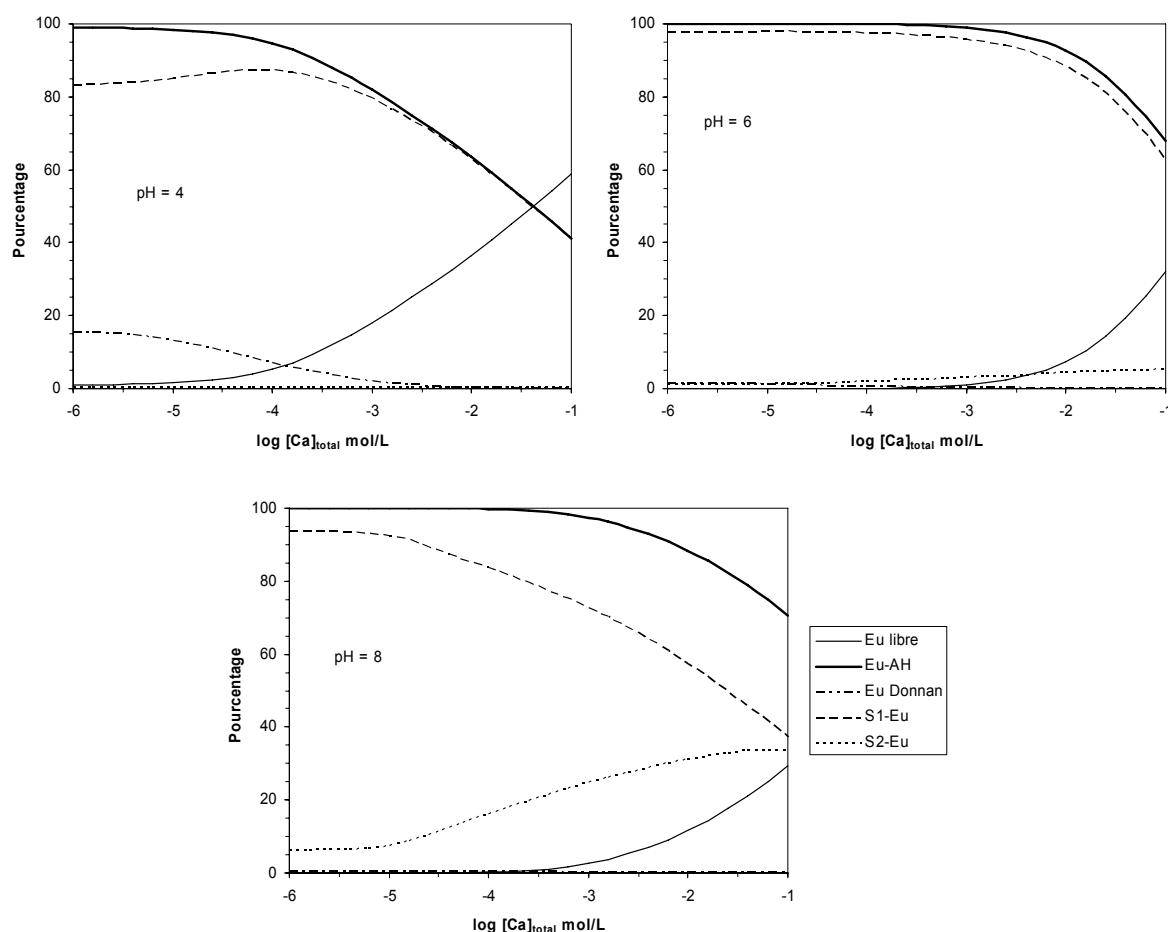


Figure 3-92 : Compétition entre Eu(III) et Ca(II) pour la sorption sur un acide humique générique selon Milne *et al.* (2001; 2003) : $pH = \{4; 6; 8\}$, $[NaClO_4] = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$, $c_{Eu} = 7 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, force ionique recalculée pour chaque concentration en Ca.

b) Compétition Ln,An/Al

Récemment, Zhao & Nelson (2005) ont rapporté des expériences de compétition en Tb^{3+} et Al^{3+} à pH 4 pour une concentration en acide fulvique de Suwannee River de 15 mg.L^{-1} . Par extinction de fluorescence de l'acide fulvique, les auteurs constatent que la compétition semble être en faveur de l'aluminium. Les conditions expérimentales sont assez particulières, puisque d'après les données, la concentration en $Tb(III)$, $c_{Tb} = 3,5 \text{ mM}$, et la concentration en Al^{3+} varient dans des rapports Al/Tb et 0,012, 0,024 et 0,047. Dans ces conditions, en faisant un calcul dans le cadre de NICA-Donnan, il apparaît que plus de 97% de Al^{3+} et de Tb^{3+} seraient libres, ce qui s'explique fort bien puisque qu'il n'y a de disponible en solution que $29 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ de sites « carboxyliques » et $4 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ de sites « phénoliques » pour $3,5 \text{ mM}$ de Tb et de 42 à $126 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Al . Il est donc permis de s'interroger sur les interprétations des auteurs.

Rappelons aussi les travaux de Lippold *et al.* (2005; 2009) qui semblent mettre en évidence une compétition en Al^{3+} et les lanthanides.

En fonction des données disponibles dans le Tableau 3-9, une estimation de la compétition entre Eu(III) et Al(III) peut être faite sur la Figure 3-93 à pH 4, 6 et 8 pour une force ionique de 1 mM dans les limites de la précipitation de $Al(OH)_3(am)$. Sur la Figure 3-93a et la Figure 3-93b est reporté

l'influence de la concentration totale en Eu(III) à pH 4, $c_{Eu} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivement, ce qui change la répartition dans les compartiments de fixation ; Eu(III) dans le compartiment Donnan étant plus important à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, mais ne semble pas modifier profondément la proportion d'Eu(III) fixée. L'influence du pH est visible sur la Figure 3-93c et la Figure 3-93d. Ici encore Eu(III) ne semble pas sensible à la compétition de Al(III) dans les limites de la précipitation de $Al(OH)_3(am)$.

Ceci peut très bien s'expliquer par la répartition de Al(III) dans l'acide humique générique de Milne *et al.* (2001; 2003), principalement sur les sites des hautes activités pour le proton ou sites « phénoliques » (sites S2 sur la Figure 3-87a). La valeur de $\log \tilde{K}_{Al^{3+},1} = -1,05$ paraît trop faible (Benedetti M. F., pers. comm.), notamment en comparaison des données de Pinheiro *et al.* (2000) ou $\log \tilde{K}_{Al^{3+},1} = 2$. L'ajustement de $\log \tilde{K}_{Al^{3+},2}$ n'est pas fait dans Pinheiro *et al.* (2000), il est donc difficile de faire d'autres comparaisons.

Ces calculs sont donc en contradiction avec les données expérimentales de Bidoglio *et al.* (1991b), de Zhao & Nelson (2005), qui nous semblent sujettes à caution, mais aussi avec des résultats de Lippold *et al.* (2005) de Kautenberger (2009) ou rapportés (Köhler *et al.*, 2009; Lippold *et al.*, 2009) mais encore non publiés. Une vérification expérimentale et spectroscopique semblerait intéressante à mener.

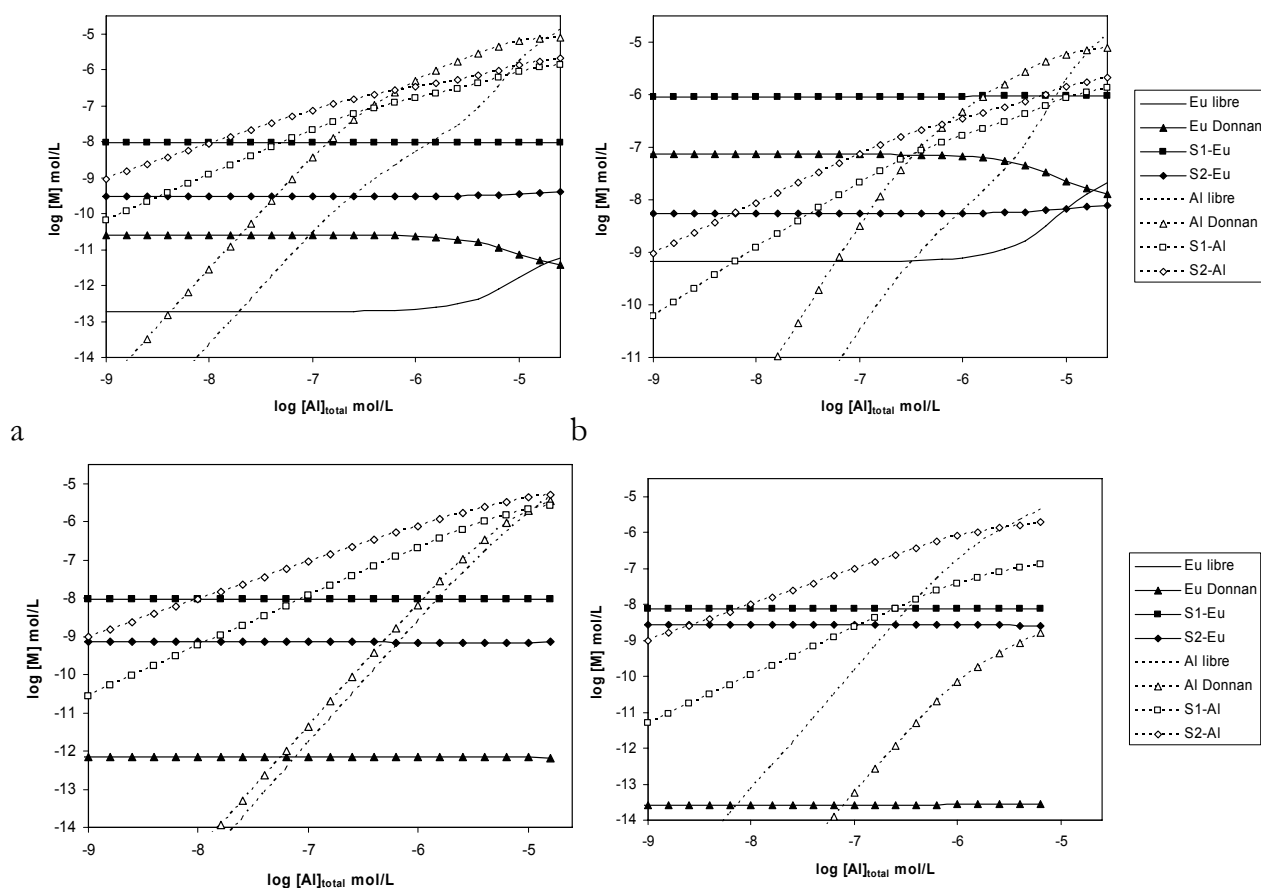


Figure 3-93 : Compétition entre Eu(III) et Al(III) dans le cadre du modèle NICA-Donnan, limité par la précipitation de $Al(OH)_3(am)$: $c_{Eu} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4 (a), pH 6 (c), pH 8 (d), et $c_{Eu} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4 (b).

c) Compétition Ln,An/Fe

Zhao et Nelson (2005) ont aussi rapporté des expériences de compétition Tb/Fe, arrivant à peu près aux mêmes conclusions que pour le système Tb/Al, et pour des conditions également sujettes à caution. Lippold *et al.* (2007) rapportent aussi des phénomènes de compétition Eu/Fe mais sans modélisation.

Le même exercice peut être fait sur le système Eu(III)-Fe soit en considérant Fe(III), soit en considérant un mélange Fe(II)/Fe(III) comme cela a été montré par Weber *et al.* (2006a). Ici, nous prendrons garde à rester en deçà de la limite de solubilité de la ferrihydrite – Fe(OH)₃(am) –.

Comme dans le cas du système Ln/Al, l'ajout de fer ne semble pas changer la proportion d'Eu fixé (Figure 3-94a), ce qui semble en contradiction avec les données expérimentales (Zhao & Nelson, 2005; Lippold *et al.*, 2007). Nous devons néanmoins noter que les valeurs de $\log \tilde{K}_{Fe^{3+},2}$ ne sont qu'estimées et pas réellement déterminées dans les conditions optimales, d'ailleurs particulièrement difficiles pour la détection du fer pour des raisons de solubilité. Dans le cas du mélange Fe(II)/Fe(III), maintenu à 1/1, la situation serait la même vis-à-vis de l'euporium (III) (Figure 3-94b).

Le manque de compétition entre Eu(III) et Fe(III) s'explique ici aussi par les différences de constantes entre $\log \tilde{K}_{M,1}$ et $\log \tilde{K}_{M,2}$. En effet, $\log \tilde{K}_{Fe^{3+},2} = 17,5$ pour l'acide humique générique implique une très grande prépondérance des sites de hautes affinités pour le proton (Sites S2 de la Figure 3-87b), auxquels Eu³⁺ ne pourrait pas avoir accès. Il nous faut noter que la valeur de $\log \tilde{K}_{Fe^{3+},1}$ du Tableau 3-9 est aussi remise en question par Weber *et al.* (2006a)

La vérification expérimentale dans le cas du fer risque d'être assez difficile puisque Fe(III) est un inhibiteur de fluorescence. Cela nécessiterait une analyse de la littérature sur les données comparables comme cela a été fait pour le cuivre(II) dans Marang *et al.* (2009).

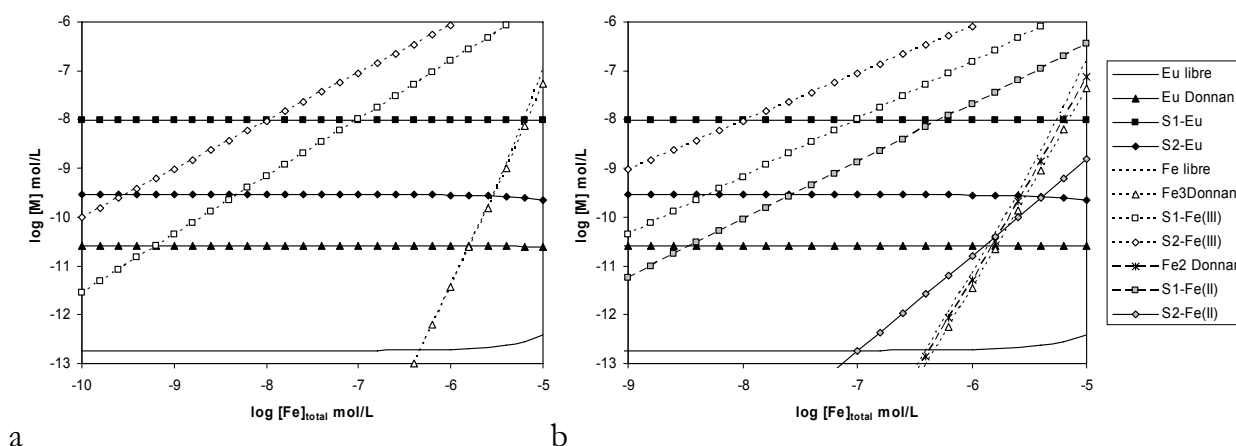


Figure 3-94 : Compétition entre Eu(III) et Fe (a) en maintenant un rapport 1/1 entre Fe(II) et Fe(III) (b) à pH 4 limité par la précipitation de Fe(OH)₃(am).

d) Compétition Th/Ca

Le thorium ayant des valeurs de $\log \tilde{K}$ particulièrement importantes, l'association dans le volume de Donnan est particulièrement faible. Pour une concentration totale en Th de $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$, la compétition avec le Ca(II) serait quasiment nulle. En revanche, le fait que Th soit majoritairement fixé sur les sites de type 2 « phénoliques » même pour des valeurs de pH de 4, est particulièrement troublant. Un autre

fait troublant est le manque de convergence du modèle lorsque $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$ est majoritaire en solution, c'est-à-dire pour une valeur de $p\text{H}$ 7 avec les dernières données de Rand *et al.* (2009). Or la fixation des actinides (IV) au-delà de cette valeur de $p\text{H}$ a été montrée pour $\text{Th}(\text{IV})$ (Reiller *et al.*, 2003; Szabó *et al.*, 2006; Reiller *et al.*, 2008) et pour $\text{U}(\text{IV})$ (Warwick *et al.*, 2005; Reiller *et al.*, 2008).

Il semble donc qu'une part de complexes mixtes hydroxo-humiques doit être prise en compte dans ce modèle comme cela a pu être fait pour $\text{Fe}(\text{III})$ (Weber *et al.*, 2006a), ou suspecté pour UO_2^{2+} (Saito *et al.*, 2004).

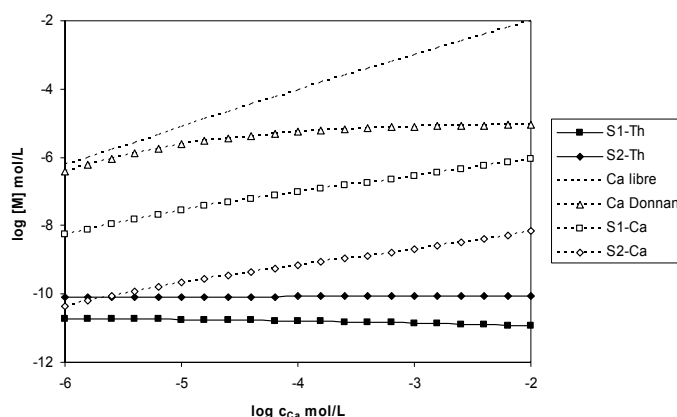


Figure 3-95 : Compétition entre $\text{Th}(\text{IV})$ et Ca à $p\text{H}$ 4.

3.4.3.7. Compétition avec les ions du système carbonate

Les données de Pourret *et al.* (2007a; 2007b), obtenue sur l'acide humique Aldrich, peuvent être comparées avec un calcul prédictif effectué avec le modèle NICA-Donnan, en utilisant les données génériques pour la complexation $\text{Eu}(\text{III})$ -AH. Pour une concentration en $\text{Eu}(\text{III})$ de 50 ppb, soit $c_{\text{Eu}} = 32,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$, et 5 mg.L^{-1} d'acide humique, on obtient les évolutions de la Figure 3-96 pour les concentrations totales en carbonates de 1, 5 et 10 mmol.L^{-1} . L'augmentation de la fraction d' $\text{Eu}(\text{III})$ fixée à l'acide humique sans carbonate est qualitativement correcte jusqu'à $p\text{H}$ 7-8. D'un point de vue quantitatif, il semble que les valeurs de $\log \tilde{K}_{\text{Eu}}$ génériques soient trop importantes pour représenter ces valeurs, et nécessiterait peut être un ajustement particulier à ces expériences. En revanche, comme dans le cas du modèle CNM (Figure 3-35, page 90), on prévoit une diminution de cette fraction au-delà de $p\text{H}$ 7-8, ce qui ne représente pas l'augmentation de la valeur de K_d entre $p\text{H}$ 6 et 10 de Pourret *et al.* (2007a). En présence de carbonate, on attend une diminution de la concentration en complexe humique plus marquée pour une concentration en carbonate totale de 1 mM, alors que Pourret *et al.* (2007b) semblent montrer au mieux la même évolution que dans l'étude précédente (Pourret *et al.*, 2007a). Pour des concentrations en carbonates supérieures, les évolutions semblent qualitativement comparables, mais induisent une surestimation pour des valeurs de $p\text{H}$ de 6 et 8.

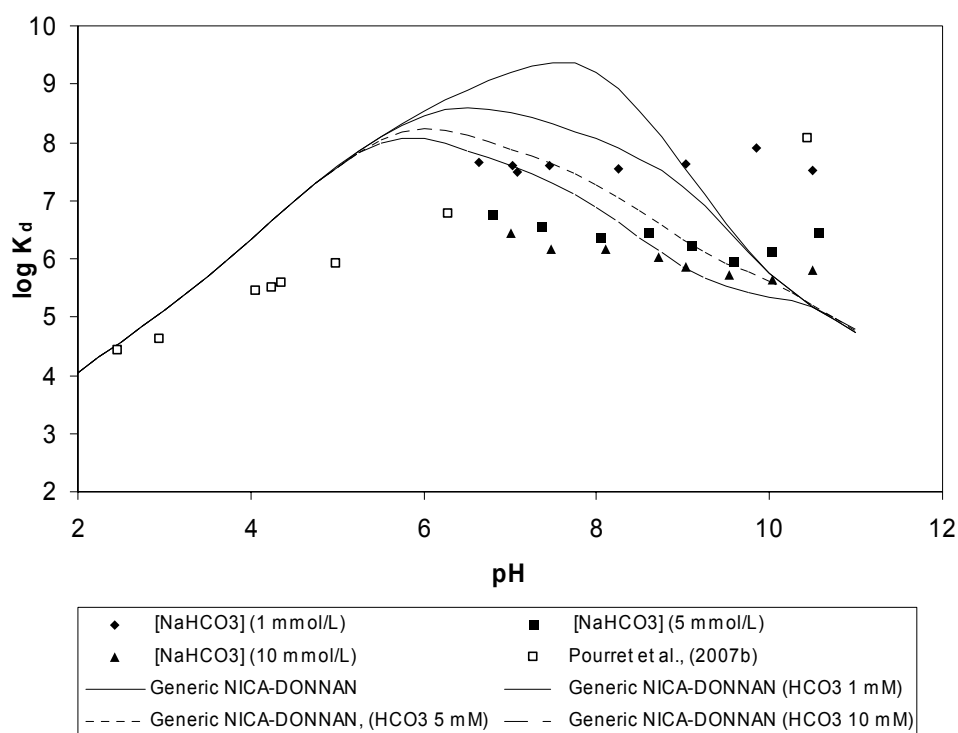


Figure 3-96 : Comparaison des données expérimentales de Pourret *et al.* (2007a) hors de la présence de carbonates, et en présence de carbonates (Pourret *et al.*, 2007b), avec un calcul prédictif dans le cadre du modèle NICA-Donnan en utilisant les données d'un acide humique générique de Milne *et al.* (2001; 2003) : $c_{Eu} = 32,9 \text{ nmol.L}^{-1}$, $c_{AH} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$.

3.4.3.8. Application

En plus des travaux cités plus haut, le modèle NICA-Donnan a été majoritairement appliqué aux cations métalliques dans le cadre d'études sur les sols pollués industriellement ou dans une optique de remédiation agricole. Les éléments utilisés sont majoritairement des cations peu hydrolysables tels que Ca(II), ou Cd(II), mais aussi Cu(II), Pb(II), mais aussi Al(III) qui le sont plus. Ce modèle n'a encore été proportionnellement que peu appliqué au cas des éléments plus directement concernés par le cycle du combustible – Co(II), Ni(II) ou Nb(V) –, de transition 4f et 5f plus fortement hydrolysable – U, Np, Pu, Am, Cm ou leurs analogues chimiques Th, Eu –. Le cas des alcalins, tels que Cs(I), ou des alcalino-terreux Sr(II) et Ra(II), n'a pas non plus fait l'objet d'une application.

Néanmoins, Milne *et al.* (2001; 2003) incluent dans leur analyse, certains radionucléides d'après les données de la littérature. Ces données ont le mérite d'exister et de proposer une première approche des phénomènes. Les auteurs proposent notamment une corrélation entre la constante de première hydrolyse des cations et $\tilde{K}_i^{ni}$. Si cette approche est intéressante en première approximation, on doit prendre garde à ne pas lui faire dire ce qu'elle ne peut pas dire. En effet, cette approche ressemble à une relation linéaire entre énergies libres, qui est très utilisée y compris dans le domaine de la rétention (Degueldre *et al.*, 2000). Mais nous ne devons pas oublier la difficulté à établir les énergies libres, ou enthalpies libres, de formation de ces composés, ainsi que l'hétérogénéité des extraits que nous avons pu constater, principalement par le biais du modèle NICA-Donnan.

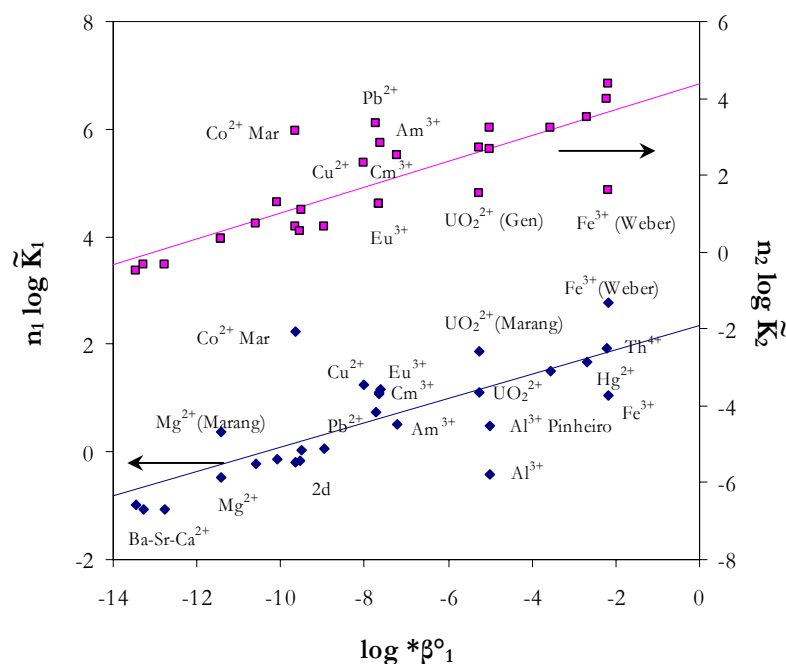


Figure 3-97 : Corrélation entre la première constante d'hydrolyse des cations $*\beta_1^0$ correspondant à $M^{z+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^{z-1} + H^+$, et $\tilde{K}_1^{n_1}$ d'après les données de Milne *et al.* (2003), Pinheiro *et al.* (2000), Weber *et al.* (2006a; 2006b) Marang *et al.* (2006; 2007; 2008; 2009).

En plus des données génériques déjà disponibles dans Milne *et al.* (2001; 2003), nous avons aussi inclus les données issues d'autres travaux spécifiques de la littérature, notamment sur Al(III) et Fe(III) (Pinheiro *et al.*, 2000; Weber *et al.*, 2006a; Weber *et al.*, 2006b), ainsi que la thèse CEA de Laura Marang (2007) et les publications associées (Marang *et al.*, 2006; Marang *et al.*, 2008; Marang *et al.*, 2009). Ces travaux ont porté sur Co^{2+} (Marang *et al.*, 2006), UO_2^{2+}/Mg^{2+} (Marang, 2007), ainsi que $Eu^{3+}/Cu^{2+}/Ca^{2+}$ (Marang *et al.*, 2008; Marang *et al.*, 2009).

Si à titre d'exercice, nous effectuons le calcul de spéciation de Tang & Johannesson (2003) (cf. § 3.4.2.3, Tableau 3-8, Figure 3-77), nous obtenons la répartition de sites NICA-Donnan ($5 \text{ mg}_{SH} \cdot L^{-1}$, 80% acide fulvique, 20 % acide humique) de la Figure 3-98 pour l'acide humique et fulvique générique (Milne *et al.*, 2001; Milne *et al.*, 2003), ou les complexes avec les substances humiques dominant dans tout le domaine de pH . Rappelons que Tang et Johannesson (2003) concluaient à une prédominance des complexes humiques uniquement en milieu proche de la neutralité, alors que beaucoup de données de base utilisées pour calibrer les modèles sont identiques. Beaucoup d'entre elles sont notamment fournies par Edward Tipping pour l'exercice de Milne *et al.* (2001; 2003)

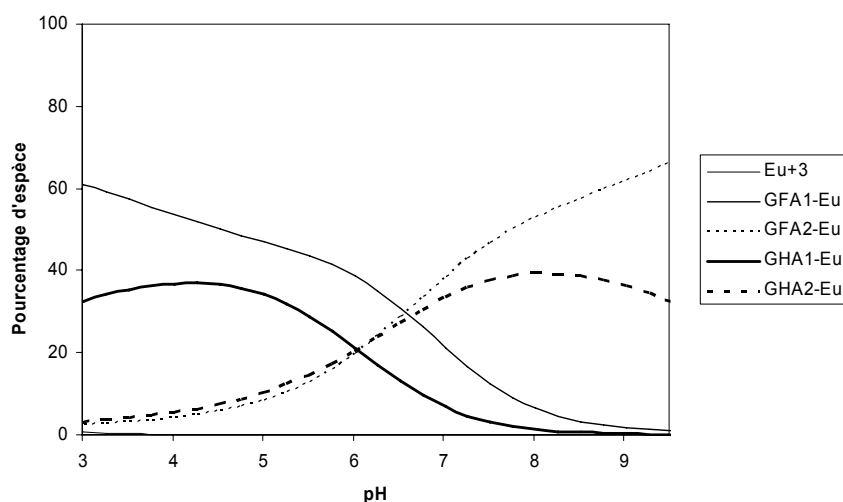


Figure 3-98 : Spéciation dans le cadre du modèle NICA-Donnan de Eu(III) dans une eau de rivière défini dans Tang *et al.* (2003) ; $c_{Eu} = 56,4 \text{ pmol.L}^{-1}$, $c_{CO_3} = 0,957 \text{ mmol.L}^{-1}$, $c_{Ca} = 0,375 \text{ mmol.L}^{-1}$, $c_{SH} = 5 \text{ mg}_{SH} \cdot \text{L}^{-1}$ (80% acide fulvique, 20 % acide humique), en utilisant les données génériques de Milne *et al.* (2001; 2003).

3.5. Transférabilité entre modèles

Comme nous l'avons noté plus haut, il est difficile de définir un état standard thermodynamique des substances humiques. Comme tous les modèles que nous venons d'exposer reposent sur des principes physiques et chimiques parfois très différents, il est difficile de proposer des fonctions de transfert. De plus ces tentatives se retrouvent souvent confrontées à des oppositions de principe des principaux défenseurs des modèles. Néanmoins, il est possible de constater visuellement les correspondances entre modèles.

En ce fondant sur le fait que la forme de l'isotherme de Langmuir n'est rien d'autre que l'expression de la loi d'action de masse, il est possible d'assimiler le produit de la constante médiane de complexation $\tilde{K}_{ij}$ et du facteur de Boltzman χ_D à la constante globale de complexation β .

$$(\tilde{K}_{ij} C_{D,i})^{n_{ij}} = \left[\tilde{K}_{ij} C_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Psi_D\right) \right]^{n_{ij}} = \left[\tilde{K}_{ij} \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Psi_D\right) \right]^{n_{ij}} \times C_i^{n_{ij}} = (\tilde{K}_{ij} \chi_D^{z_i} C_i)^{n_{ij}} \equiv 10^\Lambda C_i$$

Cette expression ne prend pas en compte le paramètre d'hétérogénéité du métal n_{ij} , ce qui revient à négliger le fait que C_i pourrait en fait être $C_i^{-1/2}$ dans le cas de site « bidentate », mais permet de proposer une première approche. En fait, dans le cas des lanthanides (III), les valeurs de $n_{i,1}$ proposées par Milne *et al.* (2003) et Marang *et al.* (2008) sont assez proche de 1 pour les sites de type 1 « carboxyliques ».

La Figure 3-99 propose pour les lanthanides et actinides (III) la relation entre le paramètre Λ qui pourrait correspondre au logarithme de la constante 'classique' d'une loi d'action de masse, notée jusqu'ici $\log^{AH}\beta$, ou $\log \beta_{n,\chi}$ par exemple dans le cadre du modèle de neutralisation de charge, avant que l'on extraie l'interaction électrostatique de NICA-Donnan.

$$\Lambda = \sum_j n_{ij} \left[\log \tilde{K}_{ij} + z_i \log(\chi_D) \right]$$

La valeur de Λ en fonction du pH, et des composantes, est reportée sur la Figure 3-99, accompagnée des valeurs de $\log \beta_{1,III}$ déterminées dans le cadre du modèle de neutralisation de charge.

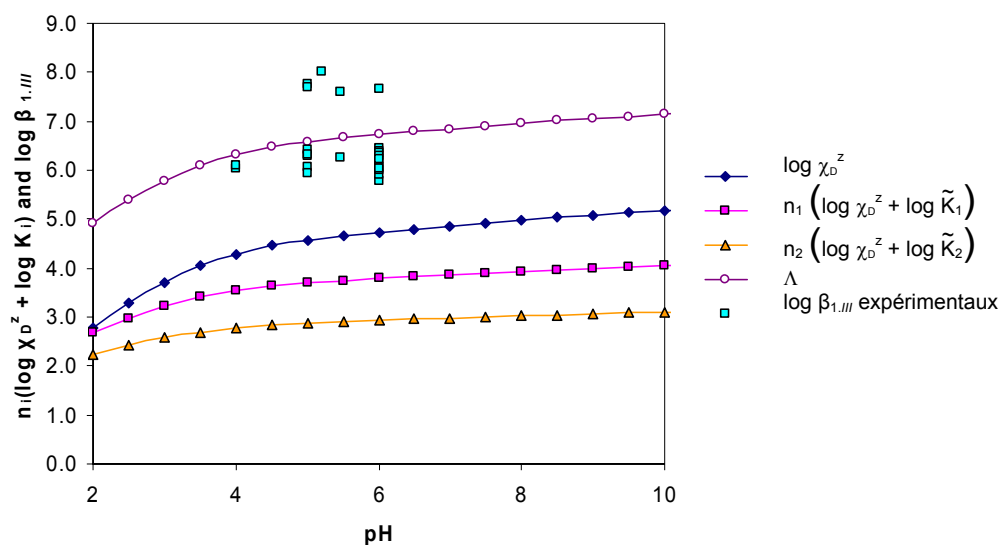


Figure 3-99. Comparaison entre les données génériques de Milne *et al.* (2003) et les données disponibles pour les Ln/An(III) (Caceci, 1985; Kim *et al.*, 1991b; Buckau *et al.*, 1992; Moulin *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 1993; Czerwinski *et al.*, 1996; Kim *et al.*, 1997).

Il est donc possible de démontrer que certains modèles de description de la complexation des substances humiques, réputés incompatibles, « retransmettent » en fait une même réalité d'un point de vue différent. Ceci est assez rassurant dans le cadre de choix de modèles opérationnels et permet de justifier les simplifications parfois nécessaires.

4. CONCLUSION

4.1. Synthèse générale

Ce document se proposait de présenter un état de l'art aussi exhaustif que possible sur la complexation des radionucléides cationiques par la matière organique naturelle et plus particulièrement par les substances humiques. Nous avons pu aussi présenter quelques données fondamentales qui permettent de mieux comprendre le fait que l'hétérogénéité de ces substrats entraîne inévitablement une difficulté de compréhension des propriétés de complexation. Cette hétérogénéité implique notamment que la définition univoque d'un état standard des substances humiques est pour l'instant hors de portée, et qu'un « état standard opérationnel » correspondant à la définition du modèle étudié est parfois difficile à transposer d'un modèle de complexation à un autre sans une connaissance approfondie du domaine.

Nous avons pu montrer que les propriétés de complexation des substances humiques sont, de manière assez surprenante, assez cohérentes d'un extrait humique à l'autre entre métaux analogues, et que l'établissement de données génériques est tout à fait possible, à partir du moment où un regard expert est porté sur le transfert des données d'un système à un autre. Il est notamment possible d'avoir une estimation de l'influence des substances humiques sur la solubilité des phases solides. Cette estimation ne peut pourtant être complètement découplée des propriétés de sorption des substances humiques sur les surfaces minérales qui ne sont pas traitées ici.

Il n'existe actuellement aucun outil de calcul opérationnel, ni aucune base de données, dédié au calcul de spéciation des métaux complexés par les substances humiques. Néanmoins, l'adaptation des données aux formats d'entrées des logiciels disponibles sur le marché est envisageable et pourrait faire l'objet d'une intégration dans une base de données plus large. En revanche, il existe des logiciels et des bases de données intégrées dédiés à la prise en compte de la complexation humique des métaux pour les modèles les plus aboutis. Ici encore, ils nécessitent un regard d'expert sur les hypothèses et les données utilisées.

Nous avons aussi vu qu'il reste un certain nombre d'incertitudes sur les données de complexation notamment des actinides et plus particulièrement dans des milieux proches de la neutralité :

- de manière étonnante pour les actinides (III) qui ont pourtant fait l'objet de nombreuses études, notamment au CEA, la différence de données disponibles entre lanthanides (III) et actinides (III) pour des modèles prenant en compte la compétition paraît bien trop forte et mériterait de recevoir une attention particulière ;
- les phénomènes de compétitions entre actinides et Ca, Mg, Fe, Al gagneraient à être clarifiés afin de choisir le niveau de complexité nécessaire pour les traiter dans des modèles ;
- la formation de complexes mixtes hydroxo, souvent pris en compte pour refléter une augmentation de l'interaction avec le pH , n'est pas encore clairement établie. Elle gagnerait certainement à être plus systématiquement prise en compte dans le cadre de modèle « mécanistiques », tel que NICA-Donnan, notamment pour le cas de

actinides (IV) donc les calculs montrent des problèmes de convergences lorsque $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$ est majoritaire en solution ;

- la compétition avec les anions, notamment du système carbonate, n'est pas encore complètement clarifiée ; si la formation de complexes mixtes à partir de complexes négatifs semble *a priori* à exclure, des données indépendantes semblent montrer que des complexes carbonato-humiques doivent être envisagés ;
- de même, la transférabilité des données entre actinides, notamment vers le Pu, et plus généralement sur les actinides (IV) devrait être vérifiée.

A partir de ces constatations, le choix des modèles de complexation, même s'il peut répondre à des critères de complétude, peut dans le cadre d'applications opérationnelles être simplifié, pour peu qu'un certain nombre de conditions soient remplies :

- En terme de compétition avec les autres métaux du système ;
- En terme de compétition avec la complexation par les anions du système ;
- En terme de variation de propriétés de complexation en fonction des grandeurs physiques du système.

La vérification de ces conditions peut être un point dur dans l'estimation de la robustesse du modèle choisi.

4.2. Prospectives

Le succès de ces types de modèles « empiriques » de complexation doit néanmoins être contre balancé par la confrontation aux données réelles, notamment en présence d'une phase minérale. En effet, puisque la définition d'un modèle de complexation est intimement lié aux propriétés physico-chimique de la MON, il apparaît évident que les phénomènes de sorption de cette MON sur des phases minérales peuvent induire de profondes modifications de conformation et/ou de composition (Gu *et al.*, 1994; Robertson & Leckie, 1994; Gu *et al.*, 1996; Robertson, 1996; Samadfam *et al.*, 1998; Vermeer *et al.*, 1999; Christl & Kretzschmar, 2001; Kaiser, 2003; Lumsdon, 2004; Heidmann *et al.*, 2005; Reiller *et al.*, 2005; Reiller *et al.*, 2006; Simpson *et al.*, 2006; Claret *et al.*, 2008; Janot *et al.*, 2009), qui expliquent les écarts entre combinaisons linéaires des modèles métal-HS et métal-surface. Des ajustements ont souvent été proposées, mais il n'existe que peu de tentatives pour rationaliser ces écarts (Vermeer *et al.*, 1999; Weng *et al.*, 2007b), qui pourraient être vues comme une modification de l'énergie libre du système par la présence de la phase minérale (Ochs *et al.*, 1994; Heidmann *et al.*, 2005; Weng *et al.*, 2006, 2007a, 2007b; Weng *et al.*, 2008).

Il semblerait donc intéressant, lors d'une prochaine étape, de proposer une analyse des données de rétention disponibles dans la littérature, ainsi que des approches de modélisation des systèmes binaires MON-surface, et ternaires MON-métal-surface, selon la même philosophie que nous avons appliqué ici. Ceci aiderait à identifier les limites des approches utilisées pour décrire ces systèmes, ainsi que d'identifier aussi bien les manques de connaissances qui limitent les applications des modèles « mécanistiques », que les cas où des modèles simplifiés peuvent être raisonnablement utilisés.

5. RÉFÉRENCES

- Abraham A., Baraniak L., Bernhard G. & Nitsche H. (1999a). Uranium (VI) reduction by hydrothermal wood degradation products. In FZR-285, *Annual Report 1999, Institute of Radiochemistry*, pp. 36. Rossendorf, Germany.
- Abraham A., Baraniak L., Geipel G. & Bernhard G. (1999b). Uranium (VI) reduction by natural organic matter - U(IV) determination by laser-induced photoacoustic spectroscopy. In FZR-285, *Annual Report 1999, Institute of Radiochemistry*, pp. 41. Rossendorf, Germany.
- Abraham A. (2002). Einfluß von Huminstoffen und Holzabbauprodukten auf den Valenzzustand von Uran, Thèse, TU Dresden, Dresden, Germany.
- Abraham A., Baraniak L. & Bernhard G. (2004). Bog ground aquifer system as a natural analogue for future redox conditions in flooded underground mines. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **261**, 597.
- Achard F.K. (1786). Chemische Untersuchung der Torfs. *Crell's Chem. Ann.* **2**, 391.
- Aiken G.R., McKnight D., Wershaw R.L. & MacCarthy J.F. (1985). *Humic substances in soil, sediment and water*. Wiley-Intersciences. New-York
- Alberts J.J., Halverson J.E. & Orlandini K.A. (1986). The distribution of plutonium, americium and curium isotopes in pond and stream sediments of the Savannah River Plant, South-Carolina, USA. *J. Environ. Rad.* **3**, 249.
- Alberts J.J. & Filip Z. (1998). Metal binding in estuarine humic and fulvic acids: FTIR analysis of humic acid-metal complexes. *Environ. Technol.* **19**, 923.
- Allard T., Ponthieu M., Weber T., Filizola N., Guyot J.L. & Benedetti M. (2002). Nature and properties of suspended solids in the Amazon Basin. *Bull. Soc. Geol. Fr.* **173**, 67.
- Allard T., Menguy N., Salomon J., Calligaro T., Weber T., Calas G. & Benedetti M.F. (2004). Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon Basin (Brazil). *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3079.
- Altmaier M., Neck V. & Fanghänel T. (2004). Solubility and colloid formation of Th(IV) in concentrated NaCl and MgCl₂ solution. *Radiochim. Acta* **92**, 537.
- Altmann R.S. & Buffle J. (1988). The use of differential equilibrium functions for interpretation of metal-binding in complex ligand systems - its relation to site occupation and site affinity distributions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1505.
- Anderegg G. & Kholeif S. (1994). The extrapolation of experimental equilibrium constant data to zero ionic strength: critical review and new approach. *Talanta* **41**, 1507.
- Anderegg G. & Kholeif S. (1995). Extrapolation of molar equilibrium-constants to zero ionic strength and parameters dependent on It, copper(II), nickel(II), hydrogen(I) complexes with glycinate ion and calcium(II), hydrogen(I) complexes with nitrilotriacetate ion. *Talanta* **42**, 1067.
- Andersen S., Petersen S.B. & Laurberg P. (2002). Iodine in drinking water in Denmark is bound in humic substances. *Environ. Endocrinol.* **147**, 663.
- Anderson M.A., Hung A.Y.C., Mills D. & Scott M.S. (1995). Factors affecting the surface-tension of soil solutions and solutions of humic acids. *Soil Sci.* **160**, 111.
- André C. & Choppin G.R. (2000). Reduction of Pu(V) by humic acid. *Radiochim. Acta* **88**, 613.
- Aoustin E., Schäfer A.I., Fane A.G. & Waite T.D. (2001). Ultrafiltration of natural organic matter. *Sep. Purif. Technol.* **22-3**, 63.
- Artinger R., Buckau G., Geyer S., Fritz P., Wolf M. & Kim J.I. (2000a). Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Appl. Geochem.* **15**, 97.
- Artinger R., Marquardt C.M., Kim J.I., Seibert A., Trautman N. & Kratz J.V. (2000b). Humic colloid-borne Np migration: influence of the oxidation state. *Radiochim. Acta* **88**, 609.
- Artinger R., Rabung T., Kim J.I., Sachs S., Schmeide K., Heise K.H., Bernhard G. & Nitsche H. (2002). Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *J. Contam. Hydrol.* **58**, 1.
- Aster B., Burba P. & Broekaert J.A.C. (1996). Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration. *Fresenius J. Anal. Chem.* **354**, 722.
- Aucour A.M., Tao F.A., Moreira-Turcq P., Seyler P., Sheppard S. & Benedetti M.F. (2003). The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimoes confluence. *Chem. Geol.* **197**, 271.
- Avena M.J., Vermeer A.W.P. & Koopal L.K. (1999a). Volume and structure of humic acids studied by viscometry pH and electrolyte concentration effects. *Colloids Surf. A* **151**, 213.
- Avena M.J., Koopal L.K. & van Riemsdijk W.H. (1999b). Proton binding to humic acids: Electrostatic and intrinsic interaction. *J. Colloid Interface Sci.* **217**, 37.
- Baalousha M. & Lead J.R. (2007). Characterization of natural aquatic colloids (< 5 nm) by flow-field flow fractionation and atomic force microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1111.
- Baes C.F. & Mesmer R.E. (1976). *The hydrolysis of cations*. Wiley Interscience Publication. New-York
- Banerjee S.K., Rao C.V.N. & Mukherjee S.K. (1971). Studies on the hydrolysed and oxydation products of humic acids isolated from the humin fraction of soil. *Journal of the Indian Society of Soil Science* **19**, 87.
- Baraniak L., Abraham A., Bernhard G. & Nitsche H. (1999). Redox reaction sequence in flooded wood-supported mines. In FZR-285, *Annual Report 1999, Institute of Radiochemistry*, pp. 37. Rossendorf, Germany.
- Basu A.N., Mukherjee D.C. & Mukherjee S.K. (1964). Interaction between humic acid fraction of soil and trace elements cations. *Journal of the Indian Society of Soil Science* **12**, 311.
- Benedetti M.F., Milne C.J., Kinniburgh D.G., van Riemsdijk W.H. & Koopal L.K. (1995). Metal ion binding to humic substances: application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 446.
- Benedetti M.F., van Riemsdijk W.H. & Koopal L.K. (1996a). Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1805.
- Benedetti M.F., van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., Kinniburgh D.G., Goody D.C. & Milne C.J. (1996b). Metal ion binding by natural organic matter: from the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2503.
- Beneš P., Czerwinski K.R. & Dolansky J. (1999). Effect of humic acid on the electrophoretic mobility of uranium(VI) in aqueous solutions. *Radiochim. Acta* **84**, 95.
- Bertha E.L. & Choppin G.R. (1978). Interaction of humic and fulvic acids with Eu(III) and Am(III). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 655.
- Bertrand P.A., Choppin G.R., Rao L.F. & Bünzli J.-C.G. (1983). Membrane electrode for the determination of actinyl(VI) cations. *Anal. Chem.* **55**, 364.
- Bichsel Y. & von Gunten U. (1999). Oxidation of iodide and hypiodous acid in the disinfection of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 4040.
- Bichsel Y. & von Gunten U. (2000). Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2784.
- Bidoglio G., Omenetto N. & Robouch P. (1991a). Kinetic studies of lanthanides interaction with humic substances by time resolved laser induced fluorescence. *Radiochim. Acta* **52/53**, 57.
- Bidoglio G., Grenthe I., Qi P., Robouch P. & Omenetto N. (1991b). Complexation of Eu and Tb with fulvic acids as studied by time-resolved laser-induced fluorescence. *Talanta* **38**, 999.
- Bion L., Moisy P. & Madic C. (1995). Use of a heteropolyanion ligand as analytical reagent for off-line analysis of uranium(IV) in the PUREX process. *Radiochim. Acta* **69**, 251.
- Bion L., Moisy P., Vaufrey F., Meot-Reymond S., Simoni E. & Madic C. (1997). Coordination of U⁴⁺ in the complex U(P₂W₁₇O₆₁)₂¹⁶⁻ in solid state and in aqueous solution. *Radiochim. Acta* **78**, 73.
- Borovec Z., Kribek B. & Tolar V. (1979). Sorption of uranyl by humic acids. *Chem. Geol.* **27**, 39.
- Bowles J.F.W., Gize A.P. & Cowden A. (1994). The mobility of the platinum-group elements in the soils of the Freetown Peninsula, Sierra-Leone. *Can. Mineral.* **32**, 957.

- Bowles J.F.W. & Gize A.P. (2005). A preliminary study of the release of platinum and palladium from metallic particles in the surface environment by organic acids: relevance to weathering of particles from vehicle exhaust catalysts. *Mineralogical Magazine* **69**, 687.
- Brevet J., Reiller P., Claret F., Grasset L., Amekraz B., Moulin C. & Amblès A. (2007). Complexation of europium(III) by organic extracts from Callovo-Oxfordian argillites. In *2nd Annual Workshop Proceeding of integrated project "Fundamental processes of Radionuclide Migration" - 6th EC FP IP FUNMIC, SKB Report TR-07-05* (Buckau G., Kienzler B., Duro L., & Montoya V., Eds.), pp. 273-279. <http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-07-05webb.pdf>. Stockholm.
- Brevet J. & Testard F. (2009). Avancement des travaux concernant l'étude du système ternaire: matière organique naturelle, surface et europium (III) et étude du mode d'agrégation des substances humiques en solution. Rapport CEA NT SECR 09-013. Gif-sur-Yvette.
- Brevet J., Claret F. & Reiller P.E. (2009). Spectral and temporal luminescent properties of Eu(III) in humic substances solutions from different origins. *Spectrochim. Acta A* **74**, 446.
- Brown T.L. & Rice J.A. (2000). Effect of experimental parameters on the ESI FT-ICR mass spectrum of fulvic acid. *Anal. Chem.* **72**, 384.
- Buckau G., Kim J.I., Klenze R., Rhee D.S. & Wimmer H. (1992). A comparative spectroscopic study of the fulvate complexation of trivalent transuranium ions. *Radiochim. Acta* **57**, 105.
- Buckau G., Artinger R., Fritz P., Geyer S., Kim J.I. & Wolf M. (2000a). Origin and mobility of humic colloids in the Gorleben aquifer system. *Appl. Geochem.* **15**, 171.
- Buckau G., Artinger R., Geyer S., Wolf M., Fritz P. & Kim J.I. (2000b). Groundwater in-situ generation of aquatic humic and fulvic acids and the mineralization of sedimentary organic carbon. *Appl. Geochem.* **15**, 819.
- Buckau G. (2004). Approach for physico-chemical interpretation of An(III) and An(VI) humate complexation. In *Humic Substances in Performance Assessment of Nuclear Waste Disposal: Actinide and Iodine Migration in the Far-Field. Second Technical Progress Report*, <http://bibliothek.fzk.de/zb/berichte/FZKA6969.pdf> (Buckau G., Ed. FZK-INE, Report FZKA 6969. Karlsruhe, Germany).
- Buda R.A., Banik N.L., Kratz J.V. & Trautmann N. (2008). Studies of the ternary systems humic substances - kaolinite - Pu(III) and Pu(IV). *Radiochim. Acta* **96**, 657.
- Buffle J., Altmann R.S., Filella M. & Tessier A. (1990). Complexation by natural heterogeneous compounds - Site occupation distribution-functions, a normalized description of metal complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1535.
- Bunzl K., Schmidt W. & Sansoni B. (1976). Kinetics of ion exchange in soil organic matter IV. Adsorption and desorption of Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Ca²⁺ by peat. *J. Soil Sci.* **27**, 32.
- Burba P. & Van den Bergh J. (2004). Transformations of metal species in ageing humic hydrocolloids studied by competitive ligand and metal exchange. *Anal. Bioanal. Chem.* **378**, 1637.
- Caceci M. & Moulin V. (1991). Investigation of humic acid samples of different sources by photon correlation spectroscopy. In *Humic substances in the aquatic and terrestrial environment: Proceedings of an International Symposium Linköping, Sweden, August 21-23, 1989*. (Allard B., Boren H., & Grimvall A., Eds.), pp. 97-104. Springer. Berlin.
- Caceci M.S. (1985). The interaction of humic acid with europium (III). Complexation strength as a function of load and pH. *Radiochim. Acta* **39**, 51.
- Cances B., Ponthieu M., Castrec-Rouelle M., Aubry E. & Benedetti M.F. (2003). Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma* **113**, 341.
- Cantrell K.J. (1988). Actinide (III) carbonate complexation. *Polyhedron* **7**, 573.
- Charpin P., Dejean A., Folcher G., Rigny P. & Navaza P. (1985). EXAFS on some uranium coordination compounds in solid state and in solutions. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **82**, 925.
- Chartier D., Donnet L. & Adnet J.M. (1999). Evidence for a new composition of Am(IV) complexes with tungstophosphate (alpha(2)-P₂W₁₇O₆₁¹⁰⁻) and tungstosilicate (alpha-SiW₁₁O₃₉⁸⁻) ligands in nitric acid medium. *Radiochim. Acta* **85**, 25.
- Chen Y. & Schnitzer M. (1976). Scanning electron-microscopy of a humic-acid and of a fulvic-acid and its metal and clay complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 682.
- Chen Y. & Schnitzer M. (1978). Surface-tension of aqueous-solutions of soil humic substances. *Soil Sci.* **125**, 7.
- Chin Y.P., Buterbaugh J.M., Gustafson T.J., Traina S.J. & Danielsen K.M. (1996). Solubility enhancement and fluorescence quenching of pyrene by humic substances: The effect of dissolved oxygen on quenching processes - Response. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1409.
- Chivot J. (2004). *Thermodynamique des produits de corrosion - Fonctions thermodynamique, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température*. ANDRA.
- Choppin G.R. & Shanbhag P.M. (1981). Binding of calcium by humic acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 921.
- Choppin G.R. & Rao L.F. (1984). Complexation of pentavalent and hexavalent actinides by fluoride. *Radiochim. Acta* **37**, 143.
- Choppin G.R. & Allard B. (1985). Complexes of actinides with naturally occurring organic compounds. In *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides* (Freeman A.J. & Keller C., Eds.), pp. 407-429. Elsevier.
- Choppin G.R. & Mathur J.N. (1992). Hydrolysis of actinyl(VI) cations. *Radiochim. Acta* **53/54**, 25.
- Choppin G.R. & Labonne-Wall N. (1997). Comparison of two models for metal-humic interactions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **221**, 67.
- Choppin G.R. (1999). Utility of oxidation state analogs in the study of plutonium behavior. *Radiochim. Acta* **85**, 89.
- Christ I. & Kretzschmar R. (2001). Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3435.
- Clapp C.E. & Hayes M.H.B. (1999). Sizes and shapes of humic substances. *Soil Sci.* **164**, 777.
- Claret F., Schäfer T., Bauer A. & Buckau G. (2003). Generation of humic and fulvic acid from Callovo-Oxfordian clay under high alkaline conditions. *Sci. Total Environ.* **317**, 189.
- Claret F., Schäfer T., Rabung T., Wolf M., Bauer A. & Buckau G. (2005). Differences in properties and Cm(III) complexation behavior of isolated humic and fulvic acid derived from Opalinus clay and Callovo-Oxfordian argillite. *Appl. Geochem.* **20**, 1158.
- Claret F., Schäfer T., Brevet J. & Reiller P.E. (2008). Fractionation of Suwannee River fulvic acid and Aldrich humic acids on α -Al₂O₃: spectroscopic evidence. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 8809.
- Colette S., Amekraz B., Madić C., Berthon L., Cote G. & Moulin C. (2002). Use of electrospray mass spectrometry (ESI-MS) for the study of europium(III) complexation with bis(dialkyltriazinyl)pyridines and its implications in the design of new extracting agents. *Inorg. Chem.* **41**, 7031.
- Conte P. & Piccolo A. (1999). Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1682.
- Courdouan A., Christ I., Meylan S., Wersin P. & Kretzschmar R. (2007a). Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo-Oxfordian formation. *Appl. Geochem.* **22**, 1537.
- Courdouan A., Christ I., Meylan S., Wersin P. & Kretzschmar R. (2007b). Characterization of dissolved organic matter in anoxic rock extracts and in situ pore water of the Opalinus Clay. *Appl. Geochem.* **22**, 2926.
- Courdouan A., Christ I., Rabung T., Wersin P. & Kretzschmar R. (2008). Proton and trivalent metal cation binding by dissolved organic matter in the Opalinus Clay and the Callovo-Oxfordian formation. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5985.
- Crançon P. & van der Lee J. (2003). Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochim. Acta* **91**, 673.
- Croué J.P., Benedetti M.F., Violleau D. & Leenheer J.A. (2003). Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 328.
- Czerwinski K. & Kim J.I. (1997). Complexation of transuranic ions by humic substances: application of laboratory results to the natural system. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **465**, 743.

- Czerwinski K.R., Buckau G., Scherbaum F. & Kim J.I. (1994). Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid. *Radiochim. Acta* **65**, 111.
- Czerwinski K.R., Kim J.I., Rhee D.S. & Buckau G. (1996). Complexation of trivalent actinides ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with humic acids: the effect of ionic strength. *Radiochim. Acta* **72**, 179.
- Danielsen K.M., Chin Y.P., Buterbaugh J.S., Gustafson T.L. & Traina S.J. (1995). Solubility enhancement and fluorescence quenching of pyrene by humic substances - The effect of dissolved-oxygen on quenching processes. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2162.
- Dardenne K., Seibert A., Denecke M.A. & Marquardt C.M. (2009). Plutonium(III,IV,VI) speciation in Gorleben groundwater using XAFS. *Radiochim. Acta* **97**, 91.
- David F. (1986). Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous solution. *J. Less Common Metals* **121**, 27.
- Davies G., Ghabbour E.A. & Steelink C. (2001). Humic acids: Marvelous products of soil chemistry. *J. Chem. Educ.* **78**, 1609.
- Davis J.A., James R.O. & Leckie J.O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* **63**, 480.
- Davis J.A. & Leckie J.O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.* **67**, 90.
- Davis J.A. (1982). Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2381.
- De Nobili M. & Chen Y. (1999). Size exclusion chromatography of humic substances: Limits, perspectives and prospectives. *Soil Sci.* **164**, 825.
- Degueldre C. (1993). Colloid properties in granitic groundwater systems, with emphasis on the impact on safety assessment of a radioactive waste repository. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **294**, 817.
- Degueldre C. (1994). Colloid properties in ground waters from crystalline formations. Rapport NAGRA NTB 92-05. Baden, Switzerland.
- Degueldre C., Triay I., Kim J.-I., Vilks P., Laaksoharju M. & Miekeley N. (2000). Groundwater colloid properties: a global approach. *Appl. Geochem.* **15**, 1043.
- Denecke M.A., Pompe S., Reich T., Moll H., Bubner M., Heise K.H., Nicolai R. & Nitsche H. (1997). Measurements of the structural parameters for the interaction of uranium(VI) with natural and synthetic humic acids using EXAFS. *Radiochim. Acta* **79**, 151.
- Denecke M.A., Reich T., Pompe S., Bubner M., Heise K.H., Nitsche H., Allen P.G., Bucher J.J., Edelstein N.M., Shuh D.K. & Czerwinski K.R. (1998). EXAFS investigations of the interaction of humic acids and model compounds with uranyl cations in solid complexes. *Radiochim. Acta* **82**, 103.
- Denecke M.A., Bublit D., Kim J.I., Moll H. & Farkes I. (1999). EXAFS investigation of the interaction of hafnium and thorium with humic acid and Bio-Rex70. *J. Synchr. Rad.* **6**, 394.
- Devitt E.C. & Wiesner M.R. (1998). Dialysis investigations of atrazine-organic matter interactions and the role of a divalent metal. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 232.
- Dierckx A., Maes A. & Vancluyse J. (1994). Mixed complex formation of Eu^{3+} with humic acid and a competing ligand. *Radiochim. Acta* **66/67**, 149.
- Dobbs J.C., Susetyo W., Knight F.E., Castles M.A., Carreira L.A. & Azarraga L.V. (1989a). Characterization of metal binding sites in fulvic acids by lanthanide ion probe spectroscopy. *Anal. Chem.* **61**, 486.
- Dobbs J.C., Susetyo W., Carreira L.A. & Azarraga L.V. (1989b). Competitive-binding of protons and metal-ions in humic substances by lanthanide ion probe spectroscopy. *Anal. Chem.* **61**, 1519.
- Dobbs J.C., Susetyo W., Knight F.E., Castles M.A., Carreira L.A. & Azarraga L.V. (1989c). A novel-approach to metal-humic complexation studies by lanthanide ion probe spectroscopy. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **37**, 1.
- Dong W.M., Zhang H.X., Huang M. & Tao Z.Y. (2002). Use of the ion exchange method for the determination of stability constants of trivalent metal complexes with humic and fulvic acids - Part I: Eu^{3+} and Am^{3+} complexes in weakly acidic conditions. *Appl. Radiat. Isot.* **56**, 959.
- Dryer D.J. & Korshin G.V. (2007). Investigation of the reduction of lead dioxide by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5510.
- Dryer D.J., Korshin G.V. & Fabbicino M. (2008). In situ examination of the protonation behavior of fulvic acids using differential absorbance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6644.
- Düker A., Ledin A., Karlsson S. & Allard B. (1995). Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al and Fe in the presence of a fulvic acid. *Appl. Geochem.* **10**, 197.
- Duval J.F.L., Wilkinson K.J., van Leeuwen H.P. & Buffle J. (2005). Humic substances are soft and permeable: evidence from their electrophoretic mobilities. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6435.
- Dzombak D.A. & Morel M.M. (1990). *Surface complexation modelling*. John Wiley & Sons. New-York
- Engelbreton R. & von Wandruszka R. (1994). Microorganization in dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1934.
- Engelbreton R.R., Amos T. & von Wandruszka R. (1996). Quantitative approach to humic acid association. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 990.
- Engelbreton R.R. & von Wandruszka R. (1998). Kinetic aspects of cation-enhanced aggregation in aqueous humic acids. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 488.
- Ephraïm J. & Marinsky J.A. (1986). A unified physicochemical description of the protonation and metal-ion complexation equilibria of natural organic-acids (humic and fulvic-acids).3. Influence of polyelectrolyte properties and functional-heterogeneity on the copper-ion binding equilibria in an Armadale horizons Bh fulvic-acid sample. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 367.
- Fanghänel T., Kim J.I., Paviet P., Klenze P. & Hauser W. (1994). Thermodynamics of radioactive trace elements in concentrated electrolyte solutions: hydrolysis of Cm^{3+} in NaCl solutions. *Radiochim. Acta* **66/67**, 81.
- Fernandjian S., Maroun R.S., Amekraz B. & Jankowski C.K. (2001). Self-association of an amphipathic helix peptide inhibitor of HIV-1 integrase assessed by electro spray ionization mass spectrometry in trifluoroethanol/water mixtures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 320.
- Ferreira J.A., Nascimento O.R. & Martin-Neto L. (2001). Hydrophobic interaction between spin-label 5-SASL and humic acid as revealed by ESR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 761.
- Filella M. (2008). NOM site binding heterogeneity in natural waters: Discrete approaches. *Journal of Molecular Liquids* **143**, 42.
- Fréchou C., Calmet D., Bertho X. & Gaudry A. (2002a). $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio measurements in bovine thyroids from the North Cotentin area (France). *Sci. Total Environ.* **293**, 59.
- Fréchou C., Calmet D., Bertho X. & Gaudry A. (2002b). I-129/I-127 ratio measurements in bovine thyroids from the North Cotentin area (France) (vol 293, pg 59, 2002). *Sci. Total Environ.* **300**, 249.
- Fujikawa Y., Zheng J., Cayer I., Sugahara M., Takigami H. & Kudo A. (1999). Strong association of fallout plutonium with humic and fulvic acid as compared to uranium and ^{137}Cs in Nishiyama soils from Nagasaki, Japan. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **240**, 69.
- Gamble D.S. (1970). Titration curve of fulvic acid, the analytical chemistry of a weak acid polyelectrolyte. *Can. J. Chem.* **48**, 2662.
- Ghabbour E.A. & Davies G. (2001). *Humic substances. Structures, models and functions*. Royal Society of Chemistry. Cambridge
- Ghabbour E.A. & Davies G. (2002). *Humic substances: Nature's most versatile materials*. Taylor & Francis. New-York
- Ghosh K. & Schnitzer M. (1980). Macromolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* **129**, 266.
- Giddings J.C. (1973). Conceptual basis of field-flow fractionation. *J. Chem. Educ.* **50**, 667.
- Giesy J.P., Geiger R.A., Kevern N.R. & Alberts J.J. (1986). UO_2^{2+} -humate interactions in soft, acid, humate-rich waters. *J. Environ. Rad.* **4**, 39.
- Glaus M.A., Hummel W. & van Loon L.R. (1994). Rapport PSI TM-44-94-04. Villigen, Switzerland.
- Glaus M.A., Hummel W. & van Loon L.R. (1995). Stability of mixed-ligand complexes of metal ions with humic substances and low molecular weight ligands. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2150.

- Glaus M.A., Hummel W. & van Loon L.R. (1997). Experimental determination and modelling of trace metal - humate interactions: a pragmatic approach for application in groundwater. Rapport PSI 97-13. Villigen, Switzerland.
- Glaus M.A., Hummel W. & van Loon L.R. (2000). Trace metal-humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants. *Appl. Geochem.* **15**, 953.
- Goodman B.A. & Cheshire M.V. (1973). Electron-paramagnetic resonance evidence that copper is complexed in humic acid by nitrogen of porphyrin groups. *Nature-New Biology* **244**, 158.
- Green S.A. & Blough N.V. (1996). Solubility enhancement and fluorescence quenching of pyrene by humic substances: The effect of dissolved oxygen on quenching processes - Comment. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1407.
- Greis C., Duker A., Allard B., Roos P. & Holm E. (2008). Plutonium remobilization in a humic-rich lake. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **277**, 265.
- Grenthe I., Fuger L., Konings R.G.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C. & Wanner H. (1992). *Chemical thermodynamics of uranium*. North-Holland. Amsterdam
- Gu B., Schmitt J., Chem Z., Liang L. & McCarthy J.F. (1994). Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 38.
- Gu B., Schmitt J., Chem Z., Liang L. & McCarthy J.F. (1995). Adsorption and desorption of different organic matter fraction on iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 219.
- Gu B., Mehlhorn T.L., Liang L. & McCarthy J.F. (1996). Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: I. Competitive adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1943.
- Gu B.H. & Chen J. (2003). Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3575.
- Gu B.H., Yan H., Zhou P., Watson D.B., Park M. & Istok J. (2005). Natural humics impact uranium bioreduction and oxidation. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 5268.
- Guczi J., Reiller P., Bulman R.A., Geckeis H. & Szabó G. (2007). Preliminary results for complexation of Pu with humic acid. In *2nd Annual Workshop Proceeding of integrated project "Fundamental processes of Radionuclide Migration" - 6th EC FP IP FUNMIG, SKB Report TR-07-05* (Buckau G., Kienzler B., Duro L., & Montoya V., Eds.), pp. 353-360. <http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-07-05wecbb.pdf>. Stockholm.
- Guetzloff T.F. & Rice J.A. (1994). Does humic-acid form a micelle. *Sci. Total Environ.* **152**, 31.
- Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D.A. & Rand M. (2003). *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. North-Holland. Amsterdam
- Hamilton-Taylor J., Postill A., Tipping E. & Harper M. (2002). Laboratory measurements and modeling of metal-humic interactions under estuarine conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 403.
- Harvey G.R., Boran D.A., Chesal L.A. & Tokar J.M. (1983). *Mar. Chem.* **12**, 119.
- Hayase K. & Tsubota H. (1983). Sedimentary humic-acid and fulvic-acid as surface-active substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 947.
- Heidmann I., Christl I. & Kretzschmar R. (2005). Sorption of Cu and Pb to kaolinite-fulvic acid colloids: Assessment of sorbent interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1675.
- Helal A.A., Aly H.F., Imam D.M. & Khalifa S.M. (1998). Effect of some metal ions on the complexation of strontium with humic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **227**, 49.
- Helal A.A. (2007). Binding constant of thorium with gray humic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **274**, 575.
- Hering J.G. & Morel F.M.M. (1988a). Humic acid complexation of calcium and copper. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1234.
- Hering J.G. & Morel F.M.M. (1988b). Kinetics of trace metal complexation: role of alkaline-earth metals. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1469.
- Herzig I., Pisarikova B., Kursá J. & Bendova J. (2001). Effects of humine compounds on iodine utilisation and retention and on the function of the thyroid gland. *Vet. Med.* **46**, 61.
- Higgo J.J.W., Kinniburgh D., Smith B. & Tipping E. (1993). Complexation of Co²⁺, Ni²⁺, UO₂²⁺ And Ca²⁺ by humic substances in groundwaters. *Radiochim. Acta* **61**, 91.
- Hosse M. & Wilkinson K.J. (2001). Determination of electrophoretic mobilities and hydrodynamic radii of three humic substances as a function of pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4301.
- Huang T.S., Lu F.J., Tsai C.W. & Chopra I.J. (1994). Effect of humic acids on thyroidal function. *J. Endocrinol. Invest.* **17**, 787.
- Huang T.S., Lu F.J. & Tsai C.W. (1995). Tissue Distribution of Absorbed Humic Acids. *Environ. Geochem. Health* **17**, 1.
- Hummel W. (1997). Binding models for humic substances. In *Modelling in aquatic chemistry* (Grenthe I. & Puigdomènech I., Eds.), pp. 153-206. OECD's Nuclear Energy Agency. Paris.
- Hummel W., Glaus M.A. & Van Loon L.R. (2000). Trace metal-humate interaction. II. The conservative roof model and its application. *Appl. Geochem.* **15**, 975.
- Hummel W., Anderegg G., Rao L.F., Puigdomènech I. & Tochiyama O. (2005). *Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands*. Elsevier. Amsterdam
- Ibarra J.V., Osacar J. & Gavilan J.M. (1979). Humic acids of lignites.1. Interactions with strontium, lead, uranium and thorium ions. *Anales de Química* **75**, 814.
- Jain A., Rawat N., Kumar S., Tomar B.S., Manchanda V.K. & Ramanathan S. (2007). Effect of humic acid on sorption of neptunium on hematite colloids. *Radiochim. Acta* **95**, 501.
- Janot N., Reiller P., Korshin G.V. & Benedetti M.F. (2009). Effects of organic matter - Aluminium oxide interactions on Eu(III) speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, A585.
- Jansen B., Nierop K.G.J. & Verstraten J.M. (2002). Influence of pH and metal/carbon ratios on soluble organic complexation of Fe(II), Fe(III) and Al(III) in soil solutions determined by diffusive gradients in thin films. *Anal. Chim. Acta* **454**, 259.
- Johannesson K.H., Tang J.W., Daniels J.M., Bounds W.J. & Burdige D.J. (2004). Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chem. Geol.* **209**, 271.
- Jones M.N. & Bryan N.D. (1998). Colloidal properties of humic substances. *Adv. Colloid Interface Sci.* **78**, 1.
- Kaiser K. (2003). Sorption of natural organic matter fractions to goethite (α-FeOOH): Effect of chemical composition as revealed by liquid-state C-13 NMR and wet-chemical analysis. *Org. Geochem.* **34**, 1569.
- Kautenburger R. & Beck H.P. (2007). Complexation studies with lanthanides and humic acid analyzed by ultrafiltration and capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1159**, 75.
- Kautenburger R. (2009). Influence of metal concentration and the presence of competing cations on europium and gadolinium speciation with humic acid analysed by CE-ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **24**, 934.
- Keizer M.G. & van Riemsdijk W.H. (1994). *A computer program for the Calculation of Chemical Speciation and Transport in Soil-Water Systems (ECOSAT 4.7)*. Agricultural University of Wageningen. Wageningen
- Kerndorff H. & Schnitzer M. (1980). Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1701.
- Kersting A.B., Efur D.W., Finnegan D.L., Rokop D.J., Smith D.K. & Thompson J.L. (1999). Migration of plutonium in groundwater at the Nevada test site. *Nature* **397**, 56.
- Keuth U., Leinebach A., Beck H.P. & Wagner H. (1998). Separation and characterisation of humic acids and humates by electrophoretic methods. *Electrophoresis* **19**, 1091.
- Kim J.I., Buckau G., Li G.H., Duschner H. & Psarros N. (1990). Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater. *Fresenius J. Anal. Chem.* **338**, 245.
- Kim J.I., Buckau G., Klenze R., Rhee D.S. & Wimmer H. (1991a). Characterisation and complexation of humic acids. Rapport Commission of the European Communities EUR 13181. Brussels.
- Kim J.I., Rhee D.S. & Buckau G. (1991b). Complexation of Am(III) with humic acids of different origin. *Radiochim. Acta* **52/53**, 49.

- Kim J.I., Wimmer H. & Klenze R. (1991c). A study of curium(III) humate complexation by time resolved laser induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochim. Acta* **54**, 35.
- Kim J.I. & Sekine T. (1991). Complexation of neptunium(V) with humic acid. *Radiochim. Acta* **55**, 187.
- Kim J.I., Rhee D.S., Wimmer H., Buckau G. & Klenze R. (1993). Complexation of trivalent actinide ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with humic acid: a comparison of different experiment methods. *Radiochim. Acta* **62**, 35.
- Kim J.I., Klenze R., Wimmer H., Runde W. & Hauser W. (1994a). A study of the carbonate complexation of Cm(III) and Eu(III) by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy. *J. Alloys Comp.* **213**, 333.
- Kim J.I., Delakowitz B., Zeh P.D., Koltz D. & Lazik D. (1994b). A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems. *Radiochim. Acta* **66/67**, 165.
- Kim J.I. & Czerwinski K.R. (1996). Complexation of metal ions with humic acid: metal ion charge neutralization model. *Radiochim. Acta* **73**, 5.
- Kim J.I., Rhee D.S., Buckau G. & Morgenstern A. (1997). Americium(III)-humate interaction in natural groundwater: Influence of purification on complexation properties. *Radiochim. Acta* **79**, 173.
- Kim J.I. & Marquardt C.M. (1999). Chemical reaction of Np(V) with humic colloids in groundwater: Influence of purification on the complexation behaviour. *Radiochim. Acta* **87**, 105.
- Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., Pinheiro J.P., Filius J., Koopal L.K. & van Riemsdijk W.H. (1996). Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1687.
- Kinniburgh D.G., van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., Borkovec M., Benedetti M.F. & Avena M.J. (1999). Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surf. A* **151**, 147.
- Köhler S.J., Lidman F., Hassellöv M., Stolpe B., Mörtz M., Björkvald L. & Laudon H. (2009). Temporal variations in the export of REE in boreal catchments of varying character and size. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, A.
- Kolokassidou C. & Pashalidis I. (2009). Effect of humic acid on the solid phase stability and solubility of $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **279**, 523.
- Koopal L.K., van Riemsdijk W.H., de Wit J.C.M. & Benedetti M.F. (1994). Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **166**, 51.
- Koopal L.K., Saito T., Pinheiro J.P. & van Riemsdijk W.H. (2005). Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA-Donnan model. *Colloids Surf. A* **265**, 40.
- Kretzschmar R. & Sticher H. (1997). Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of Ca^{2+} and trace metals. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3497.
- Kujawinski E.B., Hatcher P.G. & Freitas M.A. (2002). High-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of humic and fulvic acids: Improvements and comparisons. *Anal. Chem.* **74**, 413.
- Kumke M.U., Eidner S. & Kruger T. (2005). Fluorescence quenching and luminescence sensitization in complexes of Tb^{3+} and Eu^{3+} with humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9528.
- Labonne-Wall N., Moulin V. & Villarem J.-P. (1997). Retention properties of humic substances onto amorphous silica: consequences for the sorption of cations. *Radiochim. Acta* **79**, 37.
- Lack J.G., Chaudhuri S.K., Kelly S.D., Kemner K.M., O'Connor S.M. & Coates J.D. (2002). Immobilization of radionuclides and heavy metals through anaerobic bio-oxidation of Fe(II). *Appl. Environ. Microbiol.* **68**, 2704.
- Lajunen L.H.J., Portanova R., Piispanen J. & Tolazzi M. (1997). Critical evaluation of stability constants for alpha-hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes.1. Aromatic ortho-hydroxycarboxylic acids. *Pure and Applied Chemistry* **69**, 329.
- Laszak I. (1997). Etude des interactions entre colloïdes naturels et éléments radiotoxiques par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle. Etude chimique et spectroscopique, Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris
- Lead J.R., Hamilton-Taylor J., Peters A., Reiner S. & Tipping E. (1998). Europium binding by fulvic acids. *Anal. Chim. Acta* **369**, 171.
- Lead J.R., Muirhead D. & Gibson C.T. (2005). Characterization of freshwater natural aquatic colloids by atomic force microscopy (AFM). *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6930.
- Lee C.F. (1967). Kinetics of reactions between chlorine and phenolic compounds. Principles and Applications of water chemistry proceedings (Faust S.D. & Hunter J.V., Eds.), pp. 54-74. Wiley
- Leenheer J.A., Rostad C.E., Gates P.M., Furlong E.T. & Ferrer I. (2001). Molecular resolution and fragmentation of fulvic acid by electrospray ionization/multistage tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* **73**, 1461.
- Lemire R.J. & Tremaine P.R. (1980). Uranium and plutonium equilibria in aqueous solutions to 200°C. *J. Chem. Eng. Data* **25**, 361.
- Lemire R.J., Fuger J., Nitsche H., Potter P., Rand M., Rydberg J., Spahiu K., Sullivan J.C., Ullman W.J., Vitorge P. & Wanner H. (2001). *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*. North Holland. Amsterdam
- Lenhart J.J., Cabaniss S.E., McCarthy P. & Honeyman B.D. (2000). Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta* **88**, 345.
- Li W.C., Victor D.M. & Chakrabarti C.L. (1980). Effect of pH and uranium concentration on interaction of uranium(VI) and uranium(IV) with organic ligands in aqueous solutions. *Anal. Chem.* **52**, 520.
- Liang L., McNabb J.A., Paulk J.M., Gu B. & McCarthy J.F. (1993a). Kinetics of Fe(II) oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1864.
- Liang L., McCarthy J.F., Jolley L.W., McNabb J.A. & Mehlhorn T.L. (1993b). Iron dynamics: transformation of Fe(II)/Fe(III) during injection of natural organic matter in a sandy aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1987.
- Lichtfouse E. & Leveque J. (1999). Humic substances - A challenging analytical puzzle. *Analyst* **27**, 383.
- Lippold H., Mansel A. & Kupsch H. (2005). Influence of trivalent electrolytes on the humic colloid-borne transport of contaminant metals: competition and flocculation effects. *J. Contam. Hydrol.* **76**, 337.
- Lippold H., Evans N.D.M., Warwick P. & Kupsch H. (2007). Competitive effect of iron(III) on metal complexation by humic substances: Characterisation of ageing processes. *Chemosphere* **67**, 1050.
- Lippold H., Eidner S. & Lippmann-Pipke J. (2009). Kinetic effects in the complexation of radionuclides with humic substances in the presence of Fe(III) and Al(III). *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, A772.
- Liu C., Frenkel A.I., Vairavamurthy A. & Huang P.M. (2001). Sorption of cadmium on humic acid: Mechanistic and kinetic studies with atomic force microscopy and X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Can. J. Soil Sci.* **81**, 337.
- Lu X., Johnson W.D. & Hook J. (1998). Reaction of vanadate with aquatic humic substances: an ESR and ^{51}V NMR Study. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2257.
- Lubal P. & Havel J. (1997). The study of complex equilibria of uranium(VI) with selenate. *Talanta* **44**, 457.
- Lubal P., Fetsch D., Siroký D., Lubalová M., Senkýr J. & Havel J. (2000). Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids. *Talanta* **51**, 977.
- Lumsdon D.G. (2004). Partitioning of organic carbon, aluminium and cadmium between solid and solution in soils: application of a mineral-humic particle additivity model. *Eur. J. Soil Sci.* **55**, 271.
- Lyklema J. (1995). *Fundamentals of colloid and interface science, Volume I: Fundamentals*. Academic Press Ltd. London
- McCarthy P. & Rice J.A. (1985). Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In *Humic Substances in soil, sediment and water. Geochemistry, isolation, and characterisation* (Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R., & McCarthy P., Eds.), pp. 527-559. John Wiley and Sons. New York.
- McCarthy P. (2001). The principles of humic substances. *Soil Sci.* **166**, 738.
- Maes A., de Brabandère J. & Cremers A. (1988). A modified Schubert method for the measurement of the stability of europium humic acid complexes in alkaline conditions. *Radiochim. Acta* **44/45**, 51.

- Maes A., de Brabandère J. & Cremers A. (1991). Complexation of Eu^{3+} and Am^{3+} with humic substances. *Radiochim. Acta* **52/53**, 41.
- Mahajan G.R., Rao V.K. & Natarajan P.R. (1989). Interaction of humic acid with plutonium(III). *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **137**, 219.
- Manceau A., Boisset M.C., Sarret G., Hazemann R.L., Mench M., Cambier P. & Prost R. (1996). Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1540.
- Manceau A., Matynia A., Lenoir T., Causse B. & Spadini L. (2009). Proton binding constants for natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, A825.
- Mandal R., Sekaly A.L.R., Murimboh J., Hassan N.M., Chakrabarti C.L., Back M.H., Grégoire D.C. & Schroeder W.H. (1999a). Effect of the competition of copper and cobalt on the lability of Ni(II)-organic ligand complexes. Part I. In model solutions containing Ni(II) and a well-characterized fulvic acid. *Anal. Chim. Acta* **395**, 309.
- Mandal R., Sekaly A.L.R., Murimboh J., Hassan N.M., Chakrabarti C.L., Back M.H., Grégoire D.C. & Schroeder W.H. (1999b). Effect of the competition of copper and cobalt on the lability of Ni(II)-organic ligand complexes, Part II: in freshwaters (Rideau River surface waters). *Anal. Chim. Acta* **395**, 323.
- Mandal R., Salam M.S.A., Murimboh J., Hassan N.M., Chakrabarti C.L., Back M.H. & Grégoire D.C. (2000). Competition of Ca(II) and Mg(II) with Ni(II) for binding by a well-characterized fulvic acid in model solution. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2201.
- Manning T.J. & Bennett D.M. (2000). Aggregation studies of humic acid using multiangle laser light scattering. *Sci. Tot. Environ.* **257**, 171.
- Marang L., Reiller P., Pepe M. & Benedetti M.F. (2006). Donnan membrane approach: From equilibrium to dynamic speciation. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 5496.
- Marang L. (2007). Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des radionucléides en contexte géochimique. Ph.D. Thesis, Thèse, Université Denis Diderot (Paris VII), and CEA-R-6187 Report. http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/41/87/23/PDF/These_laura_marang_final.pdf, Paris, France
- Marang L., Reiller P.E., Eidner S., Kumke M.U. & Benedetti M.F. (2008). Combining spectroscopic and potentiometric approaches to characterize competitive binding to humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5094.
- Marang L., Eidner S., Kumke M.U., Benedetti M.F. & Reiller P.E. (2009). Spectroscopic characterization of the competitive binding of Eu(III), Ca(II), and Cu(II) to a sedimentary originated humic acid. *Chem. Geol.* **264**, 154.
- Marley N.A., Gaffney J.S., Orlandini K.A. & Cunningham M.M. (1993). Evidence for radionuclide transport and mobilization in a shallow, sandy aquifer. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2456.
- Marquardt C., Herrman G. & Trautmann N. (1996). Complexation of neptunium(V) with humic acids at very low concentrations. *Radiochim. Acta* **73**, 119.
- Marquardt C. & Kim J.I. (1998). Complexation of Np(V) with humic acid: Intercomparison of results from different laboratories. *Radiochim. Acta* **80**, 129.
- Marquardt C.M., Seibert A., Artinger R., Denecke M.A., Kuczewski B., Schild D. & Fanghänel T. (2004). The redox behaviour of plutonium in humic rich groundwater. *Radiochim. Acta* **92**, 617.
- Martell A.E. & Smith R.M. (1977). *Critical stability constants*. Plenum Press.
- Masion A., Vilg -Ritter A., Rose J., Stone W.E.E., Teppen B.J., Rybacki D. & Bottero J.Y. (2000). Coagulation-flocculation of natural organic matter with Al salts: Speciation and structure of the aggregates. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3242.
- Matsunaga T., Nagao S., Ueno T., Takeda S., Amano H. & Tkachenko Y. (2004). Association of dissolved radionuclides released by the Chernobyl accident with colloidal materials in surface water. *Appl. Geochem.* **19**, 1581.
- Matthiessen A. (1994). Evaluating the redox capacity and the redox potential of humic acids by redox titrations. In *Humic substances in the global environment and implications on human health* (Senesi N. & Miano T.M., Eds.), pp. 187-192. Elsevier. Amsterdam.
- Maurice P.A. & Namjesnik-Dejanovic K. (1999). Aggregate structures of sorbed humic substances observed in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1538.
- McCarthy J.F., Williams T.M., Liang L.Y., Jardine P.M., Jolley L.W., Taylor D.L., Palumbo A.V. & Cooper L.W. (1993). Mobility of natural organic matter in a sandy aquifer. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 667.
- McCarthy J.F., Sanford W.E. & Stafford P.L. (1998a). Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3901.
- McCarthy J.F., Czerwinski K.R., Sanford W.E., Jardine P.M. & Marsh J.D. (1998b). Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *J. Contam. Hydrol.* **30**, 49.
- Meier M., Namjesnik-Dejanovic K., Maurice P., Chin Y.-P. & Aiken G.R. (1999). Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite. *Chem. Geol.* **157**, 275.
- Meinrath G. & Kim J.I. (1991). The carbonate complexation of the Am(III) ion. *Radiochim. Acta* **52/53**, 29.
- Menzel C.M., Berner Z. & Stuben D. (2001). Coupling size-exclusion chromatography and ICP-MS to investigate the speciation of platinum-group elements in environmental samples. *Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis* **25**, 239.
- Miles C.J. & Brezonik P.L. (1981). Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 1089.
- Milne C.J., Kinniburgh D.G. & Tipping E. (2001). Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2049.
- Milne C.J., Kinniburgh D.G., van Riemsdijk W.H. & Tipping E. (2003). Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 958.
- Minai Y., Choppin G. & Sisson D., H., (1992). Humic material in well water from the Nevada test Site. *Radiochim. Acta* **56**, 195.
- Montavon G., Mansel A., Seibert A., Keller H., Kratz J.V. & Trautmann N. (2000). Complexation studies of UO_2^{2+} with humic acid at low metal ion concentrations by indirect speciation method. *Radiochim. Acta* **88**, 17.
- Montjotin C. (1996). Isolation, caractérisation et mesures des teneurs en ^{14}C de substances humiques aquatiques: application à la datation des eaux souterraines, Thèse, Universit  d'Orsay, Paris Sud, Orsay
- Morgenstern M., Klenze R. & Kim J.I. (2000). The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range. *Radiochim. Acta* **88**, 7.
- Moriyama H., Nakata Y. & Higashi K. (1995). Humate complexation of neptunium(V) and its modeling. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **353**, 1129.
- Moulin C., Decambox P., Mauchien P., Moulin V. & Theyssier M. (1991). On the use of laser-induced time-resolved spectrofluorometry for interaction studies between organic matter and actinides: application to curium. *Radiochim. Acta* **52/53**, 119.
- Moulin C., Laszak I., Moulin V. & Tondre C. (1998). Time-resolved laser-induced fluorescence as a unique tool for low-level uranium speciation. *Appl. Spectrosc.* **52**, 528.
- Moulin V., Robouch P., Vitorge P. & Allard B. (1987). Spectrophotometric study of the interaction between americium(III) and humic materials. *Inorg. Chim. Acta* **140**, 303.
- Moulin V. & Ouzounian G. (1992). Role of colloids and humic substances in the transport of radioelements through the geosphere. *Appl. Geochem. Suppl. Issue* **1**, 179.
- Moulin V., Tits J., Moulin C., Decambox P., Mauchien P. & de Rut  O. (1992). Complexation behaviour of humic substances towards actinides and lanthanides studied by time-resolved laser-induced spectrofluorimetry. *Radiochim. Acta* **58/59**, 121.
- Moulin V., Tits J., Decambox P. & Moulin C. (1993). Complexation of lanthanides and actinides with humic acids. In *Effect of humic substances on the migration of radionuclides: complexation of actinides with humic substances* (Kim J.I., Rhee D.S., Buckau G., Moulin V., Tits J., Decambox P., Moulin C., Marquardt C., Franz C., Herrmann G., Trautmann N., Dierckx A., Vancluyse J., & Maes A., Eds.), pp. 34-46. RCM-00593, Technical University of M nich.

- Moulin V., Tits J., Laszak I., Moulin C., Decambox P. & de Rutu O. (1996). Complexation behaviour of humic substances studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence and Spectrophotometry. Rapport Commission of the European Communities EUR 16843 EN. Brussels.
- Murphy R.J., Lenhart J.J. & Honeyman B.D. (1999). The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Colloids Surf. A* **157**, 47.
- Myneni S.C.B., Brown J.T., Martinez G.A. & Meyer-Ilse W. (1999). Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils. *Science* **286**, 1335.
- Nachtegaal M. (2003). The influence of competing sorbents on the dynamic and mechanisms of metal reactions in natural systems: a multi-scale approach, Thèse, University of Delaware.
- Nagy B., Gauthier-Lafaye F., Holliger P., Davis D.W., Mossman D.J., Leventhal J.S., Rigali M.J. & Parnell J. (1991). Organic-matter and containment of uranium and fissionogenic isotopes at the Oklo natural reactors. *Nature* **354**, 472.
- Nagy B., Gauthier-Lafaye F., Holliger P., Mossman D.J., Leventhal J.S. & Rigali M.J. (1993). Role of organic matter in the proterozoic Oklo natural fission reactors, Gabon, Africa. *Geology* **21**, 655.
- Nakayasu K., Fukushima M., Sasaki K., Tanaka S. & Nakamura H. (1999). Comparative studies of the reduction behavior of chromium(VI) by humic substances and their precursors. *Environ. Toxicol. Chem.* **18**, 1085.
- Namjesnik-Dejanovic K. & Maurice P.A. (2000). Conformations and aggregate structures of sorbed natural organic matter on muscovite and hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1047.
- Nash K.L. (1979). The interaction of thorium with humic and fulvic acids, Thèse, Florida State University, Tallahassee
- Nash K.L. & Choppin G.R. (1980). Interaction of humic and fulvic acids with Th(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1045.
- Nash K.L., Fried S., Friedman A.M. & Sullivan J.C. (1981). Redox behavior, complexing, and adsorption of hexavalent actinides by humic acid and selected clays. Stirling marine disposal of high-level radioactive waste. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 834.
- Neck V. & Kim J.I. (2001). Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochim. Acta* **89**, 1.
- Nederlof M.M., de Wit J.C.M., van Riemsdijk W.H. & Koopal L.K. (1993). Determination of proton affinity distribution for humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 846.
- Nordén M. & Dabek-Zlotorzynska E. (1997). Characterization of humic substances using capillary electrophoresis with photodiode array and laser-induced fluorescence detection. *Electrophoresis* **18**, 292.
- Nordén M., Ephraim J.H. & Allard B. (1997). Europium complexation by an aquatic fulvic acid - effects of competing ions. *Talanta* **44**, 781.
- Nusselder J.J.H. & Engberts J.B.F.N. (1992). Toward a better understanding of the driving force for micelle formation and micellar growth. *J. Colloid Interface Sci.* **148**, 353.
- Ochs M., Cosovic B. & Stumm W. (1994). Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al₂O₃ and hydrophobic mercury surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 639.
- Oste L.A., Temminghoff E.J.M. & van Riemsdijk W.H. (2002). Solid-solution partitioning of organic matter in soils as influenced by an increase in pH or Ca concentration. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 208.
- Österberg R. & Mortensen K. (1992). Fractal dimension of humic acids: A small-angle neutron scattering study. *European Biophysics Journal with Biophysics Letters* **21**, 163.
- Österberg R., Mortensen K. & Ikai A. (1995). Direct observation of humic-acid clusters, a nonequilibrium system with a fractal structure. *Naturwissenschaften* **82**, 137.
- Österberg R. & Shirshova L. (1997). Oscillating, nonequilibrium redox properties of humic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4599.
- Overbeek J.T.G. & Wiersma P.H. (1967). *Electrophoresis theory: Methods and applications*. Academic Press. New York
- Palmer N.E. & von Wandruszka R. (2001). Dynamic light scattering measurements of particle size development in aqueous humic materials. *Fresenius J. Anal. Chem.* **371**, 951.
- Panak P., Klenze R. & Kim J.I. (1996). A study of ternary complexes of Cm(III) with humic acid and hydroxyde or carbonate in neutral pH range by time resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **74**, 141.
- Pashalidis I. & Buckau G. (2007). U(VI) mono-hydroxo humate complexation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **273**, 315.
- Perdue E.M. & Lytle C.R. (1983). Distribution Model for Binding of Protons and Metal-Ions by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 654.
- Perdue E.M. (1985). Acidic functional groups of humic acids. In *Humic substances in soil, sediment and water. Chemistry, isolation and characterization, Chapter 20* (Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., & MacCarthy P., Eds.), pp. 493-526. John Wiley & Sons. New York.
- Perminova I.V. (1999). Size exclusion chromatography of humic substances: Complexities of data interpretation attributable to non-size exclusion effects. *Soil Sci.* **164**, 834.
- Persson L., Alsberg T., Kiss G. & Odham G. (2000). On-line size-exclusion chromatography/electrospray ionisation mass spectrometry of aquatic humic and fulvic acids. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, 286.
- Petterson C., Ephraim J. & Allard B. (1994). On the composition and properties of humic substances isolated from deep groundwater and surface waters. *Org. Geochem.* **21**, 443.
- Piccolo A., Nardi S. & Concheri G. (1996). Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. *Chemosphere* **33**, 595.
- Piccolo A., Spaccini R., Haberhauer G. & Gerzabeck M.H. (1999). Increased sequestration of organic carbon in soil by hydrophobic protection. *Naturwissenschaften* **86**, 496.
- Pinheiro J.P., Mota A.M., d'Oliveira J.M.R. & Martinho J.M.G. (1996). Dynamic properties of humic matter by dynamic light scattering and voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **329**, 15.
- Pinheiro J.P., Mota A.M. & Benedetti M.F. (2000). Effect of aluminum competition on lead and cadmium binding to humic acids at variable ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 5137.
- Pirlet V., van Iseghem P., Dierckx A. & Desreux J.-F. (1998). The investigation of the neptunium complexes formed upon interaction of high level waste glass and Boom Clay media. *J. Alloys Comp.* **271**, 267.
- Pirlet V. & Delécaut G. (2003). Complexation of Np(IV) with humic acids at hydrolysis pH range: determination of complexation constants. *Proceedings of the 9th International Conference on Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Migration '03. September 21-26, 2003*, 222
- Plancque G. (2001). Interactions entre radionucléides et colloïdes organiques. Structure et réactivité des substances humiques, Thèse, Université d'Evry Val-d'Essonne, Evry
- Plancque G., Amekraz B., Moulin V., Toulhoat P. & Moulin C. (2001). Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 827.
- Plaschke M., Rothe J., Schäfer T., Denecke M.A., Dardenne K., Pompe S. & Heise K.H. (2002). Combined AFM and STXM in situ study of the influence of Eu(III) on the agglomeration of humic acid. *Colloids Surf. A* **197**, 245.
- Pompe S., Bubner M., Denecke M.A., Reich T., Brachmann A., Geipel G., Nicolai R. & Heise K.H. (1996). A comparison of natural humic acids with synthetic humic acid model substances: characterization and interaction with uranium (VI). *Radiochim. Acta* **74**, 135.
- Pompe S., Brachmann A., Bubner M., Geipel G., Heise K.H., Bernhard G. & Nitsche H. (1998). Determination and comparison of uranyl complexation constants with natural and model humic acids. *Radiochim. Acta* **82**, 89.
- Pompe S., Schmeide K., Bubner M., Geipel G., Heise K.H., Bernhard G. & Nitsche H. (2000). Investigation of humic acid complexation behavior with uranyl ions using modified synthetic and natural humic acids. *Radiochim. Acta* **88**, 553.
- Portanova R., diBernardo P., Traverso O., Mazzochin A. & Magon L. (1975). Thermodynamic properties of actinide complexes. 2. Thorium(IV)-acetate system. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 2177.
- Posner A.M. (1966). Humic acids extracted by various reagents from a soil. I. Yield inorganic components and titration curves. *J. Soil Sci.* **17**, 65.

- Pourret O., Davranche M., Gruau G. & Dia A. (2007a). Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.* **243**, 128.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G. & Dia A. (2007b). Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *J. Colloid Interface Sci.* **305**, 25.
- Pourret O., Gruau G., Dia A., Davranche M. & Molenat J. (2010). Colloidal control on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters. *Aquat. Geochem.* **16**, 31.
- Ragle C.S., Engebretson R.R. & von Wandruszka R. (1997). The sequestration of hydrophobic micropollutants by dissolved humic acids. *Soil Sci.* **162**, 106.
- Rand M., Fuger J., Grenthe I., Neck V. & Rai D. (2009). *Chemical thermodynamics of thorium*. OECD. Issy-les-Moulineaux, France
- Ranville J.F., Hendry M.J., Reszat T.N., Xie Q.L. & Honeyman B.D. (2007). Quantifying uranium complexation by groundwater dissolved organic carbon using asymmetrical flow field-flow fractionation. *J. Contam. Hydrol.* **91**, 233.
- Rao L. & Choppin G.R. (1995). Thermodynamic study of the complexation of neptunium(V) with humic acids. *Radiochim. Acta* **69**, 87.
- Rao V.K., Mahajan G.R. & Natarajan P.R. (1987). Hydrolysis and carboxylate complexation of trivalent americium. *Inorg. Chim. Acta* **128**, 131.
- Rashid M.A. & Leonard J.D. (1973). Modifications of the solubility and precipitation behaviour of various metals as a result of their interactions with sedimentary humic acid. *Chem. Geol.* **11**, 89.
- Rashid M.A. (1974). Adsorption of metals on sedimentary and peat humic acids. *Chem. Geol.* **13**.
- Redwood P.S., Lead J.R., Harrison R.M., Jones I.P. & Stoll S. (2005). Characterization of humic substances by environmental scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1962.
- Reed D.T., Wygmans D.G., Aase S.B. & Banaszak J.E. (1998). Reduction of Np(VI) and Pu(VI) by organic chelating agents. *Radiochim. Acta* **82**, 109.
- Reemtsma T. & These A. (2003). On-line coupling of size exclusion chromatography with electrospray ionization-tandem mass spectrometry for the analysis of aquatic fulvic and humic acids. *Anal. Chem.* **75**, 1500.
- Reemtsma T. & These A. (2005). Comparative investigation of low-molecular-weight fulvic acids of different origin by SEC-Q-TOF-MS: New insights into structure and formation. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 3507.
- Reiller P. (1993). Utilisation des milieux dispersés pour la détermination des lanthanides et des actinides dans les eaux naturelles: application à l'uranium, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Paris
- Reiller P., Moulin C., Beaucaire C. & Lemordant D. (1994). Dual use of micellar enhanced ultrafiltration and time-resolved laser-induced spectrofluorometry for the study of uranyl exchange at the surface of alkylsulfate micelles. *J. Colloid Interface Sci.* **163**, 81.
- Reiller P., Lemordant D., Hafiane A., Moulin C. & Beaucaire C. (1996). Extraction and release of metal ions by micellar-enhanced ultrafiltration: Influence of complexation and pH. *J. Colloid Interface Sci.* **177**, 519.
- Reiller P. & Moulin V. (1998). Incidence des matières organiques naturelles sur la spéciation des radionucléides: calculs de sensibilité. Rapport CEA RT DESD 98-177. Saclay, France.
- Reiller P. & Moulin V. (2003). Influence of organic matter in the prediction of iodine migration in natural environment. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **757**, 565.
- Reiller P., Moulin V., Casanova F. & Dautel C. (2003). On the study of Th(IV)-humic acid interactions by competition sorption studies with silica and determination of global interaction constants. *Radiochim. Acta* **91**, 513.
- Reiller P., Casanova F. & Moulin V. (2005). Influence of addition order and contact time on thorium(IV) retention by hematite in the presence of humic acids. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1641.
- Reiller P. (2005). Prognosticating the humic complexation for redox sensitive actinides through analogy, using the charge neutralisation model. *Radiochim. Acta* **93**, 43.
- Reiller P., Amekraz B. & Moulin C. (2006). Sorption of Aldrich humic acid onto hematite: Insights into fractionation phenomena by electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 2235.
- Reiller P., Evans N.D.M. & Szabó G. (2007). Conditional stability constant parameters for the actinides(IV)-humic acid system: a search for consistency. In *2nd Annual Workshop Proceeding of integrated project "Fundamental processes of Radionuclide Migration" - 6th EC FP IP FUNMIG, SKB Report TR-07-05* (Buckau G., Kienzler B., Duro L., & Montoya V., Eds.), pp. 163-169. Stockholm, <http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-07-05webb.pdf>. Stockholm.
- Reiller P.E., Evans N.D.M. & Szabó G. (2008). Complexation parameters for the actinides(IV)-humic acid system: a search for consistency and application to laboratory and field observations. *Radiochim. Acta* **96**, 345.
- Ren S.Z., Tombácz E. & Rice J.A. (1996). Dynamic light scattering from power-law polydisperse fractals: Application of dynamic scaling to humic acid. *Phys. Rev. E* **53**, 2980.
- Reszat T.N. & Hendry M.J. (2007). Complexation of aqueous elements by DOC in a clay aquitard. *Ground Water* **45**, 542.
- Rey F., Ferreira M.A., Facal P. & Machado A. (1996). Effect of concentration, pH, and ionic strength on the viscosity of solutions of a soil fulvic acid. *Can. J. Chem.* **74**, 295.
- Rice J.A. & MacCarthy P. (1990). A model of humin. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1875.
- Rice J.A. & MacCarthy J.F. (1991). Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Org. Geochem.* **17**, 635.
- Rice J.A. & Lin J.S. (1993). Fractal nature of humic materials. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 413.
- Rice J.A., Tombácz E. & Malekani K. (1999). Application of light and X-ray scattering to characterize the fractal properties of soil organic matter. *Geoderma* **88**, 251.
- Robertson A.P. & Leckie J.O. (1994). Humic acid/goethite interactions and their effect on copper binding. In *Humic substances in the global environment and implication on human health* (Senesi N. & Miano T.M., Eds.), pp. 487-492. Elsevier
- Robertson A.P. (1996). Goethite/humic acid interactions and their effects on copper(II) binding. PhD Thesis, Thèse, Stanford University, Stanford
- Rose J., Vilgé A., Olivie-Lauquet G., Masion A., Fréchou C. & Bottero J.Y. (1998). Iron speciation in natural organic matter colloids. *Colloids Surf. A* **136**, 11.
- Roßberg A., Baraniak L., Reich T., Hennig C., Bernhard G. & Nitsche H. (2000). EXAFS structural analysis of aqueous uranium(VI) complexes with lignin degradation products. *Radiochim. Acta* **88**, 593.
- Ryan D.K., Thompson C.P. & Weber J.H. (1983). Comparison of Mn²⁺, Co²⁺ and Cu²⁺ binding to fulvic acid as measured by fluorescence quenching. *Can. J. Chem.* **61**, 1505.
- Saar R.A. & Weber J.H. (1980). Comparison of spectrofluorometry and ion-selective electrode potentiometry for determination of complexes between fulvic acid and heavy-metal ions. *Anal. Chem.* **52**, 2095.
- Sachs S., Schmeide K., Brendler V., Krepelova A., Mibus J., Geipel G., Heise K.-H. & Bernhard G. (2004a). Investigation of the complexation and the migration behavior of actinides and non-radioactive substances with humic acids under geogenic conditions - Complexation of humic acids with actinides in the oxidation state IV Th, U, Np. <http://www.fzd.de/publications/005964/5964.pdf>. Rapport Forschungszentrum Rossendorf FZD 399. Rossendorf.
- Sachs S., Schmeide K., Brendler V., Krepelová A., Mibus J., Geipel G., Heise K.H. & Bernhard G. (2004b). Investigation of the complexation and the migration of actinides and non-radioactive substances with humic acids under geogenic conditions. Wissenschaftlich-Technische Berichte. <http://www.fzd.de/publications/005964/5964.pdf>. Rapport Forschungszentrum Rossendorf FZR-399. Dresden.
- Saito T., Nagasaki S., Tanaka S. & Koopal L.K. (2004). Application of the NICA-Donnan model for proton, copper and uranyl binding to humic acid. *Radiochim. Acta* **92**, 567.
- Saito T., Koopal L.K., Nagasaki S. & Tanaka S. (2008). Adsorption of heterogeneously charged nanoparticles on a variably charged surface by the extended surface complexation approach: Charge regulation, chemical heterogeneity, and surface complexation. *J. Phys. Chem. B* **112**, 1339.

- Sakuragi T., Sawa S., Sato S., Kozaki T., Mitsugashira T., Hara M. & Suzuki Y. (2005). Interaction of americium(III) with humic acid over wide pH region. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **265**, 349.
- Samadfam M., Sato S. & Ohashi H. (1998). Effects of humic acid on the sorption of Eu(III) onto kaolinite. *Radiochim. Acta* **82**, 361.
- Sanchez A.L., Murray J.M. & Sibley T.H. (1985). The adsorption of plutonium IV and V on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2297.
- Santschi P.H., Lenhart J.J. & Honeyman B.D. (1997). Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: The role of natural organic matter. *Mar. Chem.* **58**, 99.
- Santschi P.H., Roberts K.A. & Guo L.D. (2002). Organic nature of colloidal actinides transported in surface water environments. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3711.
- Sarret G., Manceau A., Hazemann J.L., Gomez A. & Mench M. (1997). EXAFS study of the nature of zinc complexation sites in humic substances as a function of Zn concentration. *Journal de Physique IV France* **7**, 799.
- Saussure N.T. (1804). *Recherche chimique sur la végétation*. Nyon. Paris
- Scapolan S., Ansoborlo E., Moulin C. & Madic C. (1998). Uranium(VI)-transferrin system studied by time-resolved laser-induced fluorescence. *Radiat. Prot. Dosim.* **79**, 505.
- Schäfer T., Claret F., Bauer A., Griffault L., Ferrage E. & Lanson B. (2003). Natural organic matter (NOM)-clay association and impact on Callovo-Oxfordian clay stability in high alkaline Solution: Spectromicroscopic evidence. *Journal de Physique IV* **104**, 413.
- Schlautman M.A. & Morgan J.J. (1993). Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic-hydrocarbons by dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 961.
- Schmeide K., Pompe S., Bubner M., Heise K.H., Bernhard G. & Nitsche H. (2000). Uranium(VI) sorption onto phyllite and selected minerals in the presence of humic acid. *Radiochim. Acta* **88**, 723.
- Schmeide K., Sachs S., Bubner M., Reich T., Heise K.H. & Bernhard G. (2003). Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorg. Chim. Acta* **351**, 133.
- Schmeide K., Reich T., Sachs S., Brendler V., Heise K.H. & Bernhard G. (2005). Neptunium(IV) complexation by humic substances studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Radiochim. Acta* **93**, 187.
- Schmeide K., Reich T., Sachs S. & Bernhard G. (2006). Plutonium(III) complexation by humic substances studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Inorg. Chim. Acta* **359**, 237.
- Schnitzer M. & Desjardins J.G. (1962). Molecular and equivalent weights of the organic matter of a podzol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **26**, 362.
- Schnitzer M. & Skinner S.I.M. (1966). Organo-metallic interactions in soils.5. Stability constants of Cu^{++} - Fe^{++} - and Zn^{++} -fulvic acid complexes. *Soil Sci.* **102**, 361.
- Schnitzer M. & Skinner S.I.M. (1967). Organo-metallic interactions in soils.7. Stability constants of Pb^{++} -, Ni^{++} -, Mn^{++} -, Co^{++} -, Ca^{++} -, and Mg^{++} -fulvic acid complexes. *Soil Sci.* **103**, 247.
- Schnitzer M. & Khan S.U. (1972). *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker. New York
- Schnitzer M. (1991). Soil Organic-Matter - the Next 75 Years. *Soil Sci.* **151**, 41.
- Schubert J. (1948). The use of ion exchangers of the determination of physical-chemical properties of substances, particularly radiotracers, in solution. I. Theoretical. *J. Phys. Coll. Chem.* **52**, 340.
- Schulten H.-R. & Schnitzer M. (1993). A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* **80**, 29.
- Schulten H.-R. (1995). The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. *Fresenius J. Anal. Chem.* **351**, 62.
- Schulten H.-R. & Schnitzer M. (1995). 3-dimensional models for humic acids and soil organic matter. *Naturwissenschaften* **82**, 487.
- Schulten H.-R. (1996). Three-dimensional, molecular structures of humic acids and their interactions with water and dissolved contaminants. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **64**, 147.
- Schulten H.-R. & Schnitzer M. (1997). Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Sci.* **162**, 115.
- Schulthess C.P. & Huang C.P. (1991). Humic and fulvic acid adsorption by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 34.
- Scott D.T., McKnight D.M., Blunt-Harris E.L., Kolesar S.E. & Lovley D.R. (1998). Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2984.
- Seibert A., Mansel A., Marquardt C.M., Keller H., Kratz J.V. & Trautmann N. (2001). Complexation behaviour of neptunium with humic acid. *Radiochim. Acta* **89**, 505.
- Seibert U.A. (1999). Wechselwirkung von Neptunium mit Huminstoffen unter naturnahen Bedingungen, Thèse, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, Germany
- Sein L.T., Varnum J.M. & Jansen S.A. (1999). Conformational modeling of a new building block of humic acid: Approaches to the lowest energy conformer. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 546.
- Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P. & Acquafredda P. (1996). Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 1773.
- Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P. & Acquafredda P. (1997). Fractal humic acids in aqueous suspensions at various concentrations, ionic strengths, and pH values. *Colloids Surf. A* **127**, 57.
- Shanbhag P.M. & Choppin G.R. (1981). Binding of uranyl by humic acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 3369.
- Sharpless C.M. & McGown L.B. (1999). Effects of aluminum-induced aggregation on the fluorescence of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3264.
- Silva R.J., Bidoglio G., Rand M., Robouch P., Wanner H. & Puigdomènech I. (1995). *Chemical thermodynamics of americium with an appendix on Chemical thermodynamics of uranium* (Grenthe, I., Sandino, M. C. A., Puigdomènech, I., Rand, M. H.). North Holland. Amsterdam
- Simpson A.J., Kingery W.L., Spraul M., Humpfer E., Dvorsak P. & Kersebaum R. (2001). Separation of structural components in soil organic matter by diffusion ordered spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4421.
- Simpson A.J., Simpson M.J., Kingery W.L., Lefebvre B.A., Moser A., Williams A.J., Kvasha M. & Kelleher B.P. (2006). The application of H-1 high-resolution magic-angle spinning NMR for the study of clay-organic associations in natural and synthetic complexes. *Langmuir* **22**, 4498.
- Sips R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* **16**, 490.
- Sips R. (1950). On the structure of a catalyst surface.2. *J. Chem. Phys.* **18**, 1024.
- Skogerboe R.K. & Wilson S.A. (1981). Reduction of ionic species by fulvic acid. *Anal. Chem.* **53**, 228.
- Sonke J.E. & Salters V.J.M. (2004). Determination of neodymium-fulvic acid binding constants by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS). *J. Anal. Atom. Spectrom.* **19**, 235.
- Sonke J.E. (2006). Lanthanide-humic substances complexation. II. Calibration of humic ion-binding model V. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7481.
- Sonke J.E. & Salters V.J.M. (2006). Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1495.
- Spokes L.J. & Liss P.S. (1995). Photochemically induced redox reactions in seawater.1. Cations. *Mar. Chem.* **49**, 201.
- Spokes L.J. & Liss P.S. (1996). Photochemically induced redox reactions in seawater.2. Nitrogen and iodine. *Mar. Chem.* **54**, 1.
- Stevenson F.J. (1982). *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. Wiley. New York
- Stevenson I.L. & Schnitzer M. (1982). Transmission electron-microscopy of extracted fulvic and humic acids. *Soil Sci.* **133**, 179.
- Stigter D. (1974). Micelle formation by ionic surfactants. I. Two phase model, Gouy-Chapman model, hydrophobic interactions. *J. Colloid Interface Sci.* **47**, 473.
- Struyk Z. & Sposito G. (2001). Redox properties of standard humic acids. *Geoderma* **102**, 329.

- Sures B. & Zimmermann S. (2007). Impact of humic substances on the aqueous solubility, uptake and bioaccumulation of platinum, palladium and rhodium in exposure studies with *Dreissena polymorpha*. *Env. Poll.* **146**, 444.
- Susetyo W., Dobbs J.C., Carreira L.A., Azarraga L.V. & Grimm D.M. (1990). Development of a statistical-model for metal humic interactions. *Anal. Chem.* **62**, 1215.
- Svenningsson B., Rissler J., Swietlicki E., Mircea M., Bilde M., Facchini M.C., Decesari S., Fuzzi S., Zhou J., Monster J. & Rosenorn T. (2006). Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance. *Atm. Chem. Phys.* **6**, 1937.
- Swift R.S. (1999). Macromolecular properties of soil humic substances: fact, fiction, and opinion. *Soil Sci.* **164**, 790.
- Szabó G., Gucci J., Reiller P., Geckeis H. & Bulman R.A. (2006). Investigation of complexation of thorium by humic acid using chemically immobilised humic acid on silica gel. *Radiochim. Acta* **94**, 553.
- Szabó G., Gucci J., Geckeis H., Reiller P. & Bulman R.A. (2007). Interaction of Th with humic acid over wide pH region. In *2nd Annual Workshop proceeding of integrated project "Fundamental processes of Radionuclide Migration" - 6th EC FP IP FUNMIG, SKB Report TR-07-05* (Buckau G., Kienzler B., Duro L., & Montoya V., Eds.), pp. 239-246. <http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-07-05webb.pdf>. Stockholm.
- Szabó G., Gucci J., Reiller P.E., Miyajima T. & Bulman R.A. (2010). Effect of ionic strength on complexation of Pu(IV) with humic acid. *Radiochim. Acta* **98**, 13.
- Szalay A. (1964). Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of UO_2^{2+} and other cations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1605.
- Takahashi Y., Minai Y., Ambe S., Makide Y., Ambe F. & Tominaga T. (1997). Simultaneous determination of stability constants of humate complexes with various metal ions using multitracer technique. *Sci. Total Environ.* **198**, 61.
- Takahashi Y., Minai Y., Ambe S., Makide Y. & Ambe F. (1999). Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique - A comparison with dissolved aluminum. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 815.
- Tan K.H. (1985). Scanning electron-microscopy of humic matter as influenced by methods of preparation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**, 1185.
- Tanaka T. & Senoo M. (1995). Sorption of ^{60}Co , ^{85}Sr , ^{237}Np and ^{241}Am on soil under coexistence of humic acid, effects of molecular size if humic acid. *Material Research Society Symposia Proceedings* **353**, 1013.
- Tanford C. (1980). *The hydrophobic effect*. John Wiley & Sons.
- Tang J.W. & Johannesson K.H. (2003). Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: Assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2321.
- Temminghoff E.J.M., Plette A.C.C., Van Eck R. & van Riemsdijk W.H. (2000). Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Anal. Chim. Acta* **417**, 149.
- Terashima M., Fukushima M. & Tanaka S. (2004). Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids Surf. A* **247**, 77.
- Testard F., Brevet J., Jestin J., Guenoun P., Daillant J. & Reiller P.E. (in writing). Conformation of humic substances by Atomic Force Microscopy and Small Angle Neutron Scattering. *Langmuir*.
- These A., Winkler M., Thomas C. & Reemtsma T. (2004). Determination of molecular formulas and structural regularities of low molecular weight fulvic acids by size-exclusion chromatography with electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18**, 1777.
- Thomason J.W., Susetyo W. & Carreira L.A. (1996). Fluorescence studies of metal humic complexes with the use of lanthanide ion probe spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **50**, 401.
- Thurman E.M. & Malcolm R.L. (1981). Preparative isolation of aquatic humus substances. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 463.
- Thurman E.M. (1985). *Organic geochemistry of natural waters*. Nijhoff, M., Dr. W. Junk. Boston
- Tipping E. & Higgins D.C. (1982). The effect of adsorbed humic substances on the colloid stability of haematite particles. *Coll. Surf.* **5**, 85.
- Tipping E. & Cooke D. (1982). The effect of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) in freshwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 75.
- Tipping E., Backes C.A. & Hurley M.A. (1988). The complexation of protons, aluminum and calcium by aquatic humic substances - A model incorporating binding-site heterogeneity and macroionic effects. *Water Res.* **22**, 597.
- Tipping E. (1993a). Modelling ion binding by humic substances. *Colloids Surf. A* **73**, 117.
- Tipping E. (1993b). Modelling the binding of europium and the actinides by humic substances. *Radiochim. Acta* **62**, 141.
- Tipping E. (1994). WHAM - A chemical-equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers & Geosciences* **20**, 973.
- Tipping E. (1998). Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* **4**, 3.
- Tipping E. (2002). *Cation binding by humic substances*. Cambridge University Press. Cambridge, U.K.
- Tipping E., Rey-Castro C., Bryan S.E. & Hamilton-Taylor J. (2002). Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3211.
- Tombácz E., Rice J.A. & Ren S.Z. (1997). Fractal structure of polydisperse humic acid particles in solution studied by scattering methods. *ACH-Models Chem.* **134**, 877.
- Tombácz E. (1999). Colloidal properties of humic acids and spontaneous changes of their state under variable solution conditions. *Soil Sci.* **164**, 814.
- Torres R.A. (1982). Humic acid complexation of europium, americium and plutonium. PhD, Thèse, Florida State University,
- Torres R.A. & Choppin G.R. (1984). Europium(III) and americium(III) stability constants with humic acid. *Radiochim. Acta* **35**, 143.
- Tschapek M. & Wasowski C. (1976). Surface-activity of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1343.
- Tuckermann R. & Cammenga H.K. (2004). The surface tension of aqueous solutions of some atmospheric water-soluble organic compounds. *Atm. Environ.* **38**, 6135.
- van den Bergh J., Jakubowski B. & Burba P. (2001). Investigations on the conditional kinetic and thermodynamic stability of aquatic humic substance-metal complexes by means of EDTA exchange, ultrafiltration and atomic spectrometry. *Talanta* **55**, 587.
- Vekshin N.L. (1987). Screening hypochromism in chromophore stacks. *Optics Spectro.* **63**, 517.
- Vekshin N.L. (1999). Screening hypochromism of chromophores in macromolecular biostructures. *Biophysics* **44**, 41.
- Vermeer A.W.P. (1996). Interaction between humic acid and hematite and their effects upon metal speciation, Thèse, Landbouwniversiteit Wageningen, Wageningen, The Netherlands
- Vermeer A.W.P., McCulloch J.K., van Riemsdijk W.H. & Koopal L.K. (1999). Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviation from the additivity rule. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3892.
- Vilgé-Ritter A., Rose J., Masion A., Bottero J.Y. & Laine J.M. (1999). Chemistry and structure of aggregates formed with Fe-salts and natural organic matter. *Colloids Surf. A* **147**, 297.
- von Wandruszka R., Ragle C. & Engebretson R. (1997). The role of selected cations in the formation of pseudomicelles in aqueous humic acid. *Talanta* **44**, 805.
- von Wandruszka R. (1998). The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements. *Soil Sci.* **163**, 921.
- Wagoner D.B. & Christman R.F. (1998). Molar masses and radii of humic substances measured by light scattering. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **26**, 191.
- Wahlberg O. & Ågren S. (1996). Studies of fulvic and humic acids.1. Determination of the steady states for slow processes in 0.1 M NaCl aqueous solution at 25 degrees C. *Acta Chem. Scand.* **50**, 561.

- Waite T.D., Davis J.A., Payne T.E., Waychunas G.A. & Xu N. (1994). Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5465.
- Wang Z.-D., C. Pant B. & H. Langford C. (1990). Spectroscopic and structural characterization of a Laurentian fulvic acid: notes on the origin of the color. *Anal. Chim. Acta* **232**, 43.
- Warner J.A., Casey W.H. & Dahlgren R.A. (2000). Interaction kinetics of $I_2(aq)$ with substituted phenols and humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3180.
- Warwick P., Evans N., Hall A., Walker G. & Steigleder E. (2005). Stability constants of U(VI) and U(IV)-humic acid complexes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **266**, 179.
- Weber J.H. & Wilson S.A. (1975). Isolation and characterization of fulvic acid and humic acid from river water. *Water Res.* **9**, 1079.
- Weber T., Allard T., Tipping E. & Benedetti M.F. (2006a). Modeling iron binding to organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7488.
- Weber T., Allard T. & Benedetti M.F. (2006b). Iron speciation in interaction with organic matter: Modelling and experimental approach. *J. Geochem. Explor.* **88**, 166.
- Wei M., Liao J.L., Liu N., Zhang D., Kang H.J., Yang Y.Y., Yang Y. & Jin J.N. (2007). Interaction between uranium and humic acid (I): Adsorption behaviors of U(VI) in soil humic acids. *Nucl. Sci. Tech.* **18**, 287.
- Weng L.P., Temminghoff E.J.M. & van Riemsdijk W.H. (2001a). Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4436.
- Weng L.P., Temminghoff E.J.M. & van Riemsdijk W.H. (2001b). Determination of the free ion concentration of trace metals in soil solution using a soil column Donnan membrane technique. *Eur. J. Soil Sci.* **52**, 629.
- Weng L.P., Temminghoff E.J.M. & van Riemsdijk W.H. (2002). Aluminum speciation in natural waters: measurement using Donnan membrane technique and modeling using NICA-Donnan. *Water Res.* **36**, 4215.
- Weng L.P., van Riemsdijk W.H. & Hiemstra T. (2006). Adsorption free energy of variable-charge nanoparticles to a charged surface in relation to the change of the average chemical state of the particles. *Langmuir* **22**, 389.
- Weng L.P., van Riemsdijk W.H. & Hiemstra T. (2007a). Improved ligand and charge distribution (LCD) model. In *2nd Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project "Fundamental Processes of Radionuclide Migration" – 6th EC FP IP FUNMIG* (Buckau G., Kienzler B., Duro L., & Montoya V., Eds.), pp. 207-213. SKB, <http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-07-05webb.pdf>. Stockholm.
- Weng L.P., van Riemsdijk W.H. & Hiemstra T. (2007b). Adsorption of humic acids onto goethite: Effects of molar mass, pH and ionic strength. *J. Colloid Interface Sci.* **314**, 107.
- Weng L.P., van Riemsdijk W.H. & Hiemstra T. (2008). Cu^{2+} and Ca^{2+} adsorption to goethite in the presence of fulvic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5857.
- Wershaw R.L., Burcar P.J., Sutula C.L. & Wiginton B.J. (1967). Sodium humate solution studied with small-angle X-ray scattering. *Science* **157**, 1429.
- Wershaw R.L., Burcar P.J. & Goldberg M.C. (1969). Interaction of pesticides with natural organic material. *Environ. Sci. Technol.* **3**, 271.
- Wershaw R.L. (1993). Model for humus. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 814.
- Wershaw R.L. (1999). Molecular aggregation of humic substances. *Soil Sci.* **164**, 803.
- Wimmer H., Kim J.I. & Klenze R. (1992). A direct speciation of Cm(III) in natural aquatic systems by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochim. Acta* **58/59**, 165.
- Wolf M., Buckau G. & Geyer S. (2004). Isolation and characterization of new batches of Gohy-573 humic and fulvic acids. In *Humic Substances in Performance Assessment of Nuclear Waste Disposal: Actinide and Iodine Migration in the Far-Field. Second Technical Progress Report, Report FZKA 6969*, <http://bibliothek.fzk.de/zip/berichte/FZKA6969.pdf> (Buckau G., Ed., pp. 111-124. Forschungszentrum Karlsruhe - Institut für Nukleare Entsorgung, Karlsruhe, Germany).
- Wood S.A., Tait D.C., Vlassopoulos D. & Janecky D.R. (1994). Solubility and spectroscopic studies of the interaction of palladium with simple carboxylic acids and fulvic acid at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 625.
- Woodwell G.M. & Houghton R.H. (1977). Biotic influences on the world carbon budget. In *Global chemical cycles and their alterations by Man* (Stumm W., Ed., pp. 61-72. Wiley. New York).
- Yamamoto Y., Takahashi Y. & Shimizu H. (2005). Systematics of stability constants of fulvate complexes with rare earth ions. *Chem. Lett.* **34**, 880.
- Yamashita M. & Fenn J.B. (1984). Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *J. Phys. Chem.* **88**, 4451.
- Yang M.L., Huang T.S., Lee Y.S., Chen T.H., Chen S.Y. & Lu F.J. (2002). Inhibition of endogenous thyroid hormone receptor-beta and peroxisome proliferator-activated receptor-alpha activities by humic acid in a human-derived liver cell line. *Thyroid* **12**, 361.
- Yates L.M., III, Engebretson R.R., Haakenson T.J. & von Wandruszka R. (1997). Immobilization of aqueous pyrene by dissolved humic acid. *Anal. Chim. Acta* **356**, 295.
- Yates L.M., III & von Wandruszka R. (1999). Effects of pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**, 1645.
- Yoon S.H., Lee C.H., Kim K.J. & Fane A.G. (1998). Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production. *Water Res.* **32**, 2180.
- Yuan W. & Zydney A.L. (2000). Humic acid fouling during ultrafiltration. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 5043.
- Zeh P., Czerwinski K.R. & Kim J.I. (1997). Speciation of uranium in Gorleben groundwaters. *Radiochim. Acta* **76**, 37.
- Zeh P., Kim J.I., Marquardt C.M. & Artinger R. (1999). The reduction of Np(V) in groundwater rich in humic substances. *Radiochim. Acta* **87**, 23.
- Zhao J. & Nelson D.J. (2005). Fluorescence study of the interaction of Suwannee River fulvic acid with metal ions and Al^{3+} -metal ion competition. *J. Inorg. Biochem.* **99**, 383.
- Zuyi T. & Huanxin G. (1994). Use of the ion exchange method for the determination of stability constants of thorium with humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta* **65**, 121.