



Bilan prospectif sur l'influence de la complexation par la matière organique sur l'effet accélérant ou retard du transport des radionucléides : cas de la rétention des substances humiques

Pascal E. Reiller

► To cite this version:

Pascal E. Reiller. Bilan prospectif sur l'influence de la complexation par la matière organique sur l'effet accélérant ou retard du transport des radionucléides : cas de la rétention des substances humiques. [Rapport de recherche] CEA-R-6255, CEA. 2010, pp.72. cea-02285992

HAL Id: cea-02285992

<https://cea.hal.science/cea-02285992>

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

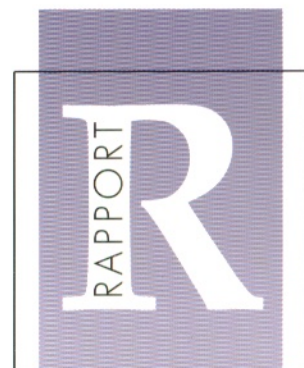
**BILAN PROSPECTIF SUR L'INFLUENCE DE LA COMPLEXATION
PAR LA MATIÈRE ORGANIQUE SUR L'EFFET ACCÉLÉRANT
OU RETARD DU TRANSPORT DES RADIONUCLÉIDES :
CAS DE LA RÉTENTION DES SUBSTANCES HUMIQUES**

par
Pascal REILLER

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

DIRECTION DES SYSTÈMES
D'INFORMATION

CEA / SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE



**RAPPORT
CEA-R-6255**

2010

RAPPORT CEA-R- 6255 – Pascal REILLER

«Bilan prospectif sur l'influence de la complexation par la matière sur l'effet accélérant ou retard du transport des radionucléides : cas de la rétention des substances humiques.»

Résumé - Ce document fait un bilan prospectif, ainsi qu'une brève analyse critique des données de la littérature, sur l'influence de la matière organique naturelle sur les éventuels effets accélérants ou retard de la migration des radionucléides. Une comparaison avec la rétention des complexants organiques « simples » est aussi menée afin de limiter le domaine d'application des analogies « simplistes » souvent faites dans la littérature. Il apparaît que les intensités des effets accélérants ou retard sont fonction du temps de séjour dans le milieu, et de la possibilité laissée aux complexes organiques d'être retenus sur les phases minérales. Le temps de contact entre les radionucléides et la matière organique est aussi un paramètre influant puisqu'il conditionne une part de la réversibilité de cette interaction vis-à-vis de la rétention sur les surfaces. La modélisation des systèmes métal-organique-surface n'est pour l'instant satisfaisante que dans le cas des fractions de matière organique moins sensibles à la formation d'agrégats colloïdaux, c'est-à-dire les acides fulviques. Ces fractions moins agrégées pourraient être considérées comme des ligands simples en première approximation. En revanche, dès que des particules organiques colloïdales interviennent, dans le cas des acides humiques, les modélisations de ces systèmes sont pour l'instant limitées par le défaut de compréhension théorique de leur structure et de leur modification en réponse aux variations de conditions géochimiques, telles que la force ionique (lors d'événements météoriques brutaux), d'acidité ou de composition d'eau (battement de nappe non saturée).

2010 – Commissariat à l'Énergie Atomique – France

RAPPORT CEA-R- 6255 – Pascal REILLER

«Prospective outcome of the influence of complexation by natural organic matter on enhanced or retarded transport of radionuclides: case of humic substances retention.»

Abstract - This document takes a prospective stock of the natural organic matter influence on the possible effects on radionuclide migration, as well as a brief critical analysis of the literature data. A comparison with the retention of the "simple" organic complexants is done in order to fix the limit of the "simplistic" analogies done in the literature very often. It appears that the magnitude of the effects is function of the residence time in the medium, and of the possibilities for the organic complexes to be retained on the mineral surfaces. The contact time between radionuclides and the natural organic matter is also an influent parameter, as it influences part of the reversibility of this interaction vis-a-vis surface retention. Modelling of the metal-organic-surface systems is only satisfying up to now when accounting fractions of organic matter that are less susceptible to form colloidal aggregates, i.e., fulvic acids. These non-aggregated fractions could be considered as simple ligands in a first approximation. Conversely, when it comes to aggregated colloids of organic origin, i.e., humic acids, modelling are limited by the lack of theoretical understanding of their structure and of their evolution in response to geochemical condition variations, as ionic strength (harsh meteoric events), acidity or water composition (non-saturated water table).

2010 – Commissariat à l'Énergie Atomique – France

CEA SACLAY
DIRECTION DE L'ENERGIE NUCLEAIRE
DIRECTION DELEGUEE AUX ACTIVITES NUCLEAIRES DE SACLAY
DEPARTEMENT DE PHYSICO-CHIMIE
SERVICE D'ETUDE DU COMPORTEMENT DES RADIONUCLEIDES
LABORATOIRE DE SPECIATION DES RADIONUCLEIDES ET DES MOLECULES

BILAN PROSPECTIF SUR L'INFLUENCE DE LA COMPLEXATION PAR LA MATIERE
ORGANIQUE SUR L'EFFET ACCELERANT OU RETARD DU TRANSPORT DES
RADIONUCLEIDES :
CAS DE LA RETENTION DES SUBSTANCES HUMIQUES

PASCAL REILLER

Avant propos et remerciement

Ce document est la suite directe du rapport CEA-R-6240 « Analyse critique des données de complexation des lanthanides et actinides par la matière organique naturelle : cas des substances humiques » édité en par le CEA en mars 2010.

Comme je ne pourrais que répéter les remerciements et autres considérations que j'ai pu faire, je ne m'étendrai pas plus et j'invite le lecteur à s'y reporter.

Sommaire

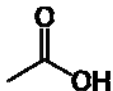
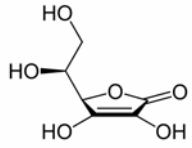
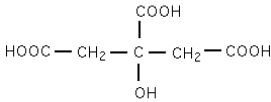
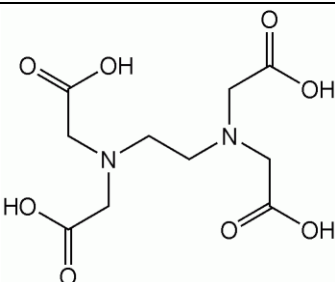
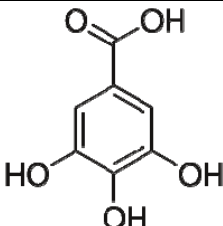
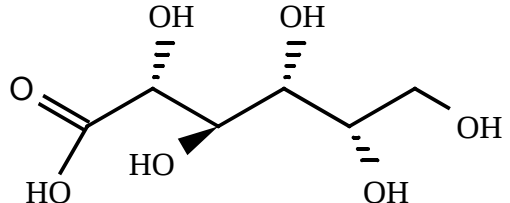
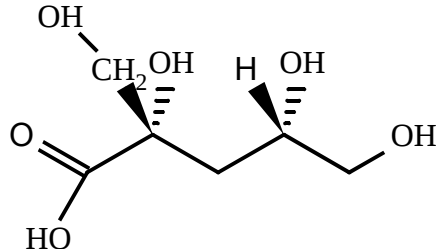
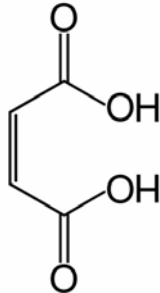
1. INTRODUCTION	9
2. RETENTION DES SUBSTANCES HUMIQUES SUR LES SURFACES MINERALES	12
2.1. REMARQUES PRELIMINAIRES	12
2.2. DONNEES EXPERIMENTALES	12
2.2.1. Analogie avec les molécules organiques simples	12
2.2.1.1. Rétention	12
2.2.1.2. Dissolution	17
2.2.2. Mécanismes de rétention de la matière organique naturelle	18
2.2.2.1. Mécanismes généraux	18
2.2.2.2. Mise en évidence d'interaction latérales	20
2.2.2.3. Influence de la température	22
2.2.3. Influence des paramètres physico-chimiques usuels	23
2.2.3.1. Influence du pH	23
2.2.3.2. Compétition avec les anions et influence de la force ionique	25
2.2.3.3. Réversibilité et/ou hystérèse	27
2.2.4. Modification des propriétés et fractionnement	27
2.2.4.1. Comportement sur les oxydes	27
2.2.4.2. Comportement sur les argiles	30
2.2.4.3. Synthèse des propriétés de fractionnement	30
2.2.5. Influence sur les propriétés de surface des minéraux : stabilité des phases colloïdales	31
2.2.6. Dissolution de surfaces minérales	32
2.2.7. Aspects cinétiques de la sorption & transport	37
2.2.8. Influence de la complexation des métaux	39
2.3. MODELISATION	39
3. INFLUENCE DES SUBSTANCES HUMIQUES SUR LA RETENTION DE METAUX A LA SURFACE DES MINERAUX	41
3.1. DONNEES GENERALES EXPERIMENTALES	41
3.1.1. Analogie avec les acides organiques simples	41
3.1.2. Données humiques	42
3.1.2.1. Données générales	42
3.1.2.2. Isothermes en laboratoire	43
3.1.2.3. Effet de la température	50
3.1.2.4. Force ionique	51
3.1.2.5. Formation de milieux colloïdaux	51
3.1.2.6. Sens d'addition	52
3.1.2.7. Études spectroscopiques	54
3.1.2.8. Compétition	55
3.1.2.9. Migration/Transport	55
3.2. MODELISATION D'UN SYSTEME METAL-SUBSTANCE HUMIQUE-SURFACE	56
3.2.1. Modélisation de type complexation de surface	57
3.2.2. Modélisation par le modèle NICA-Donnan	58
3.2.3. Modélisations « cinétiques »	58
4. CONCLUSION	60
5. REFERENCES	62

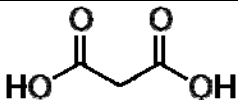
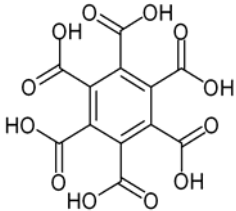
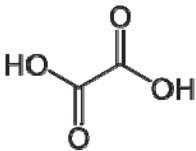
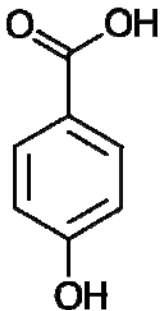
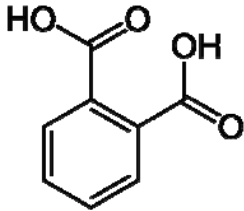
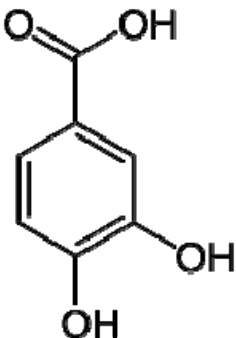
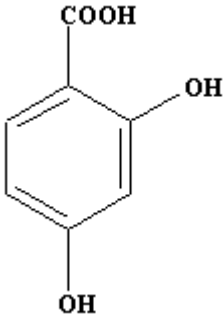
Liste des figures

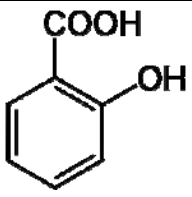
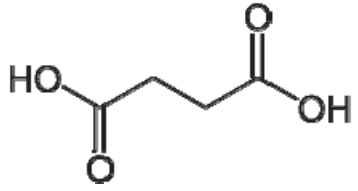
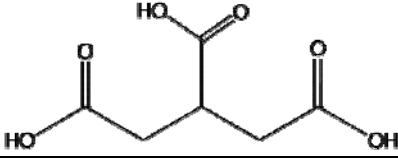
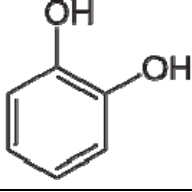
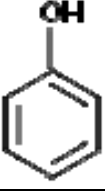
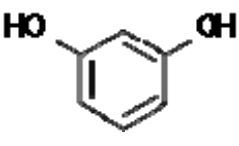
Figure 1-1 : Représentation schématique du phosphate, d'un acide fulvique et d'un acide humique sur une surface (Weng <i>et al.</i> , 2008a).	9
Figure 1-2 : Relation entre $\log (K_D \text{ L.kg}^{-1})$ et $\log (\text{COD mg.L}^{-1})$ pour le plutonium. Données numérisées d'après Nelson <i>et al.</i> (1985).	10
Figure 2-1 : Rétention d'acides aromatiques et de phénols sur l'hématite (Gu <i>et al.</i> , 1995), sur la ferrihydrite (Protocatélique, Davis & Leckie, 1978a), la goëthite (Phtalique, Ali & Dzombak, 1996a; Protocatélique, Evanko & Dzombak, 1998), et sur l'alumine- δ (Salicylique, Kraemer <i>et al.</i> , 1998), comparée en terme de nombre de moles de molécules sorbées par unité de surface.	14
Figure 2-2 : Evolution des potentiels de surface mesurés et modélisés d'un ciment CEM-I (Portland) en fonction du pH (Pointeau <i>et al.</i> , 2006a).	16
Figure 2-3 : Influence de la force ionique (NaCl) sur la rétention de l'acide phtalique sur la goëthite (1,6 g/L), numérisé d'après Ali & Dzombak (1996a).	16
Figure 2-4 : Différentes possibilités de formation de complexes de surface (McBride & Wesselink, 1988; Biber & Stumm, 1994).	19
Figure 2-5 : Comparaison de la sorption d'un acide humique et d'un acide fulvique sur l'hématite (Varadachari <i>et al.</i> , 1997; Reiller <i>et al.</i> , 2002) (a) et matière organique de Suwannee River et du Great Dismal Swamp sur la goëthite et la kaolinite à pH 4 (Meier <i>et al.</i> , 1999) (b).	20
Figure 2-6 : Image AFM de MON sorbée sur de la muscovite de Namjesnik-Dejanovic & Maurice (2000) : a. 50 mg.L^{-1} , 0,03 mol.L^{-1} CaCl_2 , pH 6, 5 μm sur un côté ; b. 100 mg.L^{-1} , 0,01 mol.L^{-1} CaCl_2 , pH 5, 1,4 μm sur un côté.	22
Figure 2-7 : Corrélation entre enthalpie et entropie de rétention de différents acides humiques sur la kaolinite (Ghabbour <i>et al.</i> , 2004).	22
Figure 2-8 : Rétention d'un acide fulvique sur TiO_2 et un ciment de Portland (CEM-I) à pH = 12,5 (Dario <i>et al.</i> , 2004), et d'extrait de matière organique sur la goëthite (Gu <i>et al.</i> , 1994) en fonction du pH.	24
Figure 2-9 : Rétention de la matière organique naturelle en fonction du pH pour différentes compositions ioniques sur l'hématite (numérisées d'après Gu <i>et al.</i> , 1994) (a), sur l'alumine- γ à pH 4 pour différentes concentrations en matière organique force ionique (NaCl) variables (numérisé d'après Schlautman & Morgan, 1994) (b), et sur la goëthite en fonction du pH (numérisé d'après Weng <i>et al.</i> , 2006a).	26
Figure 2-10 : Rétention de différentes fractions de MON issue d'un lac par l'alumine- γ (10 g.L^{-1}), $I = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl (numérisées d'après Davis & Gloor, 1981).	27
Figure 2-11 : Variation de la masse moléculaire apparente d'échantillon de MON avant (traits) et après (symboles) sorption sur la goëthite à pH 4. (a) Suwannee River (d'après la Figure 3a de Meier <i>et al.</i> , 1999), et lixiviat de sol sous futaie de chêne et de pin (d'après la Figure 3a de Chorover & Amistadi, 2001). (b) Les mêmes données exprimées en coordonnées adimensionnelles (d'après les Figure 2 et 3a de Meier <i>et al.</i> , 1999; et la Figure 3a,b de Chorover & Amistadi, 2001), comparées aux résultats obtenus sur des essences de bois comparables (feuillus, chêne, pin, sapin, Banaitis <i>et al.</i> , 2006).	29
Figure 2-12 : Rapport E_4/E_6 en solution après expériences de sorption d'AH sur kaolinite et montmorillonite (Tableau 3 de Wang & Xing, 2005).	30
Figure 2-13 : Evolution de la sorption du phénanthrène à la surface de complexes argilo-humiques en fonction du rapport argile/AH (Tableau 5 de Wang & Xing, 2005).	30
Figure 2-14 : Mobilité électrophorétique d'une suspension colloïdale d'hématite 30 mg.L^{-1} en fonction de la concentration en acide humique (issu du tableau 3 de Kretzschmar & Sticher, 1997) : pH 5,7, $[\text{CaCl}_2] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.	32
Figure 2-15 : Comparaison des cinétiques de dissolution à pH 4,2 de l'aluminium par des complexants organiques ($C_{\text{ligand}} = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$) et l'acide humique Aldrich (50 mg.L^{-1} et CEC = 5,04 $\text{mmol}_{\text{site}}.\text{g}^{-1}$, soit 0,25 $\text{mmol}_{\text{site}}.\text{L}^{-1}$) (numérisées d'après fig 1 et 5 de Chin & Mills, 1991).	33
Figure 2-16 : Estimation de la solubilité de Al_2O_3 2 g.L^{-1} (0,0128 mol.L^{-1}) dans les conditions de Ochs <i>et al.</i> (1993; 1996) en présence de 15 $\text{mg}_{\text{AH}}.\text{L}^{-1}$ d'acide humique générique (Milne <i>et al.</i> , 2001; 2003).	33
Figure 2-17 : Dissolution de 2 g.L^{-1} l'alumine- γ à pH 3 (a), pH 4 (b) et pH 4,5 (c) hors et en présence 7,5 $\text{mg}_{\text{c}}.\text{L}^{-1}$ ($\approx 15 \text{ mg}_{\text{AH}}.\text{L}^{-1}$) d'acide humique (données numérisées d'après Ochs <i>et al.</i> , 1993; 1996).	34
Figure 2-18 : Comparaison de la solubilité du fer (III) en fonction du pH en milieu NaCl 0,7 m (Liu & Millero, 1999) et dans l'eau de mer (Liu & Millero, 2002). Les solubilités des phases solides sont calculées en milieu 0,7 mol.kg^{-1} NaCl à partir des données thermodynamiques recommandées par Chivot (2004).	36

Figure 2-19 : Comparaison des solubilités du fer (III) (Chivot, 2004) en présence de $60 \mu\text{mol.C.L}^{-1}$ ($1,44 \text{ mg}_{\text{AH}}.\text{L}^{-1}$) d'acide humique générique (Milne <i>et al.</i> , 2003) pour la ferrihydrite (ligne pointillée, symboles pleins), l'hématite (ligne tiretée, symboles vides) et la goëthite (ligne pleine, symboles grisés) : représentation des solubilités inorganiques (carrés), du fer en complexation spécifique (losanges) et associé dans le compartiment de Donnan (triangles).	36
Figure 2-20 : Distance maximale de transport des colloïdes d'hématite en présence d'acide humique pour deux valeurs de flux.	38
Figure 2-21 : Courbe de diffusion pour le traceur conservatif (NO_3^-) et des colloïdes d'hématite (30 mg.L^{-1}) au travers d'une colonne de sable en fonction de la concentration en acide humique ajoutée ($0-2 \text{ mg.C.L}^{-1}$) : $v = 153 \text{ cm.h}^{-1}$, $\text{pH} \approx 5,7$, $[\text{CaCl}_2] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 2 de Kretzschmar & Sticher, 1997).	38
Figure 2-22 : Mobilité électrophorétique (●) et distance de transport maximale (□) de colloïdes recouverts d'acides humiques en fonction de la concentration en CaCl_2 (Tableau 4 de Kretzschmar & Sticher, 1997).	39
Figure 3-1 : Différences entre les facteurs d'extraction de Am (a, c) et du Pu (b, d), d'un sol du site de Rocky Flats à pH 5 (a, b) et pH 9 (c, d), dans l'eau et en présence d'acide fulvique.	42
Figure 3-2 : Sorption d'un acide humique synthétique sur la kaolinite en fonction du pH et de la concentration en uranium (VI) à $I = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ (a) (numérisé d'après Krepelova <i>et al.</i> , 2006; Krepelova, 2007), et de l'acide humique Aldrich sur l'alumine- α en fonction du pH en présence d'euporium (III), à $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ (Janot <i>et al.</i> , soumise).	43
Figure 3-3 : Influence de la concentration d'acide humique sur la rétention de Eu(III) sur (a) 50 mg.L^{-1} d'hématite (Fairhurst <i>et al.</i> , 1995a), et (b) sur 2 g.L^{-1} de montmorillonite (Fairhurst <i>et al.</i> , 1995b).	45
Figure 3-4 : Influence d'un extrait de matière organique sur la rétention d'un métal (IV) en présence d'acide humique : Th(IV) sur l'hématite (ronds vides, Murphy <i>et al.</i> , 1999; carrés vides et grisés, Reiller <i>et al.</i> , 2002) et en présence d'acide humique (triangles, Reiller <i>et al.</i> , 2002) et de matière organique marine (ronds pleins, Murphy <i>et al.</i> , 1999) (a) ; Zr sur la silice (Takahashi <i>et al.</i> , 1999) (b).	46
Figure 3-5 : Rétention de U(VI) dans le système kaolinite (4 g.L^{-1})-AH hors présence (a) et en présence (b) de P_{CO_2} (g) = $10^{-3,5} \text{ atm}$ (Krepeleva <i>et al.</i> , 2006).	47
Figure 3-6 : Évolution des coefficients de partage de l'uranium sur différentes phases minérales en présence d'acide fulvique issu d'une eau naturelle (Whiteshell, Canada, d'après le Tableau 8 de Ticknor <i>et al.</i> , 1996).	48
Figure 3-7 : Rétention du plutonium sur différentes surfaces minérales en présence d'acide fulvique issu d'une eau naturelle (Whiteshell, Canada) d'après Ticknor <i>et al.</i> (1996).	49
Figure 3-8 : Influence d'un acide fulvique sur la rétention de Eu(III) sur TiO_2 et un ciment de Portland (Dario <i>et al.</i> , 2004, 2006).	50
Figure 3-9 : Influence de la concentration en acide humique sur la sorption de Am(III) sur un basalte, pH 9,9 (Boggs & Seitz, 1984).	51
Figure 3-10 : Répartition de l'américium (a,b) et du carbone-14 (c) dans la phase colloïdale ($1 \leq \varnothing \text{ nm} \leq 450$) dans des phases d'hydroxy aluminosilicates, sans acide humiques (a), en présence de $6,5 \text{ mg/L}$ d'acide humique (b,c), d'après Kim <i>et al.</i> (2007).	52
Figure 3-11 : Influence de l'ordre d'ajout des constituants du système Th(IV)/acide humique/hématite (a) et influence du temps de contact à pH $\approx 7,3$ (Reiller <i>et al.</i> , 2005) (b).	53
Figure 3-12 : Rétention du Pu(III) sur la kaolinite en présence d'acide humique (Buda <i>et al.</i> , 2008).	54
Figure 3-13 : Courbe de percée de l'uranium et de HTO lors d'expérience de migration en colonne de sable (quartz pleistocien, Gorleben, Allemagne, Artinger <i>et al.</i> , 2002b) et comparaison avec les données de l'américium.	56
Figure 3-14 : Coefficient de sorption expérimental et calculé de Eu(III) sur la kaolinite (Samadfam <i>et al.</i> , 1998).	57
Figure 3-15 : Système de processus et de paramètres utilisés pour décrire les expériences en colonne de Warwick <i>et al.</i> (2000).	59

Formules chimiques des complexants organiques simples

Formule	Nom	IUPAC
	Acide acétique	Acide éthanoïque
	Acide ascorbique	(5R)-5-[(1S)-1,2-dihydroxyéthyl] 3,4-dihydroxyfuran-2(5H)-one
	Acide citrique	acide 3-carboxy-3- hydroxypentanedioïque
	Acide éthylène- diamine-tétra-acétique	
	Acide gallique	Acide 3,4,5- trihydroxybenzoïque
	Acide gluconique	
	Acide isosaccharinique	
	Acide maléïque	Acide (Z)-but-2-ène-1,4-dioïque

Formule	Nom	IUPAC
	Acide malonique	acide 1,3-propanedioïque
	Acide mellitique	Acide benzene-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylique
	Acide oxalique	Acide éthanedioïque
	Acide parahydroxybenzoïque	Acide 4-hydroxybenzoïque
	Acide phtalique	Acide benzene-1,2-dicarboxylique
	Acide protocatéchique	Acide 3,4-dihydroxybenzoïque
	Acide β-résorcylique	Acide 2,4-dihydroxybenzoïque

Formule	Nom	IUPAC
	Acide salicylique	Acide 2-hydroxybenzoïque
	Acide succinique	Acide butane-1,4-dioïque
	Acide tribarbalytique	Acide propane-1,2,3-tricarboxylique
	Catéchol, pyrocatéchol	Benzène-1,2-diol
	Phénol	
	Résorcinol	Benzène-1,3-diol

Principales phases minérales

Oxydes

Alumine- α	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Alumine- γ	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Anatase	TiO_2
Aragonite	CaCO_3
Bœhmite	$\gamma\text{-AlO(OH)}$
Calcite	CaCO_3
Gibbsite	Al(OH)_3
Gœthite	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnétite	Fe_3O_4
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeO(OH)}$
Quartz	SiO_2
Zircone	ZrO_2

Argiles

Illite	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Montmorillonite (Smectite)	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 : n\text{H}_2\text{O}$

1. INTRODUCTION

Lors d'un rapport précédent, nous avons présenté une synthèse des modèles de description de la complexation des radionucléides cationiques par la matière organique naturelle, particulièrement par les substances humiques (Reiller, 2010), qui en sont les extraits alcalins. Dans un milieu naturel, ces phénomènes de complexation entrent en compétition directe avec les phénomènes de rétention/sorption/incorporation des radionucléides sur/dans les phases minérales. De même que la matière organique présente une forte affinité avec les cations, elle présente aussi une affinité importante pour les surfaces minérales. Dans un système réel, il se déroule donc des phénomènes de compétition multiples entre un cation, la matière organique et les surfaces minérales. Le phénomène de rétention/sorption de la matière organique naturelle a une influence importante sur la migration des radionucléides dans l'environnement. Cette influence, en fonction des conditions de milieu, peut conduire soit à une augmentation de mobilité (diminution du facteur retard), soit à une immobilisation des radionucléides (augmentation du facteur retard).

Comme nous avons pu le voir précédemment (Reiller, 2010), la structure de la matière organique naturelle ne peut être considérée simplement comme un polymère. Il y a maintenant un faisceau de faits expérimentaux qui permet de la représenter comme des agrégats colloïdaux de dimension polymérique, mais dont la cohésion est assurée par des liaisons faibles, de type liaisons hydrogènes ou de van der Waals. La dimension fractale de ces objets se retrouve sur de grandes échelles de dimension. Il est donc tout à fait concevable que les arrangements de ces agrégats colloïdaux « arrangés en grand désordre » voient leur structure modifiée par l'approche d'une surface minérale réactive.

La composition des substances humiques en terme de fonctionnalité permet des échanges de ligand à la surface des minéraux, de par la présence de fonctions carboxyliques, phénoliques, phtaliques ou salicyliques ou de catécholates. Mais puisque les substances humiques possèdent une structure en agrégats, toutes les fonctions réactives ne peuvent subir cet échange de ligand et une part importante est en interaction faible dans l'agrégat sorbé sans « contact direct » avec la surface (Figure 1-1). On peut notamment mettre en évidence une sursaturation de la surface d'oxydes de fer par les substances humiques (Vermeer, 1996; Reiller *et al.*, 2002).

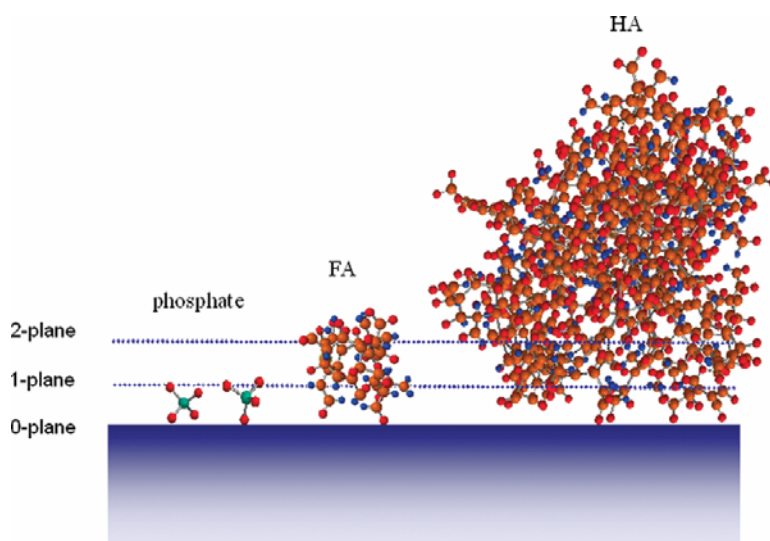


Figure 1-1 : Représentation schématique du phosphate, d'un acide fulvique et d'un acide humique sur une surface (Weng *et al.*, 2008a).

Les propriétés de rétention ou de sorption sont à l'origine aussi bien de la modification des propriétés de surface des minéraux que de celle de la matière organique naturelle. La rétention de la matière organique naturelle a de nombreuses implications (von Lützow *et al.*, 2006). Les interactions avec les surfaces minérales permettent notamment de préserver la matière organique naturelle de la minéralisation (Kaiser & Guggenberger, 2000; Kalbitz *et al.*, 2005), ou de l'action bactérienne (Chenu & Stotzky, 2002), et influe sur la croissance de minéraux (Suess, 1970, 1973). Dans un milieu où des métaux sont présents, les propriétés de complexation des métaux de la matière organique naturelle, revue dans un rapport précédent (Reiller, 2010), entrent en compétition avec les phénomènes de rétention aux interfaces, dont la richesse de modélisation est aussi importante (Gaines & Thomas, 1953; Dzombak & Morel, 1990; Hochella & White, 1990; Lyklema, 1995a, 1995b; Hiemstra & van Riemsdijk, 1996; Motellier *et al.*, 2003; Jacquier *et al.*, 2004).

En terme de variété de modèles, la situation est aussi contrastée dans le domaine de la modélisation de l'adsorption des substances humiques sur les surfaces minérales que dans le cas de la complexation des métaux ou de la rétention des métaux à la surface des minéraux ; de nombreux modèles coexistent. Les substances humiques peuvent être considérées soit comme des mélanges de ligands organiques simples et traités en complexation de surface, ou bien comme des polyélectrolytes de caractère oligomère.* Cette interaction est parfois modélisée avec succès mais se heurte souvent à l'écueil de la compétition avec un cation en solution. En effet, l'additivité des propriétés n'est souvent pas respectée, sauf dans des cas où la variation des paramètres autour des valeurs de dimensionnement du modèle n'est visiblement pas suffisante. En fait comme nous allons le voir, l'interaction avec une surface chargée et réactive chimiquement n'est pas sans influence sur les propriétés des substances humiques.

En terme de résultats bruts, la relation entre la présence de matière organique et la rétention d'un métal sur un support minéral a été établie à de nombreuses reprises. Prenons comme exemple la relation entre la rétention et la concentration en carbone organique dissous (COD) mise en évidence par Nelson *et al.* (1985) dans le cas du plutonium dans des eaux de lacs et de rivières, comparés à des expériences menées en laboratoire (Figure 1-2).

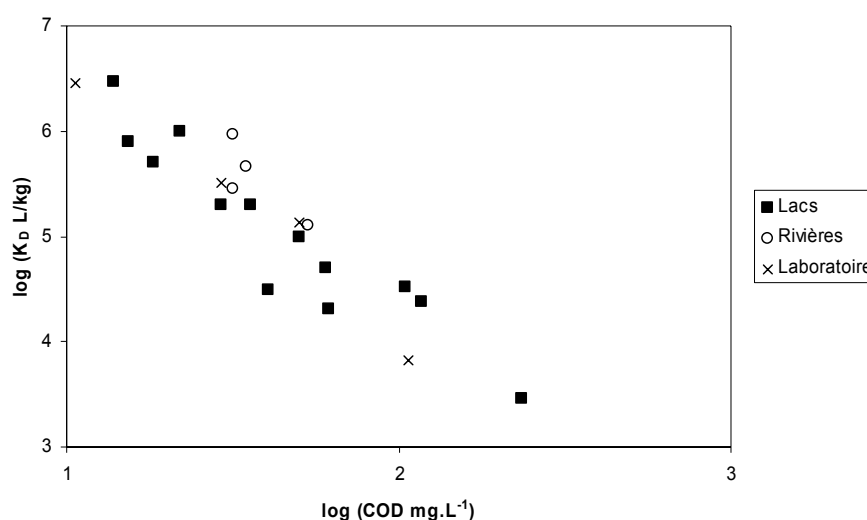


Figure 1-2 : Relation entre $\log (K_D \text{ L.kg}^{-1})$ et $\log (\text{COD mg.L}^{-1})$ pour le plutonium. Données numérisées d'après Nelson *et al.* (1985).

* Polymère de faible taux de polymérisation

La matière organique naturelle est une dénomination suffisamment large et générique pour que des incompréhensions puissent apparaître sur le sujet de ce rapport. A titre d'exemple, dans le cas d'Oklo, plus de la moitié des réacteurs nucléaires naturels présente une proportion importante de matière organique naturelle (Nagy *et al.*, 1991; Nagy *et al.*, 1993). Mais contrairement aux fractions humiques fortement fonctionnalisées, la matière organique d'Oklo est constituée de molécules issues de kéroènes et bitumes liquéfiés très condensés et graphitisés lors de la phase critique des réacteurs ($160 \leq T \text{ }^{\circ}\text{C} \leq 320$). Cette matière organique a fait office de barrière à la migration des radionucléides. Nous ne considérerons donc dans la suite de cette note comme dans le cas du rapport précédent sur les réactions de complexation (Reiller, 2010) que de la fraction potentiellement « soluble et colloïdale » de la matière organique généralement classée dans la dénomination de substances humiques.

Nous nous attacherons donc à dresser un bilan critique des mécanismes de rétention de la matière organique naturelle « fonctionnalisée » et son influence sur la migration des radionucléides. Nous nous attacherons aussi à identifier les points durs de la compréhension de ces mécanismes, des limites de connaissances actuelles et des éventuelles pistes opérationnelles, mais aussi de leurs assises fondamentales qui permettent de les justifier, ou d'en fixer les limites.

2. RETENTION DES SUBSTANCES HUMIQUES SUR LES SURFACES MINÉRALES

L'affinité de la matière organique en général pour les surfaces minérales induit non seulement des modifications de propriétés physico-chimiques des minéraux comme le potentiel de surface apparent ou la stabilité de suspension colloïdale, mais elle n'est pas sans influence sur les propriétés des matières organiques au sens large. Comme nous l'aborderons ici, et le verrons dans le chapitre suivant, les propriétés de rétention des métaux et de la matière organique naturelle sont interdépendantes.

2.1. Remarques préliminaires

Nous ne rappellerons pas ici les fondements théoriques des différents modèles de représentation de la rétention aux interfaces. Le lecteur est donc invité à se référer aux ouvrages et articles de référence dans le domaine (Gaines & Thomas, 1953; Davis *et al.*, 1978; Davis & Leckie, 1978b; Dzombak & Morel, 1990; Hochella & White, 1990; Lyklema, 1995a, 1995b; Hiemstra & van Riemsdijk, 1996).

Il n'est pas inutile de rappeler quelques points de sémantique. Dans le vocabulaire scientifique la rétention et la sorption sont parfois confondues mais aussi parfois distinctes. En effet, de nombreux travaux utilisent à dessin la dénomination anglaise de « uptake » ou de « retention » pour définir le fait que le mécanisme n'inclut pas d'incorporation dans la structure du minéral. En revanche, le terme de « sorption » est souvent utilisé pour bien dissocier le fait qu'il y ait une incorporation dans la structure. Bien que cela ne soit pas toujours clair dans les articles, nous ferons, lorsque cela sera possible, la différence entre les deux termes.

2.2. Données expérimentales

De manière générale, les particules argileuses ($\varnothing \leq 2 \mu\text{m}$), les sesquioxydes (M_2O_3) et oxyhydroxydes (MOOH) ($5 \leq \varnothing \text{ nm} \leq 100$), les hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes ($3 \leq \varnothing \text{ nm} \leq 10$) fournissent la majeure partie de la surface réactive avec laquelle la matière organique naturelle peut réagir. Les mécanismes principaux invoqués sont l'échange de ligand, les liaisons pontantes par cations multivalents, les liaisons hydrogènes et les liaisons de van der Waals.

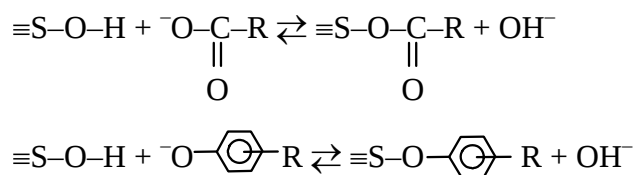
2.2.1. Analogie avec les molécules organiques simples

L'analogie entre molécules organiques et matière organique naturelle est souvent faite dans la littérature. Cette analogie n'est pas complètement justifiée, comme nous le verrons dans la suite de ce document. Néanmoins, afin de mieux comprendre les domaines d'application de l'analogie, et les raisons des écarts, nous ferons un bref rappel des propriétés de rétention des molécules organiques sensées être les plus représentatives de la matière organique naturelle et principalement des substances humiques.

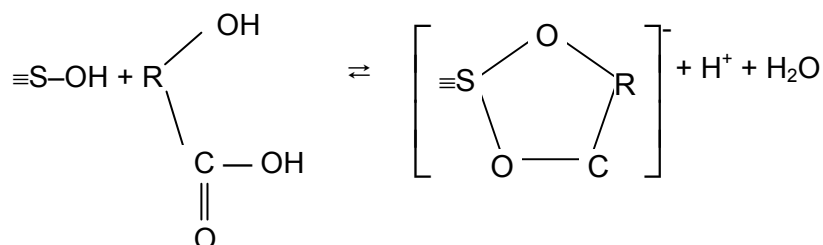
2.2.1.1. Rétention

a. Données générales

De manière générale, la rétention des molécules organiques fonctionnalisées simples est considérée comme un échange de ligands à la surface par les fonctions carboxyliques et/ou phénoliques.



La formation de complexes de sphère interne par l'intermédiaire de liaisons bidentates par l'intermédiaire de fonctions de types oxalate, phtalate, salicylate ou catécholate est aussi mis en évidence spectroscopiquement sur les oxydes de fer (Parfitt *et al.*, 1977a; Biber & Stumm, 1994; Gu *et al.*, 1995) et d'aluminium (Parfitt *et al.*, 1977b; McBride & Wesselink, 1988; Biber & Stumm, 1994). Ces complexes sont mis en évidence sur les oxydes par spectroscopie notamment dans le cas de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) ou l'alumine- γ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et la boémite ($\gamma\text{-AlOOH}$).



La denticité des complexes est fonction de la concentration en ligand (Parfitt *et al.*, 1977a) : dans le cas de l'oxalate sorbé sur la goëthite, lorsque $c_{\text{oxalate}} \leq 100 \mu\text{mol.g}_{\text{goëthite}}^{-1}$, les complexes de surface sont bidentates, alors que la formation de complexe monodentate est observée pour des plus fortes concentrations : $c_{\text{oxalate}} \leq 200 \mu\text{mol.g}_{\text{goëthite}}^{-1}$. Un mécanisme comparable intervient aussi sur la gibbsite (Parfitt *et al.*, 1977b).

La formation de complexe de sphère interne n'est pas une constante dans les molécules organiques simples puisqu'il semble que l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) forme des complexes de surface de sphère externe impliquant des liaisons hydrogènes par les fonctions carboxyliques (Ryzkowski, 2005; Norén *et al.*, 2009), mais visiblement pas d'échange de ligand.

Comme dans le cas de la rétention de tous les acides, les molécules organiques possèdent une courbe de rétention « en cloche » en fonction du $p\text{H}$ dont le maximum est au pK de l'acide (Kummert & Stumm, 1980; Schulthess & McCarthy, 1990; Gu *et al.*, 1995; Alliot *et al.*, 2005a). L'exemple des données sur l'hématite (Gu *et al.*, 1995), complétées par celles sur la ferrihydrite (Davis & Leckie, 1978a), la goëthite (Evanko & Dzombak, 1998) et sur l'alumine- δ (Kraemer *et al.*, 1998) (Figure 2-1), permettent de bien illustrer ce propos. Ceci est aussi vérifié pour les acides inorganiques tel que l'acide borique sur la zircone (ZrO_2) et la magnétite (Fe_3O_4) (Blesa *et al.*, 1984b).

Dans le cas des ligands aromatiques, par exemple sur la goëthite, le type de coordination a un caractère plutôt bidentate, soit par un carboxylate (acide phtalique et para-hydroxybenzoïque), ou par l'intervention d'un groupement phénol dans le cas des acides salicyliques (acide 2-hydroxybenzoïque) et 2,4 dihydroxybenzoïque (Yost *et al.*, 1990; Tejedor-Tejedor *et al.*, 1992)

L'acide phtalique (acide benzène-1,2-dicarboxylique), dont les pK_a sont de 2,95 et 5,41 (Martell & Smith, 1977), a un maximum de sorption pour un $p\text{H}$ inférieur à celui de l'acide para-

hydroxybenzoïque, dont le premier pK_a est de l'ordre de 4,2. Dans le cas des phénols, le catéchol (1,2-dihydroxybenzène), qui permet une complexation bidentate, possède une rétention supérieure à celle du résorcinol (1,4-dihydroxybenzène), qui ne peut former de complexe de surface bidentate. Les acides aromatiques, possédant deux fonctions phénols similaires au résorcinol (acide protocatéchique, ou acide 3,4-dihydroxybenzoïque), possèdent une zone de rétention assez large du fait de leurs fonctions acides et phénols assez éloignées (ferrihydrite, Davis & Leckie, 1978a; gœthite, Evanko & Dzombak, 1998), qui peuvent cumuler un mode bidentate pour les deux fonctions phénols : $pK_1 = 4,55$, $pK_2 = 9,26$ et $pK_3 = 12,85$ (Martell & Smith, 1977). Les valeurs de ces maxima sont à prendre néanmoins avec prudence car nombre de point de charge nulle donnée (Davis & Leckie, 1978a; Gu *et al.*, 1995) ($pH_{pcn} = 7,5$), fait penser à une carbonatation de la surface de l'échantillon minéral (Evans *et al.*, 1979; Zeltner & Anderson, 1988; Lumsdon & Evans, 1994).

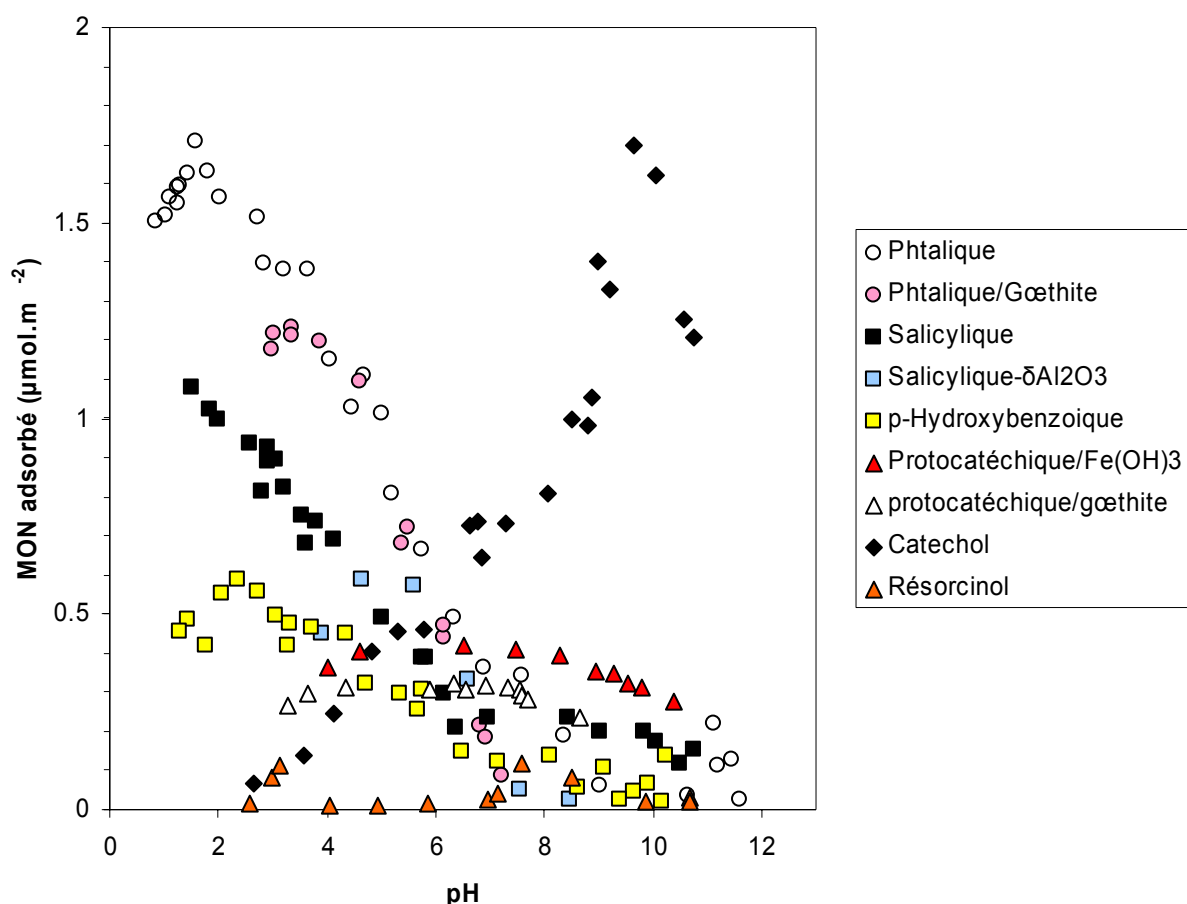


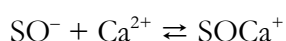
Figure 2-1 : Rétention d'acides aromatiques et de phénols sur l'hématite (Gu *et al.*, 1995), sur la ferrihydrite (Protocatéchique, Davis & Leckie, 1978a), la gœthite (Phtalique, Ali & Dzombak, 1996a; Protocatéchique, Evanko & Dzombak, 1998), et sur l'alumine-δ (Salicylique, Kraemer *et al.*, 1998), comparée en terme de nombre de moles de molécules sorbées par unité de surface.

La relation entre constante de complexation en solution et à la surface a été clairement montrée, notamment pour les cations fortement hydrolysés (Degueldre, 1993) ; elle semble aussi exister dans le cas des complexants organiques (Kummert & Stumm, 1980).

Les aciers donnent aussi des réactions d'échanges. Les différences de sorption entre acides aromatiques et aliphatiques ne sont pas marquées (Nagayasu *et al.*, 2004). Parmi les acides ne comprenant qu'un noyau aromatique, les propriétés de sorption augmentent de l'acide benzoïque à l'acide phtalique. Les autres acides di, tri et hexacarboxybenzoïques présentent des propriétés de sorption intermédiaires. Pour les acides aliphatiques, les auteurs se sont intéressés aux acides et diacides en C₄ (butanoïque, succinique, maléique). La présence de deux groupements acides permet une meilleure rétention des acides succinique et maléique en comparaison du butanoïque, mais la double liaison de l'acide maléique (acide (Z)-but-2-ène-1,4-dioïque) est moins favorable que la liaison simple de l'acide succinique (acide butane-1,4-dioïque).

Les milieux alcalins peuvent aussi être abordés ainsi que certains milieux cimentaires même si le nombre d'étude sur les substances humiques et leurs analogues est nécessairement faible en raison des réactions d'hydrolyse de la matière organique (Kumke *et al.*, 2001; Brinkmann *et al.*, 2003). La majeure partie des études s'adresse au produit de dégradation de la cellulose, et principalement à l'acide isosaccharinique (van Loon *et al.*, 1997). Néanmoins, les résultats obtenus par Dario *et al.* (2004; 2006) sur TiO₂ et un ciment de Portland (CEM-I) à pH 12,5 méritent d'être notés puisqu'ils sont comparés à l'influence d'un acide fulvique. A pH 12,5, TiO₂ est chargée négativement et il n'est pas surprenant que les rétentions de molécules organiques – acide isosaccharinique, EDTA, DTPA, NTA, acide citrique, acide gluconique, acide oxalique, acétyl acétonate – soient très faibles (inférieures à 10 %, cf. Appendice IV de Dario *et al.*, 2004). La présence de 2 mM de Ca²⁺ pour simuler une eau cimentaire permet une augmentation de la rétention des complexants organiques. Cette augmentation est plus forte pour les acides oxalique, isosaccharinique et gluconique. Comme nous le verrons par la suite, la formation de complexes ternaires métal/organique/surface ne peut être rejetée *a priori*, dans ce cas.

Si la charge de surface des oxydes métalliques est négative à pH ≥ 10, il n'en est pas de même pour les ciments comme cela a été vérifié par Pointeau *et al.* (2006a). Si les phases silicates de calcium hydratées sont majoritairement responsables de la charge de surface des ciments, la valeur du pH des eaux en équilibre implique que les sites silanols soient entièrement déprotonés (pH_{pcn} = 2). En revanche, la formation d'un complexe calcique de surface,



permet d'interpréter la variation de potentiel ζ en fonction du pH de la solution d'équilibre (Figure 2-2). D'après ces données, le potentiel de surface des ciments de Portland est positif à pH 12,5 et permet donc l'interaction avec les complexants organiques négatifs dans ce domaine de pH. L'interaction avec les ciment CEM-V (résistants aux sulfates) doit être comparables à la vue de l'évolution du leur potentiel ζ (Pointeau *et al.*, 2006a). Ces variations de potentiel ζ sont directement liées à l'état de dégradation des ciments. A pH 12,5 un ciment de Portland a subi la lixiviation quasi complète des alcalins (Na, K) et la solution d'équilibre est tamponnée par la Portlandite Ca(OH)₂. Les rétentions des molécules organiques simples et des radionucléides anioniques, suivent l'évolution du potentiel ζ des ciments (Pointeau *et al.*, 2006b; Pointeau *et al.*, 2008). En effet, la rétention des molécules organiques utilisée par Dario *et al.* (2004) est toujours supérieure à celle constatée sur TiO₂, suivant en cela l'évolution attendue du potentiel ζ du ciment CEM-I à pH 12,5.

D'un point de vue thermodynamique, la rétention d'anions sur un site calcique et la formation d'un complexe ternaire de surface sont difficilement différenciables.

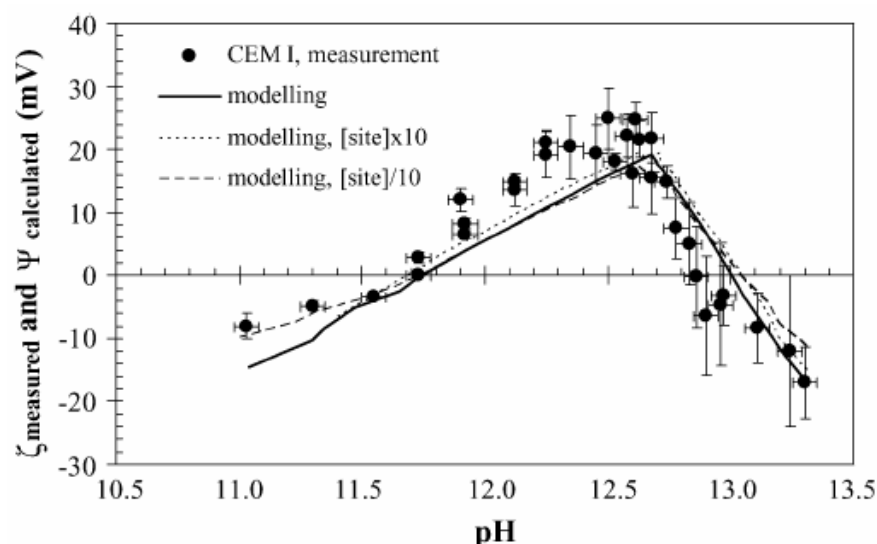


Figure 2-2 : Evolution des potentiels de surface mesurés et modélisés d'un ciment CEM-I (Portland) en fonction du pH (Pointeau *et al.*, 2006a).

En terme de propriétés de surface, il est aussi clair que les complexants organiques influent directement sur les mobilités électrophorétiques, donc sur les potentiels ζ , des phases colloïdales telles que les agrégats d'Al-13 (Molis *et al.*, 1996).

L'analogie avec la sorption des alcalino-terreux à la surface de l'hématite (Pochard *et al.*, 2002), goëthite (Rahnemaie *et al.*, 2006) et TiO_2 (Mange *et al.*, 1993) peut aussi être faite puisque les auteurs mettent en évidence une diminution du potentiel de surface au-delà du point de charge nulle en présence d'alcalino-terreux. Rahnemaie *et al.* (2006) proposent la formation de complexes de surface pour Ca et Mg dans le formalisme de CD-Music.

b. Compétition entre anions et force ionique

La dépendance à la force ionique, donc la compétition avec les autres anions, dépend de la nature de la molécule, mais de manière générale, l'augmentation de la force ionique de la solution entraîne une diminution de la rétention des acides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques (Figure 2-3, pour le cas de l'acide phtalique) (Schulthess & McCarthy, 1990; Mesuere & Fish, 1992a, 1992b; Ali & Dzombak, 1996a; Nagayasu *et al.*, 2004).

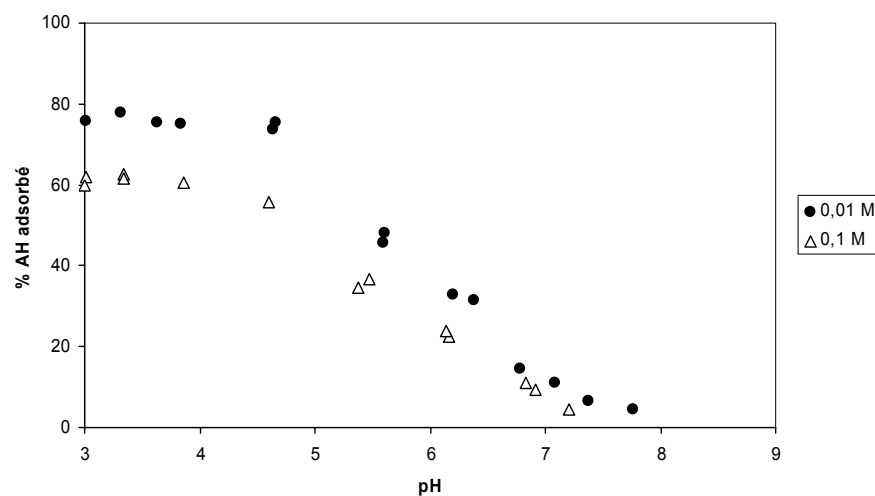


Figure 2-3 : Influence de la force ionique (NaCl) sur la rétention de l'acide phtalique sur la goëthite (1,6 g/L), numérisé d'après Ali & Dzombak (1996a).

Le cas des complexants possédant des groupements donneurs azotés peut paraître moins représentatif dans le domaine des substances humiques étant donnée la faible proportion d'azote. Néanmoins, l'influence de ces sites dans la proportion de sites « forts » peut ne pas être négligeable, bien que difficile à apprécier. Leur importance a pu être montrée indirectement en complexation par Croué *et al.* (2003). Le cas des ligands azotés est traité en particulier par Stone *et al.* (1993). Le 2,4-dinitrophénol suit la même tendance de décroissance en fonction de la concentration en sel de fond (NaCl, NaNO₃) sur TiO₂ et l'alumine- γ , mais les tendances sont moins marquées pour le 2-aminophénol ou le 4-nitro,2-aminophénol.

La compétition entre acides carboxyliques et les ions carbonates (Schulthess & McCarthy, 1990; Alliot *et al.*, 2005a), les sulfates (Ali & Dzombak, 1996a; Karlton, 1998) et surtout les phosphates (McBride & Wesselink, 1988) est assez importante. Thomas *et al.* (1989) estiment, dans le cadre d'un modèle de complexation de surface à triple couche, que l'acide salicylique est plus fortement fixé sur deux aluminas différentes que les chlorures. Néanmoins, les différences entre les valeurs des constantes sont inférieures à une unité logarithmique. De leur côté, Alliot *et al.* (2005a) proposent plusieurs « coefficients d'interactions » ($\log K^*$, valable uniquement à la force ionique de détermination) dans le cadre d'un modèle d'échange d'ions (Gaines & Thomas, 1953; Gorgeon, 1994; Bradbury & Baeyens, 2002; Motellier *et al.*, 2003; Jacquier *et al.*, 2004). Il ressort qu'effectivement les $\log K^*$ de l'acétate sont plus faibles de deux unités logarithmiques que celles des chlorures ; pour l'oxalate et les carbonates, les $\log K^*$ sont supérieurs à ceux des chlorures.

Dans le cas des sulfates, il est difficile d'établir la même comparaison puisque de nombreux auteurs (Ali & Dzombak, 1996a; Karlton, 1998) utilisent un modèle de complexation de surface à double couche diffuse qui n'exprime pas de manière explicite la compétition avec les ions monovalents de fond (Cl⁻) mais donne une valeur intrinsèque de $\log {}^{\text{int}}K$ extrapolée. La modélisation du système ternaire SO₄²⁻/oxalate/gœthite est sous-estimée par l'addition des systèmes binaires SO₄²⁻/gœthite et oxalate/gœthite (Karlton, 1998).

*De nombreuses constantes sont disponibles pour décrire la rétention des molécules organiques simples. Mais dans de nombreux cas, ces constantes sont difficilement comparables puisqu'elles sont obtenues dans le cadre de modèles différents. Dans le cas des modèles de complexation de surface, les constantes dépendent de la représentation mathématique de la double couche électrique (double couche diffuse, capacité constante ou triple couche). Pour un même jeu de données expérimentales, les constantes obtenues, ainsi que les concentrations de sites, ne sont pas les mêmes (Mesuere & Fish, 1992b). Dans le cadre des modèles d'échanges d'ions, intrinsèquement macroscopiques, la phase minérale est considérée comme une phase électriquement neutre. Les modèles d'échanges d'ions expriment explicitement la compétition avec les ions de fond monochargés, alors que celle-ci est souvent « caché » dans les extrapolations de constantes intrinsèques des modèles de complexation de surface à double couche diffuse. Le modèle à triple couche semblerait de ce point de vue plus rigoureux (Davis *et al.*, 1978). Les comparaisons entre modèles et constantes sont difficiles à faire.*

2.2.1.2. Dissolution

On peut aussi attendre une dissolution des phases minérales par mise en solution de complexes organiques (Zhang *et al.*, 1985; Torres *et al.*, 1989; Bondietti *et al.*, 1993; Liang *et al.*, 2000; Norén *et al.*, 2009), avec intervention de phénomènes redox, par exemple dans le cas de phases de fer (Torres *et al.*, 1990; Liang *et al.*, 2000).

Les silicates sont assez peu sensibles à la présence de complexants organiques. L'influence des ligands tels que les acides citrique, oxalique, ou salicylique ont été rapportés à $pH \approx 3$ (Bennett *et al.*, 1988; Bennett, 1991), mais restent des complexes faibles (Öhman *et al.*, 1991). En revanche, aucun

complexe n'a été mis en évidence dans le cas des acides acétique (acide éthanoïque), lactique (acide 2-hydroxypropanoïque), malonique (acide 1,3-propanedioïque) et succinique (acide butane-1,4-dioïque). Pour des valeurs de pH de 7, seul l'acide citrique semble former des complexes. En revanche, l'augmentation de la solubilité de SiO_2 en présence de catéchol et ses dérivés (Barnum, 1970, 1972; Öhman *et al.*, 1991; Bai *et al.*, 2008) ont amené la proposition d'un complexe SiL_3^{2-} avec le (pyro)catéchol à partir de pH 7,5 (Öhman *et al.*, 1991).

Dans le cas de métaux sensibles au redox, et lorsque les complexants sont de bons donneurs d'électrons, la dissolution réductive peut intervenir. C'est notamment le cas de $Cr(OH)_3(s)$ en présence d'oxalate (García Rodenas *et al.*, 1997). La stabilisation de phases minérales du fer sensibles au redox est aussi possible par l'intermédiaire de complexant tel que l'acide citrique. La formation de lépidocrocite (γ - $FeOOH$) peut se faire au dépend de la goëthite (α - $FeOOH$) et de la maghémite (γ - Fe_2O_3) (Krishnamurti & Huang, 1991, 1993). Dans le cas de l'EDTA par exemple, la réadsorption de complexe $FeEDTA^-$ semble intervenir après la phase de dissolution (Norén *et al.*, 2009). C'est aussi le cas pour la solubilité de la magnétite (Fe_3O_4) (Blesa *et al.*, 1984a).

En plus de la rétention et des réactions de dissolution, une inhibition de croissance de surfaces minérales peut intervenir. Les molécules les plus efficaces pour l'inhibition de la croissance de l'aragonite ($CaCO_3$) sont les acides aromatiques tels que l'acide phtalique, gallique ou mellitique (Berner *et al.*, 1978) puis les acides aliphatiques polycarboxyliques ; tartrique (acide 2,3-dihydroxybutanedioïque), citrique, tricarbalique (acide propane-1,2,3-tricarboxylique).

D'un point de vue cinétique, il semble que l'oxalate donne les réactions de dissolution de l'aluminium dans la kaolinite les plus rapides par rapport aux acides malonique, salicylique et phtalique à pH 4,65 (Chin & Mills, 1991). Pour le silicium, l'acide malonique donne les réactions les plus rapides. La dissolution n'est donc pas congruente. Même s'il existe des similitudes de comportement de rétention de la matière organique entre la kaolinite et les oxydes (Meier *et al.*, 1999), la non congruence entre la dissolution de Al et Si ne permet pas de penser que cette ordre pourrait être le même dans le cas des oxydes.

Comme nous le verrons par la suite, certaines des propriétés de sorption des molécules organiques fonctionnalisées « simples » seront directement applicables à la matière organique naturelle, et notamment aux substances humiques. Néanmoins, nous verrons aussi que la transposition par analogie simple ne peut pas toujours être faite.

2.2.2. Mécanismes de rétention de la matière organique naturelle

2.2.2.1. Mécanismes généraux

La nature hétérogène de la matière organique naturelle en général, et des substances humiques en particulier, a amené à prendre en compte de nombreux facteurs pour décrire la rétention sur les phases minérales. Les mécanismes les plus couramment proposés sont :

- échange d'ions par interaction électrostatique ;
- échange de ligands – donneurs de surface ;
- interaction hydrophobe ;
- minimisation de l'entropie ;
- liaison hydrogène ;
- pont par l'intermédiaire d'un cation multivalent sorbé.

Parmi ces propositions, l'échange de ligand présente l'avantage de pouvoir être observé expérimentalement, notamment par le déplacement et l'intensification de bandes d'absorptions infrarouge des fonctions carboxylates* et des doubles liaisons† après rétention, par exemple sur la goëthite ou l'hématite (Parfitt *et al.*, 1977c; Gu *et al.*, 1994).

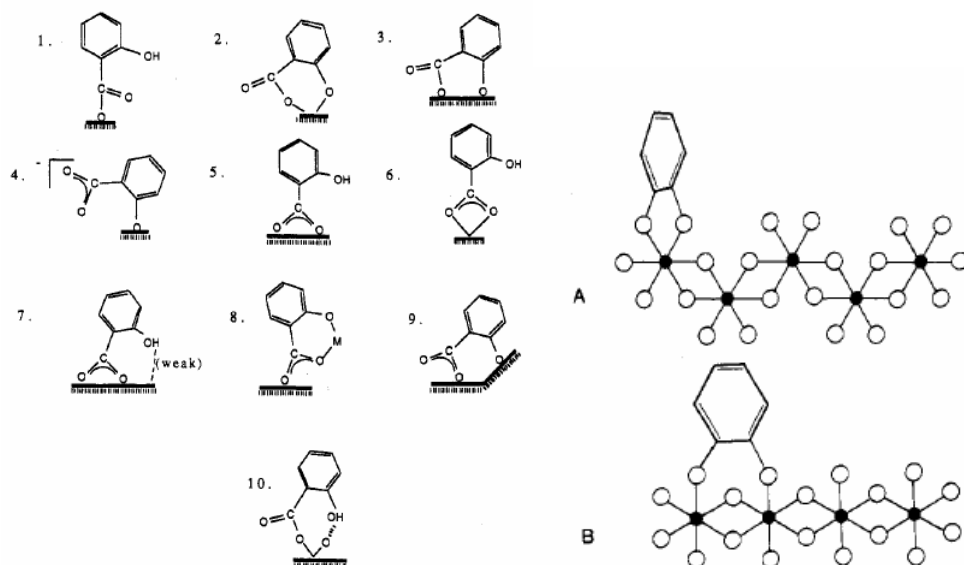


Figure 2-4 : Différentes possibilités de formation de complexes de surface (McBride & Wesselink, 1988; Biber & Stumm, 1994).

On peut mener une comparaison de la rétention d'acides fulviques et d'acides humiques sur des oxydes ou la kaolinite. Les acides humiques semblent plus fortement retenus que les acides fulviques sur toutes les phases. En revanche, la méthode de dosage de la matière organique restant en solution n'est pas toujours la même. Si de nombreux auteurs mesurent leurs concentrations en carbone par carbone organique total (TOC) (Murphy *et al.*, 1990; Schlautman & Morgan, 1994), d'autres auteurs utilisent l'UV-Visible (Varadachari *et al.*, 1997; Reiller *et al.*, 2002; Weng *et al.*, 2005) qui induit une surestimation de la rétention (Gu *et al.*, 1996; Claret *et al.*, 2008). Certains résultats sont concordants (Varadachari *et al.*, 1997; Reiller *et al.*, 2002) (Figure 2-5a) malgré des différences de surface spécifique : $46,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Varadachari *et al.*, 1997) et $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Cromières *et al.*, 2002; Reiller *et al.*, 2002). Meier *et al.* (1999) obtiennent aussi des résultats concordants sur deux extraits différents de matière organique sur la goëthite et la kaolinite (Figure 2-5b). En revanche, alors que Varadachari *et al.* (1997) observent une moindre rétention sur la goëthite comparée à l'hématite, Reiller *et al.* (2002) observent l'effet inverse. Les propriétés de surface des deux échantillons ne sont pas entièrement disponibles il est donc difficile de faire une comparaison directe.

* de 1640 à 1600 cm^{-1}

† de $1285/1270$ à 1265 cm^{-1}

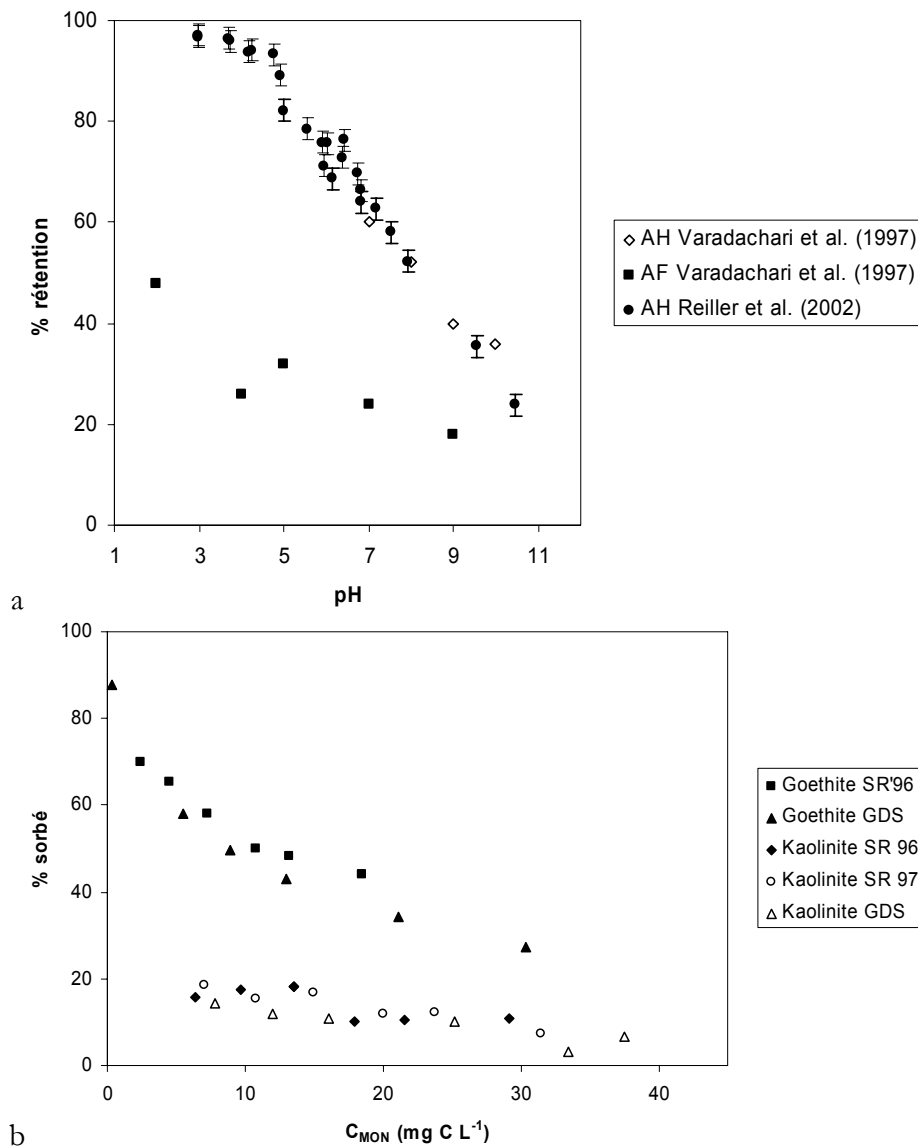


Figure 2-5 : Comparaison de la sorption d'un acide humique et d'un acide fulvique sur l'hématite (Varadachari *et al.*, 1997; Reiller *et al.*, 2002) (a) et matière organique de Suwannee River et du Great Dismal Swamp sur la goéthite et la kaolinite à pH 4 (Meier *et al.*, 1999) (b).

2.2.2.2. Mise en évidence d'interaction latérales

Ochs *et al.* (1994) se sont intéressés à la sorption des acides humiques commerciaux Aldrich (anciennement EGA) sur une électrode à goutte de mercure et sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Comme dans le cas des travaux de Gu *et al.* (1995), il est à remarquer que la surface minérale utilisée n'est pas décarbonatée puisque le pH de point de charge nulle déterminé par titrage est de 7,4 pour une valeur attendue supérieure à 9 après décarbonatation de la surface (Lyklema, 1995b). L'échange observé est donc un mélange de sorption et de compétition avec les carbonates à la surface.

Ochs *et al.* (1994) utilisent l'équation de Frumkin-Fowler-Guggenheim qui prend en compte l'influence de la concentration en adsorbat c , le degré de couverture de la surface θ , c'est-à-dire le taux de sites non occupés et l'interaction latérale entre molécules adsorbées, que ce soit de l'association ou de la répulsion.

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} \quad (2-1)$$

où B est la constante d'adsorption et a est le coefficient d'interaction latérale. Lorsque a est positif il y a attraction. Une valeur nulle de a correspond à une isotherme de Langmuir.

Les auteurs estiment que l'adsorption des acides humiques Aldrich sur l'électrode à goutte de mercure s'effectue d'une manière comparable à celle de composés amphiphiles tels que les surfactifs, notamment les molécules à longue chaîne carbonée relativement insoluble dans l'eau ($C_{17}H_{35}COOH$). Le phénomène le plus important serait donc dans ce cas l'expulsion hydrophobe (Tanford, 1980). Les parties hydrophobes seraient sorbées sur l'électrode et les parties hydrophobes s'étendraient dans la solution. L'estimation repose sur le calcul du ΔG_{ads}^{app} d'après les valeurs de B , enthalpie libre apparente d'adsorption, en considérant que la masse moléculaire moyenne des acides humiques est de 3500 Da. La sorption est décrite pas une isotherme de Langmuir puisque la valeur de a est égale à 0.

Dans le cas de $\gamma-Al_2O_3$, les valeurs plus faibles de B et donc de ΔG_{ads}^{app} semblent plutôt indiquer une analogie de comportement avec les acides gras en C_{12} et les acides (hydroxy)carboxyliques simples (Kummert & Stumm, 1980). Les valeurs de a sont positives traduisant une attraction. Dans ce cas, une partie des fonctions hydrophiles participeraient au phénomène de sorption alors que le reste des molécules serait en interaction hydrophobe. Ochs *et al.* (1994) estiment donc que seul une faible part des groupements fonctionnels des acides humiques est effectivement impliquée dans la sorption sur les surfaces.

Il nous faut encore rappeler que la surface de $\gamma-Al_2O_3$ utilisée par Ochs *et al.* (1994) n'est pas décarbonatée et doit comporter non pas directement des sites $\equiv AlOH$ mais potentiellement des sites $\equiv AlOOH$ (Feldkamp *et al.*, 1981; Villalobos & Leckie, 2000; Alliot *et al.*, 2005a).

Le mécanisme mis en évidence par Ochs *et al.* (1994) peut permettre de comprendre de manière qualitative la sorption de la matière organique naturelle sur les surfaces minérales. En effet, d'autres auteurs ont constaté une sursaturation des sites de surface du minéral par les sites des acides humiques (Vermeer, 1996; Reiller *et al.*, 2002). Ce phénomène peut être lié à la structure en agrégats colloïdaux des acides humiques. En effet, on peut le voir en microscopie de force atomique (Maurice & Namjesnik-Dejanovic, 1999; Namjesnik-Dejanovic & Maurice, 2000), la matière organique naturelle est sorbée sous forme d'agrégats dont la forme dépend du rapport de concentrations avec les phases minérales (Figure 2-6). Ces agrégats, qui sont directement hérités des agrégats colloïdaux en solutions et ne peuvent être fixés à la surface par toutes les fonctions carboxyliques et phénoliques qu'ils contiennent (voir aussi Figure 1-1, page 9). La rétention peut donc être vue comme un phénomène de rétention chimique de certaines fonctions sur les sites de surfaces des minéraux avec concomitamment une adsorption physique des molécules constitutives des agrégats humiques.

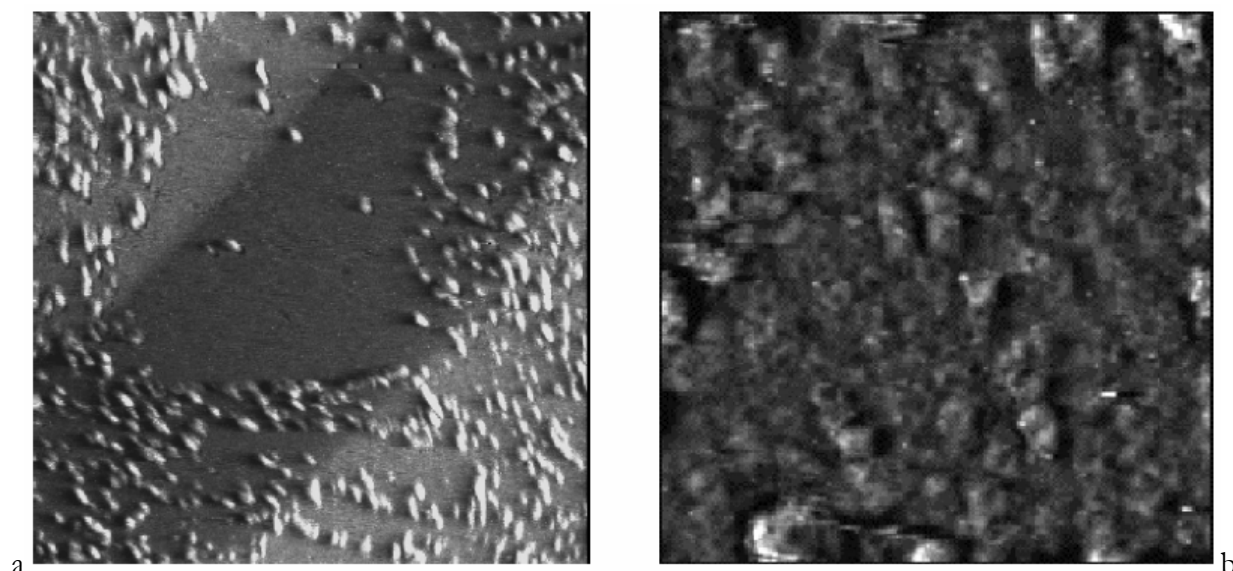


Figure 2-6 : Image AFM de MON sorbée sur de la muscovite de Namjesnik-Dejanovic & Maurice (2000) : a. 50 mg.L⁻¹, 0,03 mol.L⁻¹ CaCl₂, pH 6, 5 µm sur un côté ; b. 100 mg.L⁻¹, 0,01 mol.L⁻¹ CaCl₂, pH 5, 1,4 µm sur un côté.

2.2.2.3. Influence de la température

Puisque la sorption des substances humiques sur les surfaces peut être vue comme la sorption d'entités organisées, la grandeur thermodynamique la plus influente doit être l'entropie. Ceci est montré par Ghabbour *et al.* (2004) sur plusieurs acides humiques, mais il semble qu'il existe des particularités. Notamment si certains extraits ont une évolution linéaire des paramètres de sorption entre 5 et 35°C (évolution d'organisation), d'autres extraits présentent une rupture de pente (changement d'organisation). Cette rupture de pente intervient souvent pour des températures les plus basses et sur deux ou trois points ($5 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 15$). Il est donc difficile d'avoir un avis tranché sur ces données. Les auteurs identifient plusieurs modes de sorption en fonction de la concentration en acide humique. Les résultats sont reportés sur la Figure 2-7, où certaines incertitudes (95%) sont recalculées à partir des données originelles.

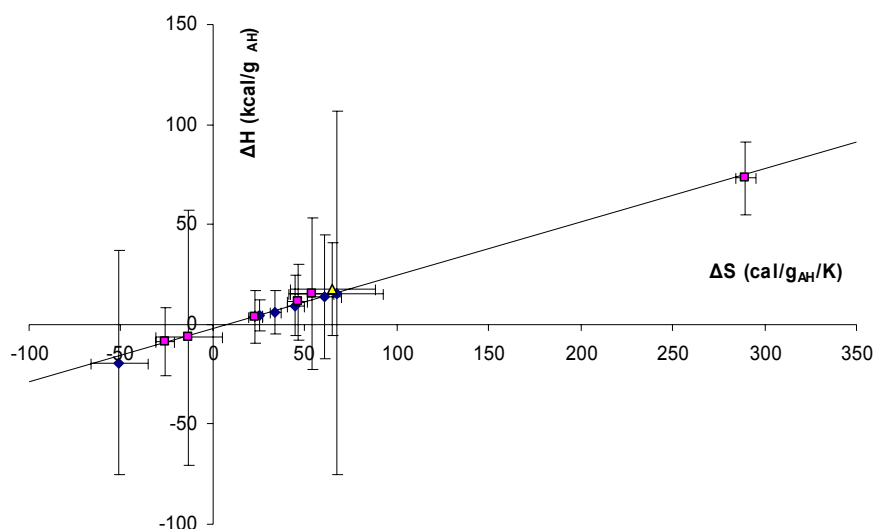


Figure 2-7 : Corrélation entre enthalpie et entropie de rétention de différents acides humiques sur la kaolinite (Ghabbour *et al.*, 2004).

2.2.3. Influence des paramètres physico-chimiques usuels

2.2.3.1. Influence du pH

De manière générale, la rétention des substances humiques sur les surfaces minérales est inversement proportionnelle au pH, comme c'est le cas pour des homologues de type acides benzoïques (cf. Figure 2-1, page 14). Ce comportement est commun envers tous les oxydes et oxyhydroxydes métalliques :

- Goëthite (Tipping, 1981a; Tipping, 1981b; Tipping & Cooke, 1982; Gu *et al.*, 1994; Fairhurst & Warwick, 1998) ;
- Hématite (Tipping, 1981b; Fairhurst *et al.*, 1995a; Vermeer *et al.*, 1998; Christl & Kretzschmar, 2001; Reiller *et al.*, 2002) ;
- γ -AlO(OH) (Fairhurst & Warwick, 1998) ;
- Alumine- α,δ,γ (Davis, 1982; Ochs *et al.*, 1994; Schlautman & Morgan, 1994; Fairhurst *et al.*, 1995a; Fairhurst & Warwick, 1998; Claret *et al.*, 2008; Tan *et al.*, 2008; Yoshida & Suzuki, 2008) ;
- Silice (Davis, 1982; Fairhurst *et al.*, 1995a; Labonne-Wall *et al.*, 1997; Takahashi *et al.*, 1999) ;
- TiO₂ (Davis, 1982; Dario *et al.*, 2004, 2006; Tan *et al.*, 2009) ;
- Mn₃O₄ (Tipping & Heaton, 1983)

Le même phénomène est aussi observé dans le cas :

- des argiles (Davis, 1982; Schulthess & Huang, 1991; Takahashi *et al.*, 1995; Kretzschmar *et al.*, 1997; Samadfam *et al.*, 1998; 1998; Jelinek *et al.*, 1999; Petrovic *et al.*, 1999; 1999; Yoshida & Suzuki, 2008) ;
- des composants du sol (Zachara *et al.*, 1994; Sakamoto *et al.*, 1995)

La rétention des substances humiques sur les minéraux dépend directement de la valeur du point de charge nulle et des pK_a des acides. Pour les oxydes de $pH_{pcn} > 7$, tels que les oxydes de fer et d'aluminium, la rétention est importante. En revanche, la rétention des substances humiques sur la silice ou sur la birnessite (δ -MnO₂) ($pH_{pcn} = 2$) est proportionnellement plus faible (Buleva & Petkanchin, 1999; Chorover & Amistadi, 2001). A titre d'exemple, les substances humiques ne sont pas retenues sur la silice lorsque le pH de la solution dépasse 6,5-7 (Davis, 1982; Schulthess & Huang, 1991; Labonne-Wall *et al.*, 1997; Meyer & Bloom, 1997; Takahashi *et al.*, 1999; Reiller *et al.*, 2003). Les résultats de Schulthess & Huang (1991) sur une zéolite (Modernite ; NaAlSi₃O₁₂·3H₂O) sont comparables à SiO₂.

Pour les argiles non stratifiées, notamment dans le cas de la kaolinite, la décroissance en pH est similaire à celle des oxydes de fer et d'aluminium (Kretzschmar *et al.*, 1997), ce qui laisse à penser une implication forte des sites aluminols. Certains auteurs estiment d'ailleurs que la sorption des substances humiques sur les argiles en milieu naturel a lieu plus sur les sites aluminols que sur les sites silanols (Schulthess & Huang, 1991; Meier *et al.*, 1999).

La variation de la rétention d'un acide fulvique en fonction du pH peut être observée jusque dans les milieux cimentaires. Dans le cas des oxydes métalliques, les résultats de Dario *et al.* (2004; 2006) sur TiO₂ à pH 12,5 (Figure 2-8) sont comparables à ceux obtenus pour le système organique simple/goëthite (Gu *et al.*, 1995) (Figure 2-1), et pour les systèmes extraits de matière organique/goëthite qui seront présentées plus tard dans le cadre de la compétition avec les anions (Gu

et al., 1994; Karlun, 1998). Comme nous l'avons noté plus haut (cf. § 2.2.1.1.a), le cas particulier des phases cimentaires a été abordé par Dario *et al.* (2004; 2006) dans le cas d'un ciment de Portland (CEM-I). La charge de surface de TiO_2 est négative à $\text{pH} \geq 10$, et il n'en est pas de même pour les ciments (Pointeau *et al.*, 2006a). La formation d'un complexe calcique de surface, permet d'interpréter la variation de potentiel ζ en fonction du pH de la solution d'équilibre (cf. Figure 2-2, page 16). D'après ces données, le potentiel de surface des ciments de Portland est positif à pH 12,5 et permet donc l'interaction avec les acides fulviques négatifs dans ce domaine de pH . L'interaction avec les ciment CEM-V (résistants aux sulfates) doit être comparable si l'on compare l'évolution de leur potentiel ζ (Pointeau *et al.*, 2006a). Rappelons qu'à pH 12,5 un ciment de Portland a subi la lixiviation quasi complète des alcalins (Na, K) et que la solution d'équilibre est tamponnée par la Portlandite – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ –. Par analogie avec les molécules organiques simples et les radionucléides anioniques, on peut attendre une évolution de la rétention des substances humiques en fonction de la dégradation des ciments (Pointeau *et al.*, 2006b; Pointeau *et al.*, 2008).

Dario *et al.* (2004; 2006) utilisent aussi une concentration en Ca^{2+} de 2 mM en présence de TiO_2 pour simuler une eau cimentaire. Cette concentration paraît faible au regard des valeurs déterminées par Pointeau *et al.* (2006a).^{*} Néanmoins, cette concentration en Ca^{2+} induit une diminution de la concentration en AF dans les surnageants. Il n'est pas possible de statuer sur l'influence de Ca^{2+} , car la formation de complexe calcique de surface n'est pas à exclure. La floculation des acides fulviques en présence de Ca^{2+} peut aussi expliquer la diminution de c_{AF} dans le surnageant.

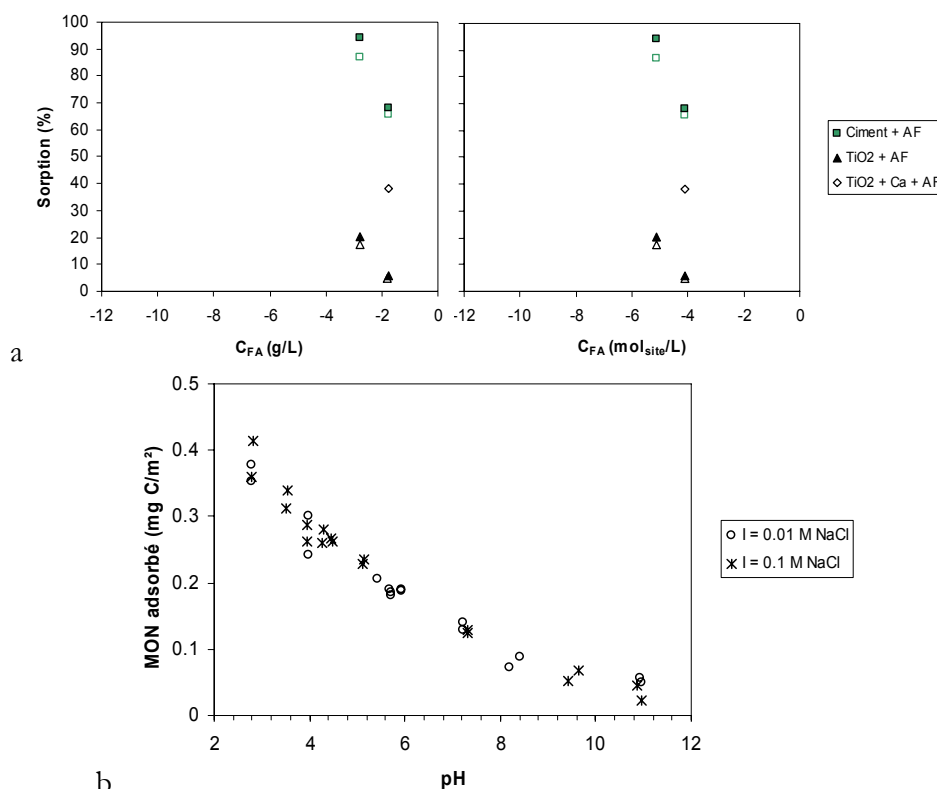


Figure 2-8 : Rétention d'un acide fulvique sur TiO_2 et un ciment de Portland (CEM-I) à $\text{pH} = 12,5$ (Dario *et al.*, 2004), et d'extrait de matière organique sur la goëthite (Gu *et al.*, 1994) en fonction du pH .

^{*} $c_{\text{Ca}} \approx 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 12,5$ pour un ciment CEM-I

2.2.3.2. Compétition avec les anions et influence de la force ionique

Les phénomènes de rétention des molécules organiques sont sensibles à la compétition vis-à-vis de certains anions tels que les phosphates (Nilsson *et al.*, 1996). C'est aussi le cas des substances humiques (Gerke, 1992). Cette compétition s'exprime moins fortement vis-à-vis des anions monochargés tels que les chlorures, et on relève des résultats contradictoires :

- Davis (1982) sur l'alumine- γ , pour un extrait d'un sédiment lacustre obtenu selon une procédure ressemblant à celle d'extraction des acides humiques, ne montre pas de différence pour $c_{\text{NaCl}} = 2$ et 10 mmol.L^{-1} , et une diminution pour $c_{\text{NaCl}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; notons que la procédure de mesure de la concentration en carbone est assez compliquée et implique une opération de filtration et de calcination ; elle peut ne pas être comparable avec d'autres études ;
- Gu *et al.* (1994) ne montrent pas d'effet pour $c_{\text{NaCl}} = 0,01$ et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour un échantillon de matière organique non traitée sur l'hématite (Figure 2-9a) ;
- Schlautman & Morgan (1994), sur l'alumine- γ , montrent une faible diminution à $\text{pH } 4$ pour $1 \leq I (\text{mmol.L}^{-1}) \leq 100$, pour des rapports de concentrations de moins de $0,2 \text{ g}_{\text{AF}} \cdot \text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}^{-1}$ pour les acides fulviques de Suwannee River. Filius *et al.* (2000; 2003) n'observent pas non plus d'effet notable dans le cas d'acides fulviques de la goëthite. Dans ce cas, le mécanisme semble plus proche de celui des acides carboxyliques « simples » montré par Schulthess & McCarthy (1990) ou Ali & Dzombak (1996a), sans pour autant pouvoir y être complètement assimilés ;
- dans le cas des acides humiques une augmentation en fonction de la force ionique est constatée pour l'alumine- α (Figure 2-9b), l'hématite (Murphy *et al.*, 1994; Schlautman & Morgan, 1994) et la goëthite (Weng *et al.*, 2006a).
- dans le cas des argiles, certains auteurs montrent apparemment la même réactivité que les oxydes pour les argiles (Murphy *et al.*, 1994; Kretzschmar *et al.*, 1997; Yuan *et al.*, 2000; Feng *et al.*, 2005; Krepelova *et al.*, 2006), alors que Liu & Gonzalez (1999) montrent une diminution de la sorption de l'acide humique Aldrich lorsque la force ionique croît.

Il est difficile de comparer les expériences de Gu *et al.* (1994) avec les autres (Murphy *et al.*, 1994; Schlautman & Morgan, 1994; Kretzschmar *et al.*, 1997; Yuan *et al.*, 2000), car non seulement la différence d'interprétation peut éventuellement venir du mode de représentation des données, mais encore la concentration totale en matière organique dans les expériences de Gu *et al.* (1994) n'est pas donnée directement, et la concentration en phases solides n'est pas donnée directement par Murphy *et al.* (1994). Il est tout à fait possible que la concentration en matière organique de Gu *et al.* (1994) soit suffisamment importante pour qu'aucune influence de la force ionique ne puisse être notée, c'est-à-dire pour des rapports de concentration supérieurs à $0,1 \text{ g}_{\text{AH}} \cdot \text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}^{-1}$ (voir Figure 2-9b). Kretzschmar *et al.* (1997) utilisent un rapport de $0,02 \text{ g}_C \cdot \text{g}_{\text{Kaol}}^{-1}$, qui est bien inférieur à la valeur limite de Schlautman & Morgan (1994). Yuan *et al.* (2000) observent aussi d'assez faibles différences en milieu NaCl pour les plus fortes concentrations en acide humique ($0,18\text{-}0,24 \text{ g}_C \cdot \text{g}_{\text{argile}}^{-1}$). Rappelons ici que la kaolinite partage de nombreuses analogies de comportement vis-à-vis de la matière organique avec les oxydes (Meier *et al.*, 1999).

Il est plus délicat de statuer sur le cas des argiles stratifiées, puisque Feng *et al.* (2005) et Liu & Gonzalez (1999) montrent des tendances opposées.

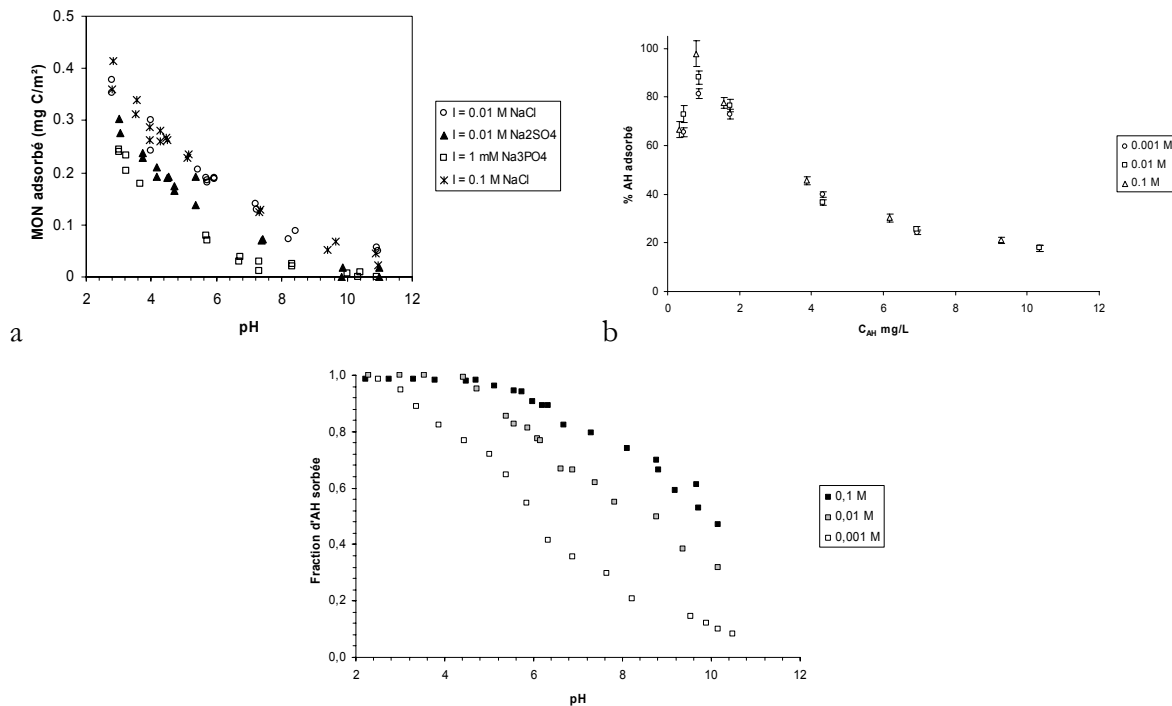


Figure 2-9 : Rétention de la matière organique naturelle en fonction du *pH* pour différentes compositions ioniques sur l'hématite (numérisées d'après Gu *et al.*, 1994) (a), sur l'alumine- γ à *pH* 4 pour différentes concentrations en matière organique force ionique (NaCl) variables (numérisé d'après Schlautman & Morgan, 1994) (b), et sur la goëthite en fonction du *pH* (numérisé d'après Weng *et al.*, 2006a).

*Ceci tendrait à suggérer une influence de phénomènes d'agrégation et de formations ou de renforcements de liaisons faibles dans le cas des acides humiques sur les oxydes, comme pour l'adsorption des tensioactifs (Fuerstenau & Wakamatsu, 1975), qui seraient moins accentués pour les acides fulviques qui seraient plus comparables à des « molécules individuelles ». Cette interprétation est en accord avec les propositions de mécanismes de rétention par échange de ligand avec interactions latérales de Ochs *et al.* (1994) pour les acides humiques. Le cas des argiles stratifiées est plus difficile à comprendre.*

La présence de sulfates, de silicates ou de phosphates réduit de façon plus significative la rétention de fractions humiques (Tipping, 1981b; Karlun, 1998) et des matières organiques naturelles (Gu *et al.*, 1994) (cf. Figure 2-9). Kastelan-Macan & Petrovic (1995; 1996) ont aussi observé ce phénomène pour les phosphates dans le cas des milieux marins, ainsi que Courchesne *et al.* (1995; 1999) et Gobran *et al.* (1998) pour les sulfates dans les sols. Des interactions avec les borates en électrophorèse capillaire ont aussi été mises en évidence (Schmitt-Kopplin *et al.*, 1998).

A la vue des dernières publications, il semble clair que les modes de fixation de différentes fractions de la matière organique naturelle répondent à des modes d'interactions différents.

- Pour les fractions les plus légères, ou celles formant les agrégats colloïdaux les moins « hydrophobes », ou ne participant pas à la formation d'agrégats, comme les acides fulviques par exemple, la compétition avec les anions est « classique » et doit suivre la loi d'action des masses ;

- Pour les fractions les plus hydrophobes, ou participant à la formation d'agrégats colloïdaux, les propriétés physico-chimiques des agrégats vont contrôler pour partie la fixation sur les surfaces minérales.

De point de vue de la migration de la matière organique, et des polluants qui lui seront associées, cela suppose un lien très étroit entre migration du polluant et réponse de la matière organique aux modifications du milieu.

2.2.3.3. Réversibilité et/ou hystérèse

De manière générale, si la sorption de la matière organique est rapide, la désorption quantitative est très lente sans changement de conditions physico-chimiques, que ce soit sur des oxydes (Gu *et al.*, 1994; Kaiser & Zech, 1999) ou des sols (Qualls & Haines, 1991). Cette hystérèse n'est pas fortement contrariée par l'augmentation de concentration en contre-ions monochargés (NaCl, voir Kaiser & Zech, 1999). En revanche, la présence de phosphate réduit significativement cette hystérèse (Kaiser & Zech, 1999), ce qui confirme la forte compétition avec les acides humiques. Conformément à la définition opérationnelle des substances humiques, une augmentation du pH entraîne la désorption de la matière organique dès que la charge de surface du minéral devient négative ($pH \geq pH_{pcn}$) (Kaiser & Zech, 1999).

2.2.4. Modification des propriétés et fractionnement

2.2.4.1. Comportement sur les oxydes

Nous avons vu que la matière organique naturelle est composée d'agrégats colloïdaux de molécules polaires. Les fonctions ionisables en fonction du pH (acides carboxyliques, phénoliques...) interagissent avec les sites des surfaces minérales en fonction de leur réactivité propre créant ainsi des phénomènes de fractionnement entre les constituants des agrégats. Ceci a été clairement mis en évidence par Davis & Gloor (1981). Ces auteurs ont étudié la sorption de matière organique issue d'un lac sans en extraire les fractions humiques mais en effectuant une séparation en fonction de la taille par chromatographie d'exclusion sur gel, avec toutes les réserves dues aux problèmes d'étalonnage de cette technique pour la détermination de taille d'agrégats non cohésifs. Néanmoins, la rétention des différentes fractions sur l'alumine- γ en fonction du pH montre des différences notables (Figure 2-10). Les fractions les plus « légères » sont les moins retenues sur la surface.

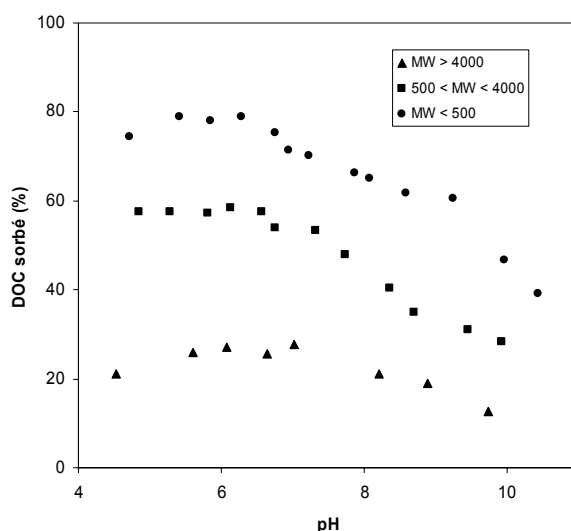


Figure 2-10 : Rétention de différentes fractions de MON issue d'un lac par l'alumine- γ (10 g L^{-1}), $I = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ (numérisées d'après Davis & Gloor, 1981).

La sorption de la matière organique sur une surface induit aussi un phénomène de fractionnement qui entraîne un appauvrissement en signal correspondant à des fonctions hydrophiles (carbohydrates, alcools...). De manière générale, il semble que les fractions les plus hydrophiles possèdent moins d'affinité pour les oxydes que les fractions hydrophobes (Gu *et al.*, 1994; Kaiser & Zech, 1997). Les auteurs ont de plus constaté que l'ajout supplémentaire de matière organique induit un enrichissement de l'interface en fraction hydrophobe libérant ainsi une fraction plus importante de fractions hydrophiles.

a. Influence sur la surface d'échange

L'hystérèse de la sorption de la matière organique entraîne donc une modification des propriétés de surface des minéraux. Il a notamment été montré qu'un recouvrement d'une surface par de la matière organique naturelle induit une diminution de la surface spécifique (Kaiser & Guggenberger, 2000). On peut mettre en relation la concentration de matière organique et la réactivité des oxydes de fer et d'aluminium, notamment le lien entre la concentration en carbone organique et la fraction de Fe réactif d'un sol extractible par un mélange DCB (dithionite-citrate-bicarbonate). En revanche, le lien entre la surface disponible d'un sol déterminée par la méthode BET et la concentration en carbone organique n'est pas univoque. Kaiser & Guggenberger (2000) interprètent ceci par le fait que la couverture de la surface par la matière organique masque la rugosité de la surface et les sites de surface. La couverture organique ne permettant pas la détermination de l'aire des particules minérales.

Les traitements des phases minérales avant la détermination de la surface spécifique peuvent aussi avoir une influence sur le résultat final et sur les interprétations qui en découlent. Kaiser & Guggenberger (2000) interprètent la différence de comportement entre leurs résultats et ceux de Pennel *et al.* (1995) et Feller *et al.* (1992) d'un côté, et ceux d'autres auteurs d'un autre côté (Keil *et al.*, 1994; Mayer, 1994a, 1994b; Bergamaschi *et al.*, 1997) par une différence de traitement thermique ; Mayer (1994a; 1994b), Keil *et al.* (1994) et Bergamaschi *et al.* (1997) ont traité leurs sédiments marins à des températures de l'ordre de 150-350°C, ce qui entraînerait une altération de la MO (Miltner & Zech, 1997). Kaiser & Guggenberger (2000) en revanche ont traité leurs échantillons à des températures plus faibles sous flux de N₂ ou de He à T ≤ 105 °C.

Ces modifications de la surface spécifique conduisent in fine à ce qu'une fois la surface saturée de matière organique, il est très difficile d'opérer un déplacement de l'équilibre d'une fraction de matière organique à une autre. En milieu naturel, ceci revient à dire qu'un minéral recouvert de matière organique aura des difficultés à avoir des réactions d'échanges de ligands vis-à-vis de matière organique exogène.

b. Masse molaire apparente de la matière organique

Il est parfois délicat de comparer des masses molaires d'acides humiques ou de fractions de matière organique naturelle entre différents auteurs, puisque les valeurs dépendent fortement des méthodes de calibration. Néanmoins, dans le cas de la sorption afin de présenter des résultats de manière claire, nous adopterons quand cela est possible des unités adimensionnelles telles que des rapports entre les valeurs de M_w déterminées avant et après sorption (M_w/M_w[°]).

La sorption entraîne des modifications structurales de la matière organique naturelle dont les masses molaires apparentes sont déterminées en chromatographie liquide haute performance (HPLC). Les résultats obtenus sur la goëthite sont rappelés Figure 2-11a pour un extrait de matière organique de la Suwannee River (Meier *et al.*, 1999), et des deux lixiviats de sols sous futaies de chêne et de pin (Chorover & Amistadi, 2001). Il apparaît que les masses moléculaires apparentes peuvent diminuer de façon importante. Remarquons aussi que ces diminutions sont inversement proportionnelles à la

concentration initiale en MON. Lorsque la concentration en MON augmente, la fraction adsorbée décroît et la masse moléculaire apparente se rapproche de la masse moléculaire initiale. En comparant en unités adimensionnelles sur la Figure 2-11b, l'analogie de comportement des ces trois extraits indépendants est évident. L'analogie est comparée avec les données de Banaitis *et al.* (2006) sur des matières organiques extraites à l'eau, de sols forestiers ayant des futaies composées d'essences comparables (chêne, pin, sapin) avant et après la sorption sur la gèthite. Les évolutions obtenues sur des oxydes de fer avec les fractions fulviques et humiques sont directement comparables (Zhou *et al.*, 2001) (Reiller *et al.*, 2006).

Les évolutions des spectres RMN (Kaiser, 2003) et l'évolution des rapports d'absorbances UV entre 200 nm et 254 nm et spécifiques* (Claret *et al.*, 2008), montrent que le fractionnement de la matière organique en général sur les oxydes de fer ou d'aluminium entraîne une augmentation de la proportion en molécules aromatiques à la surface.

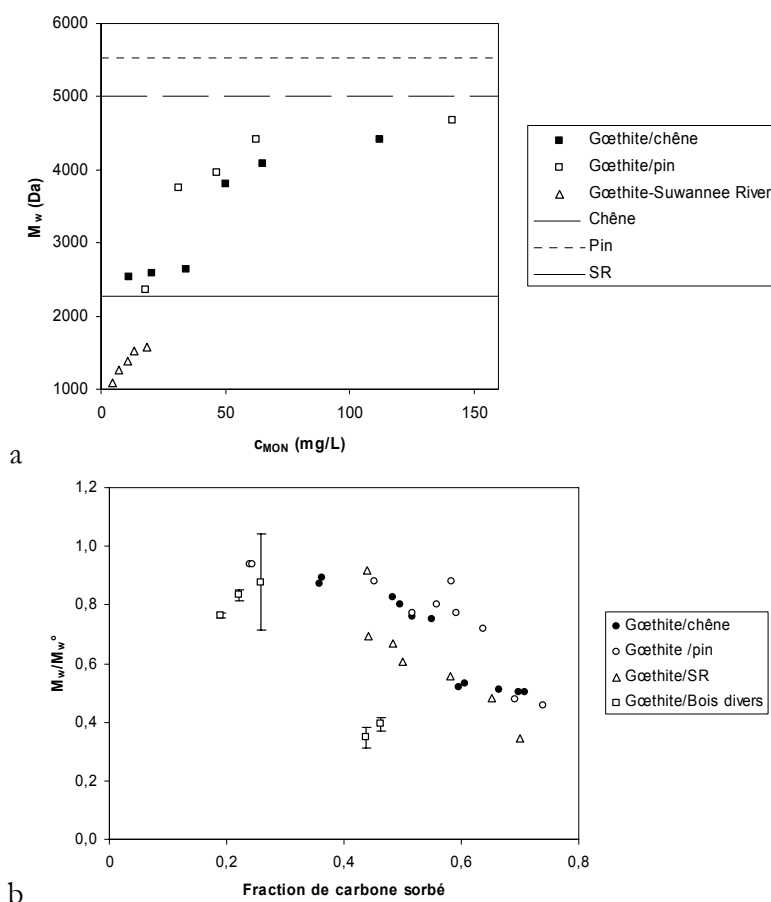


Figure 2-11 : Variation de la masse moléculaire apparente d'échantillon de MON avant (traits) et après (symboles) sorption sur la gèthite à pH 4. (a) Suwannee River (d'après la Figure 3a de Meier *et al.*, 1999), et lixiviat de sol sous futaie de chêne et de pin (d'après la Figure 3a de Chorover & Amistadi, 2001). (b) Les mêmes données exprimées en coordonnées adimensionnelles (d'après les Figure 2 et 3a de Meier *et al.*, 1999; et la Figure 3a,b de Chorover & Amistadi, 2001), comparées aux résultats obtenus sur des essences de bois comparables (feuillus, chêne, pin, sapin, Banaitis *et al.*, 2006).

* $SUVA = Abs_{254nm}/mg_C$

2.2.4.2. Comportement sur les argiles

Des différences de comportement peuvent être relevées entre les argiles et les oxydes puisqu'on observe la sorption préférentielle des fractions aliphatiques dans le cas de la montmorillonite (Wang & Xing, 2005; Simpson *et al.*, 2006). En revanche, des résultats contradictoires sont obtenus puisque Wang & Xing (2005) obtiennent moins de sorption d'acide humique extrait d'une tourbe sur la kaolinite que sur une montmorillonite, alors que Feng *et al.* (2005) observent le résultat inverse sur un autre acide humique de tourbe.

Wang & Xing (2005) ont comparé les résultats de caractérisation en UV-Visible et en RMN du ^{13}C des fractions sorbées et libres après expériences de sorption d'acides humiques sur une kaolinite et une montmorillonite. Les fractions les plus aromatiques et riches en carboxylates semblent être préférentiellement en solution, laissant les fractions aliphatiques sorbées sur la surface minérale. Les auteurs notent une augmentation de signal de 47% du signal due au carbone aromatique et une diminution de 42% du signal due au carbone aliphatique. L'évolution du rapport d'absorbance à 465 et 665 nm (E_4/E_6), relié à l'aromaticité de l'échantillon, montre la même évolution (Figure 2-12). De plus, Wang & Xing (2005) ont comparé les propriétés de sorption du phénanthrène des complexes argilo-humiques obtenus. Même si la sorption de l'AH sur la montmorillonite est supérieure à celle de la kaolinite, l'augmentation relative de sorption du phénanthrène est supérieure dans le cas de la kaolinite (Figure 2-13). Ceci reflète le caractère plus hydrophobe de la fraction d'acide humique sorbé sur la kaolinite.

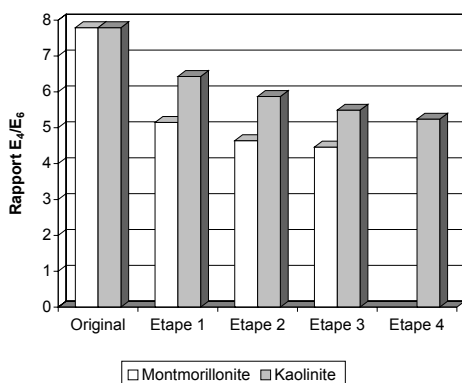


Figure 2-12 : Rapport E_4/E_6 en solution après expériences de sorption d'AH sur kaolinite et montmorillonite (Tableau 3 de Wang & Xing, 2005).

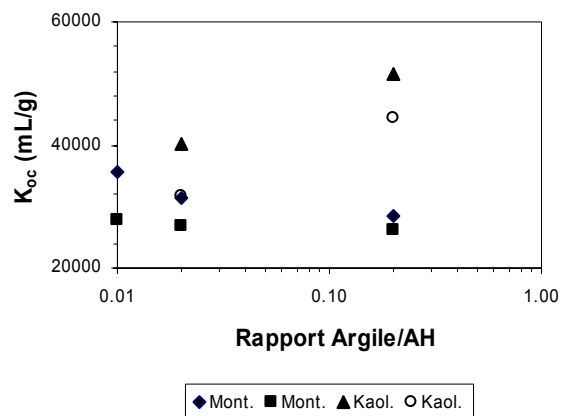


Figure 2-13 : Evolution de la sorption du phénanthrène à la surface de complexes argilo-humiques en fonction du rapport argile/AH (Tableau 5 de Wang & Xing, 2005).

2.2.4.3. Synthèse des propriétés de fractionnement

Il semble qu'il y ait une différence de comportement de rétention entre les oxydes et les argiles. Mais l'origine de ces différences n'est pas claire de notre point de vue. Il est permis de penser que le rôle de l'interfeuillet des argiles de type smectite doit être important dans la comparaison des comportements entre argiles non-stratifiées (kaolinite) argiles stratifiées (illite, smectite) par exemple.

2.2.5. Influence sur les propriétés de surface des minéraux : stabilité des phases colloïdales

La présence de matière organique dans les environnements aquatiques influe sur le transport des métaux. Cette influence est souvent au second ordre mais ne peut généralement pas être négligée (Gibbs, 1973). La sorption des substances humiques sur les minéraux en modifient de façon notable les propriétés de surface telles que la charge. La présence d'un recouvrement organique est un facteur important dans la stabilité des suspensions de particules dans un cours d'eau (Gibbs, 1983). Hunter (1980) et Hunter & Liss (1982) ont clairement montré que les propriétés électrostatiques de surface de particules marines (mobilité électrophorétique) sont très homogènes et peu différentes pour des origines géographiques différentes (différentes eaux côtières de Mer du Nord).

Comme cela a été observé sur les colloïdes de complexe Keygen Al-13 en présence d'acide salicylique (Molis *et al.*, 1996), la présence de matière organique entraîne un abaissement de la valeur de mobilité électrophorétique (μ) de suspensions de colloïdes minéraux lorsque la concentration en acide humique augmente, pour :

- la goëthite (Tipping, 1981b; Tipping & Cooke, 1982; Fairhurst & Warwick, 1998);
- l'hématite (Tipping, 1981a; Fairhurst *et al.*, 1995a; Kretzschmar & Sticher, 1997)
- l'alumine (Davis & Gloor, 1981; Davis, 1982; Righetto *et al.*, 1991; Fairhurst *et al.*, 1995a; Fairhurst & Warwick, 1998) ;
- la silice (Fairhurst *et al.*, 1995a);
- Mn_3O_4 (Tipping & Heaton, 1983) ;
- la kaolinite (Kretzschmar *et al.*, 1997; Specht *et al.*, 2000).

A titre d'exemple, les résultats de Kretzschmar & Sticher (1997) sont reportés sur la Figure 2-14. Les auteurs ont fait les mêmes observations dans le cas d'échantillons naturels. En revanche dans le cas de la montmorillonite, la différence semble moins importante (Specht *et al.*, 2000). En conséquence, il n'est pas étonnant que la présence de substances humiques inhibe la floculation de colloïdes d'hématite (Tipping & Higgins, 1982; Ledin *et al.*, 1993), de silice ou de kaolinite (Jekel, 1986). La capacité d'échange cationique des oxydes est aussi affectée (Tits *et al.*, 1991).

Le cas des argiles est comparable puisqu'une oxydation par H_2O_2 fait décroître fortement la stabilité de suspensions de fraction de sols (illite, montmorillonite...) (Gu & Doner, 1993; Heil & Sposito, 1993; Kretzschmar *et al.*, 1993). L'ajout de molécules organiques, telles que des polysaccharides et des substances humiques, fait au contraire croître la stabilité de suspensions de kaolinite (Jekel, 1986; Kretzschmar *et al.*, 1997) ou de sol (Heyes & Moore, 1992). L'influence sur les valeurs de mobilité électrophorétique paraît en revanche moins drastique que dans le cas des oxydes (Fairhurst *et al.*, 1995b).

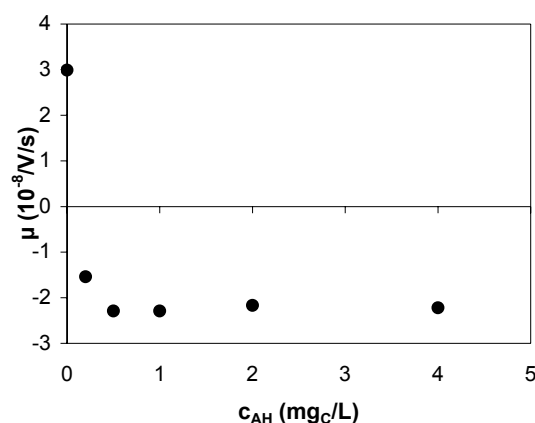


Figure 2-14 : Mobilité électrophorétique d'une suspension colloïdale d'hématite 30 mg.L⁻¹ en fonction de la concentration en acide humique (issu du tableau 3 de Kretzschmar & Sticher, 1997) : pH 5,7, [CaCl₂] = 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

2.2.6. Dissolution de surfaces minérales

Comme les substances humiques sont des complexants puissants, une augmentation de solubilité de phases solides est attendue. Une revue de Drever & Stillings (1997) présente des résultats comparés entre ligands organiques simples et matière organique naturelle. Nous détaillerons certaines de ces publications car une analyse plus détaillée est parfois nécessaire.

La comparaison entre les acides carboxyliques et la matière organique naturelle ou des acides humiques est montrée par Chin & Mills (1991) dans le cas de la kaolinite. Il est évident sur la compilation des données à pH 4,65 pour les ligands organiques et à 4,2 pour l'acide humique Aldrich (Figure 2-15) que les cinétiques sont complètement différentes. La séparation de la phase argileuse se fait par filtration à 0,45 μ m. Les auteurs concluent que les acides humiques ne favorisent pas la dissolution de la kaolinite. Ce qui paraît étonnant à la vue de la cinétique aux temps courts ($t \leq 24$ heures). Il est intéressant de comparer les concentrations en sites humiques avec les concentrations en molécules organiques. D'une part, la concentration totale de site de l'acide humique Aldrich est de 5,04 mmol_{site}.g⁻¹ (Milne *et al.*, 2001) soit 0,25 mmol_{site}.L⁻¹ pour 50 mg_{AH}.L⁻¹ ; quatre fois moins que pour les ligands organiques ($c = 1$ mmol.L⁻¹). Si on calcule le nombre de sites ionisés dans le cadre du modèle NICA-Donnan avec les données de Milne *et al.* (2001), ceci représente 20% de sites ionisés à pH 4,2, avec 51,2 mol.L⁻¹ de sites de types carboxyliques et 0,086 mol.L⁻¹ de sites de types phénoliques, quand plus de 96% de sites sont ionisés pour les diacides à pH 4,25.

Il ressort donc, contrairement aux conclusions de Chin & Mills (1991), que la cinétique de dissolution à temps court est beaucoup plus rapide que pour les diacides carboxyliques simples, mais qu'aux temps longs la dissolution n'est pas différente de celle de la kaolinite sans ligand. La forme particulière de la courbe de cinétique pose question. Il n'est pas à exclure que la dissolution de l'aluminium entraîne la formation de complexes Al-AH qui puissent coalescer et être retenus lors de la filtration à 0,45 μ m, ou même réadsorbés sur la surface de la kaolinite. Jekel (1986) suppose aussi que la formation de complexes Ca-AH entraîne l'augmentation de sorption d'acide humique sur la silice et la kaolinite. Nous pourrions revoir ce point dans le chapitre suivant.

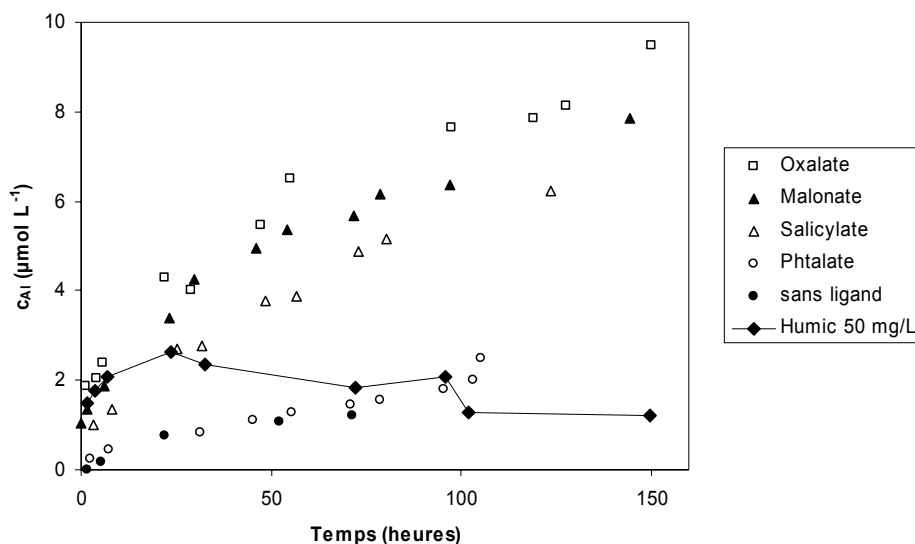


Figure 2-15 : Comparaison des cinétiques de dissolution à pH 4,2 de l'aluminium par des complexants organiques ($c_{\text{ligand}} = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$) et l'acide humique Aldrich (50 mg.L^{-1} et $\text{CEC} = 5,04 \text{ mmol}_{\text{site}}.\text{g}^{-1}$, soit $0,25 \text{ mmol}_{\text{site}}.\text{L}^{-1}$) (numérisées d'après fig 1 et 5 de Chin & Mills, 1991).

Ochs *et al.* (1993; 1996) quant à eux annoncent une évolution en fonction du pH de ce phénomène. Si à pH 3 les auteurs annoncent une légère augmentation, ils observent une diminution de la cinétique de dissolution de la surface minérale de l'alumine- γ à pH 4 et 4,5. Ici aussi, la séparation se fait comme Chin & Mills (1991) par filtration à $0,45 \mu\text{m}$ (voir Ochs *et al.*, 1994). L'attaque de la surface entraînant l'augmentation de taille des acides humiques, la sorption sur la surface pourrait être à l'origine de l'observation. Néanmoins, Ochs *et al.* (1993; 1996) n'observent pas l'évolution « en cloche » de la kaolinite (Chin & Mills, 1991) pour le même intervalle de temps, mais des relations linéaires ($t \leq 120$ heures). Ochs *et al.* (1996) proposent une « protection de la surface » par la couverture organique.

Une comparaison avec les données de complexation, pour estimer en dehors des phénomènes de sorption la concentration en aluminium potentiellement mise en solution par l'acide humique, peut être faite à partir des données de Milne *et al.* (2001; 2003) pour un acide humique générique (Figure 2-16). On peut noter la très faible proportion de complexe organique dans les conditions de Ochs *et al.* (1993; 1996), entre pH 3 et 4,5, pour une solubilité chutant d'un facteur supérieur à 10 entre pH 4 et 4,5 (Figure 2-16). Il n'est donc pas étonnant que l'influence soit assez faible.

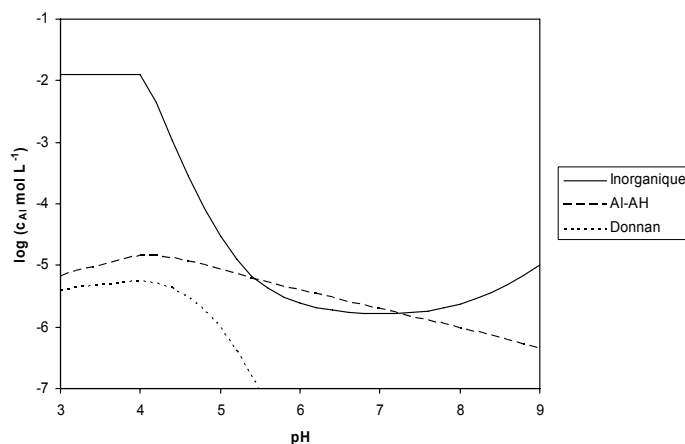


Figure 2-16 : Estimation de la solubilité de Al_2O_3 2 g.L^{-1} ($0,0128 \text{ mol.L}^{-1}$) dans les conditions de Ochs *et al.* (1993; 1996) en présence de 15 $\text{mg}_{\text{AH}}.\text{L}^{-1}$ d'acide humique générique (Milne *et al.*, 2001; 2003).

L'analyse des données après numérisation permet de moduler le propos. Si à pH 3 les dernières données à $t \geq 90$ heures permettent d'obtenir une cinétique plus importante en présence d'acide humique, toutes les données obtenues dans un intervalle de temps comparable sont superposables à pH 3, peu différentes à pH 4, mais significativement différentes à pH 4,5.

La question de l'origine de cette « passivation » par les substances humiques n'est donc pas claire puisque l'on ne sait pas si l'origine du phénomène est la couverture organique par « masquage » de sites réactionnels, ou bien la complexation du métal dissous suivi d'un changement de configuration des agrégats humiques puis d'une adsorption à la surface comme semble l'indiquer l'évolution montrée par Chin & Mills (1991).

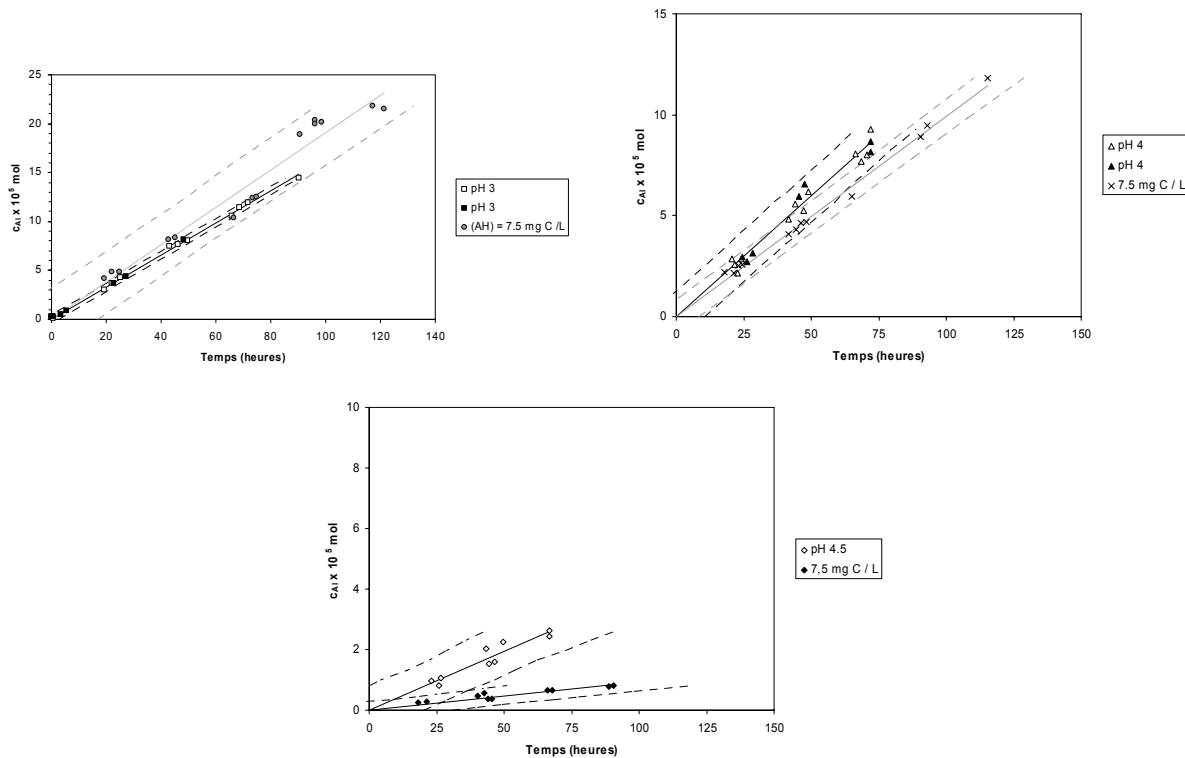


Figure 2-17 : Dissolution de 2 g.L^{-1} l'alumine- γ à pH 3 (a), pH 4 (b) et pH 4,5 (c) hors et en présence $7,5 \text{ mg.C.L}^{-1}$ ($\approx 15 \text{ mg}_{\text{AH}}.\text{L}^{-1}$) d'acide humique (données numérisées d'après Ochs *et al.*, 1993; 1996).

Une augmentation de la solubilité des métaux est aussi retrouvée avec des extraits plus inhabituels en laboratoire tels que des « litières » de feuillage en décomposition ou des lixiviats de tourbes en contact avec des feldspaths, des aluminosilicates hydratés (chlorite) ou des sédiments glaciaires (Heyes & Moore, 1992).

Meier *et al.* (1999) ont aussi constaté un doublement de la concentration en fer en solution après des expériences de sorption de matière organique naturelle par la goëthite à pH 4 ($C_{\text{FeOOH}}^0 = 827 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{MON}} = 37 \text{ mg.C.L}^{-1}$; $C_{\text{Fe}, pH=4} = 272 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ soit $4,87 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, et $C_{\text{Fe}, \text{MON}} = 577 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ soit $10,3 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$). La concentration en fer de la solution sans matière organique est importante relativement à la solubilité théorique de la goëthite dans ces conditions : $s_{\text{Fe}} = 0,18 \text{ nmol.L}^{-1}$ (Chivot, 2004). Cette donnée semble plus en accord avec la solubilité de la ferrihydrite ($2,6 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$).

Nous avons déjà discuté des travaux de Rose *et al.* (1998) et de Vilg  -Ritter *et al.* (1999) montrant l'augmentation de la solubilit   du fer en pr  sence de mati  re organique dans le rapport pr  c  dent

(Reiller, 2010). Liu & Millero ont aussi mesuré la solubilité du fer (III) en solution synthétique NaCl $0,7 \text{ mol.kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Liu & Millero, 1999) et dans une eau de mer (Liu & Millero, 2002) à sursaturation après filtration à $0,02 \text{ }\mu\text{m}$. Les auteurs mesurent des concentrations en fer plus faibles que Rose *et al.* (1998), Vilg -Ritter *et al.* (1999) et légèrement plus faibles que Meier *et al.* (1999) (Figure 2-18). Il est à noter que dans notre calcul l'extrapolation des données de Chivot (2004)   $0,7 \text{ mol.kg}^{-1}$ sont faites par l'équation de Davies, donc en limite de validité.

Si dans la gamme de *pH* comprise entre 3 et 6 la concentration de fer à l'équilibre est bien compatible avec la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, l'évolution des valeurs entre 6 et 10 pose problème. Deux hypothèses peuvent être avancées :

- Le temps d'équilibre pourrait être suffisant pour permettre la cristallisation de g  thite ($\alpha\text{-FeOOH}$) pour des valeurs de *pH* supérieures à 6 pour les expériences en NaCl (Liu & Millero, 1999), mais la formation de g  thite implique une période de maturation en température : cette hypothèse est donc difficilement plausible ;
- L'isolation du CO_2 atmosphérique n'est pas précisée dans les articles originels de (Liu & Millero, 1999, 2002). Or la carbonatation des phases de fer (III) entraîne une diminution du point de charge nulle de 9 (Lyklema, 1995b)   7,5 (Evans *et al.*, 1979; Zeltner & Anderson, 1988; Lumsdon & Evans, 1994) et une augmentation de la taille (coagulation) des particules autour de ce point de charge nulle. Une telle augmentation de taille pourrait avoir comme effet une diminution apparente de la concentration en fer (III) dans le filtrat si les particules sont retenues en amont de la membrane de filtration ($\varnothing = 0,02 \text{ }\mu\text{m}$). La présence de complexants organiques devrait alors favoriser la mise en suspension des particules et limiter la précipitation/coagulation de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ dans les expériences de Liu & Millero (2002).

Il est donc difficile d'interpréter complètement ces expériences.

Dans l'eau de mer, Liu & Millero (2002) mesurent une concentration en fer dissous plus importante que celle en présence de NaCl $0,7 \text{ mol kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Liu & Millero, 1999), que les auteurs attribuent à la formation de complexes avec la matière organique. Il est à noter que la nature de la phase solide n'est pas vérifiée. Néanmoins, ces observations sont à rapprocher de celles de Vilg -Ritter *et al.* (2002) qui montrent que le fer en présence de matière organique ne précipite pas sous forme de g  thite, et de Weber *et al.* (2006) qui ont mis en évidence des nanophases de fer dans des extraits humiques. Liu & Millero (2002) utilisent la différence de solubilité entre les conditions marines et NaCl $0,7 \text{ mol. kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$ pour déterminer une constante de complexation avec une espèce organique. Ce calcul nous semble poser problème à la lumière de nos remarques sur la discontinuité de solubilité en milieu $0,7 \text{ mol}_{\text{NaCl}} \text{ kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$.

Liu & Millero (2002) proposent une valeur moyenne de carbone organique dissous dans leur eau de mer de $60 \text{ }\mu\text{mol}_\text{C}.\text{L}^{-1}$. Un calcul d'augmentation de solubilité peut être proposé pour le fer (III) sous ses différentes formes cristallines avec $60 \text{ }\mu\text{mol}_\text{C}.\text{L}^{-1}$, soit $1,44 \text{ mg}_{\text{AH}}.\text{L}^{-1}$ en considérant 50% de carbone dans un acide humique générique (Milne *et al.*, 2001; Milne *et al.*, 2003), ce que la matière organique marine n'est pas forcément puisqu'elle semble plus hydrophile de manière générale (Guo *et al.*, 2002; Quigley *et al.*, 2002). Les courbes sont reportées sur la Figure 2-19 pour la ferrihydrite, la g  thite et l'hématite. Les augmentations de solubilité attendues sont plus importantes que celles mesurées par Liu & Millero (2002).

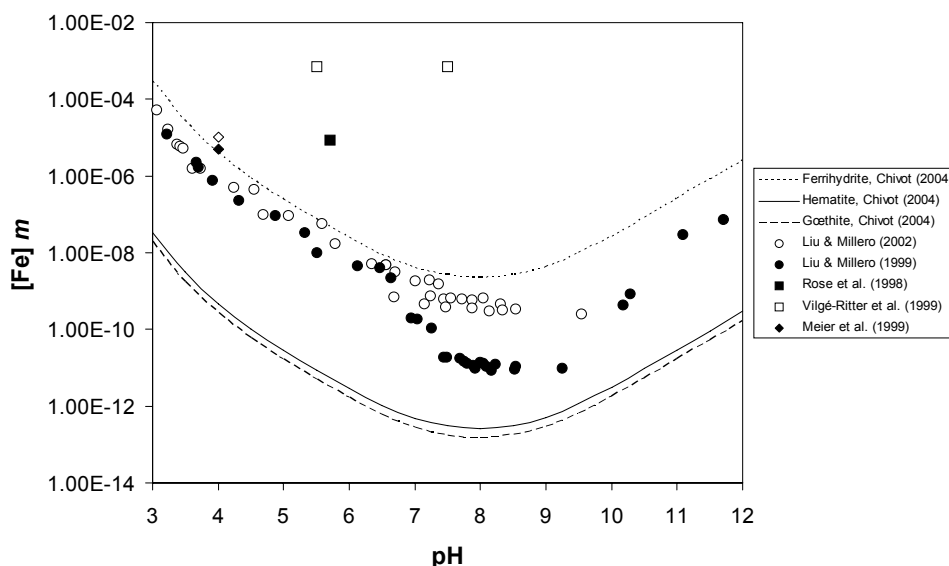


Figure 2-18 : Comparaison de la solubilité du fer (III) en fonction du pH en milieu $NaCl$ $0,7\ m$ (Liu & Millero, 1999) et dans l'eau de mer (Liu & Millero, 2002). Les solubilités des phases solides sont calculées en milieu $0,7\ mol.kg^{-1}\ NaCl$ à partir des données thermodynamiques recommandées par Chivot (2004).

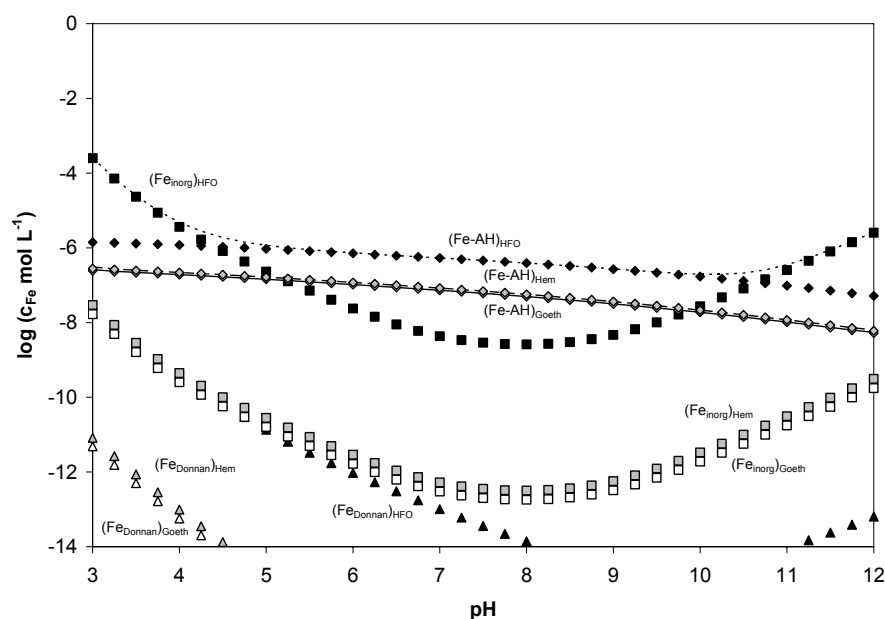


Figure 2-19 : Comparaison des solubilités du fer (III) (Chivot, 2004) en présence de $60\ \mu mol.L^{-1}$ ($1,44\ mg_{AH}.L^{-1}$) d'acide humique générique (Milne *et al.*, 2003) pour la ferrihydrite (ligne pointillée, symboles pleins), l'hématite (ligne tiretée, symboles vides) et la g  thite (ligne pleine, symboles grisés) : représentation des solubilités inorganiques (carrés), du fer en complexation spécifique (losanges) et associé dans le compartiment de Donnan (triangles).

Il n'en reste pas moins que la présence de substances humiques permet aussi de limiter la formation d'ocre (g  thite) (Vaughan & Ord, 1994) ou de carbonate de calcium (Berner *et al.*, 1978; Hoch *et al.*, 2000; Zuddas *et al.*, 2003). Dans le cas de l'aragonite, l'effet de fractions humiques issues de sédiments marins est plus fort que les acides aliphatiques ou aromatiques seuls (Berner *et al.*, 1978). Il semble que cette inhibition de croissance de $CaCO_3$ soit due plus à la formation du film organique

qu'à la complexation de Ca^{2+} par les substances humiques. Ceci est en accord avec les faibles propriétés de complexation du calcium par les substances humiques (Milne *et al.*, 2003).

Même si l'interaction entre les cations métalliques et la MON est bien établie, la situation vis-à-vis de la dissolution des phases minérales n'est pas encore claire. Ici, l'analogie entre molécules organiques simples et fractions humiques n'est pas justifiée.

Dans le cas de la silice, Ledin *et al.* (1993) n'ont pas observé d'effet similaire, confirmant l'interaction faible avec les sites silanols observée par d'autres auteurs (Davis, 1982; Schulthess & Huang, 1991; Labonne-Wall *et al.*, 1997; Takahashi *et al.*, 1999; Reiller *et al.*, 2003). Une interaction peut être postulée dans des conditions beaucoup plus alcalines (pH 11), où Namjesnik-Dejanovic & Maurice (1992) ont observé en AFM des structures organisées à la surface de micas, qui n'apparaissent qu'en présence de matière organique naturelle. Les auteurs attribuent ces structures à un phénomène de dissolution-précipitation des silicates en milieu basique, donc en présence de plus fortes concentrations en silicate, non représentatives de conditions géochimiques. Une concentration totale de silicate dissous de $1,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ peut être calculée pour une solution à pH 11 à partir de la dissolution du quartz d'après les données auxiliaires sélectionnées de Guillaumont *et al.* (2003). La dissolution pourrait impliquer des fonctions catéchol qui sont réputées former des complexes en milieu aqueux avec les silicates (Barnum, 1970, 1972; Jorgensen, 1976; Öhman *et al.*, 1991; Bai *et al.*, 2008).

2.2.7. Aspects cinétiques de la sorption & transport

La mobilité de la matière organique dans les sols a été largement démontrée (McCarthy *et al.*, 1993; McCarthy *et al.*, 1996). En revanche, l'évolution de cette matière organique lors de la migration et donc lors de la sorption n'est pas encore aisément modélisée.

Les différentes fractions de masses molaires qui composent la matière organique naturelle ne se sorbent pas toutes avec les mêmes constantes cinétiques. Il semble que les fractions les plus « légères » soient sorbées très rapidement ($t < 100 \text{ s}$, Avena & Koopal, 1999) et qu'ensuite, sans que la masse totale de carbone sorbée sur la surface ne change, les fractions les plus « lourdes » les remplacent à la surface (Gu *et al.*, 1994; van de Weerd *et al.*, 1999; Pitois *et al.*, 2008) selon un mécanisme lent (Avena & Koopal, 1998; Vermeer & Koopal, 1998). Ce mécanisme dépend des proportions de matière organique et de minéral (van de Weerd *et al.*, 1999). Dans le cas des oxydes, ces réactions d'échanges sont plus rapides pour les fractions aromatiques et de masse relative les plus légères (Avena & Koopal, 1999; Pitois *et al.*, 2008). L'origine de l'étape lente de sorption peut être interprétée par l'approche difficile par des molécules hydrophobes d'une surface minérale recouverte par des molécules organiques. Ces différents mécanismes sont à l'origine de la modification de fractions humiques lors d'expériences de transport (Johnson *et al.*, 2002).

Il est difficile de donner des ordres de grandeurs de masse molaire puisque celles qui sont déterminées en HPLC dépendent de la calibration, et que celles déterminées en fractionnement par couplage flux-force asymétrique (asymmetric flow-field flow fractionation, AFFFF, Giddings, 1973) peuvent être biaisées par le passage des molécules les plus petites au travers de la membrane.

La conséquence directe des changements de potentiels de surface est la modification des propriétés de transport des colloïdes minéraux par la sorption des substances humiques. Kretzschmar & Sticher (1997) ont pu constater que la mobilité électrophorétique d'une suspension colloïdale d'hématite décroît en fonction de la concentration en acide humique. Cette décroissance s'accompagne d'une

augmentation des propriétés de transport de ces entités mixtes hématite-AH lors d'expérience de diffusion à pH 5,7 au travers d'une colonne de sable naturel.* Bien que les proportions des phases minérales ne soient pas disponibles dans l'article, il est connu que le quartz et la kaolinite ne sont pas des phases retenant efficacement les acides humiques (Takahashi *et al.*, 1999). De plus, leurs potentiels de surface sont négatifs dès des valeurs de pH relativement acides ($pH_{pcn} = 2$ pour la silice). Les colloïdes d'hématite portent en revanche une charge de surface positive pour cette valeur de pH et sont retenus dans la colonne. L'inversion de charge de surface suite à la sorption des acides humiques favorise donc la diffusion des colloïdes d'hématite. De même, la distance maximale de transport, définie comme la distance après laquelle 99,9% des colloïdes sont immobilisés (Figure 2-20b) augmente nettement pour deux valeurs de flux. Les profils de concentration en fonction du volume d'élution montrent un transport facilité, plus rapide que le traceur conservatif NO_3^- (Figure 2-21).

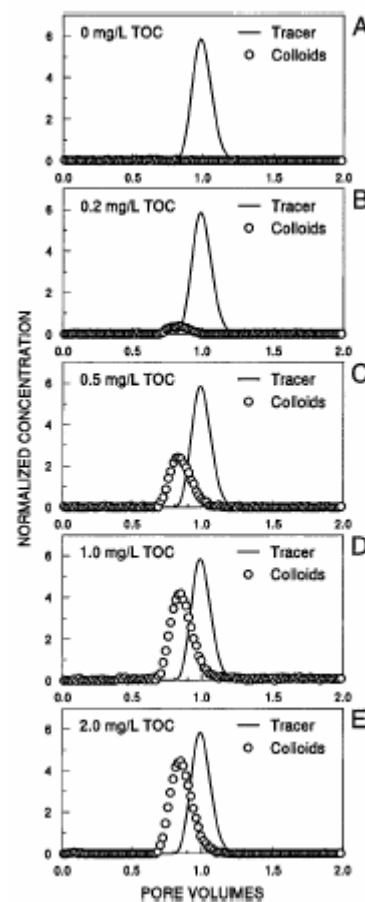
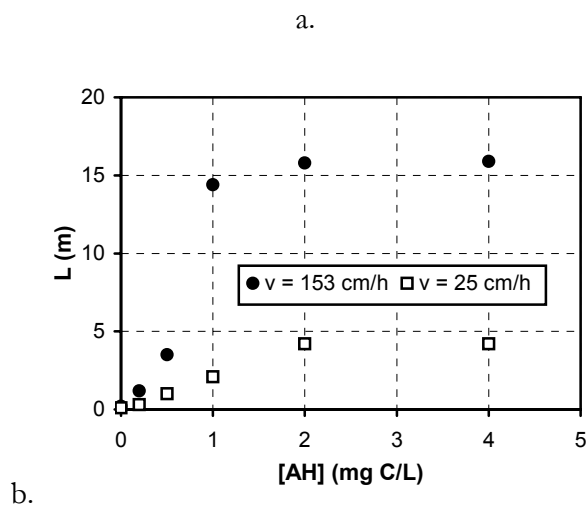


Figure 2-20 : Distance maximale de transport des colloïdes d'hématite en présence d'acide humique pour deux valeurs de flux.

Figure 2-21 : Courbe de diffusion pour le traceur conservatif (NO_3^-) et des colloïdes d'hématite (30 mg.L^{-1}) au travers d'une colonne de sable en fonction de la concentration en acide humique ajoutée ($0-2 \text{ mg.C.L}^{-1}$): $v = 153 \text{ cm.h}^{-1}$, $pH \approx 5,7$, $[CaCl_2] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 2 de Kretzschmar & Sticher, 1997).

* Quartz, illite, vermiculite, kaolinite ; proportions des phases indisponibles dans la publication.

2.2.8. Influence de la complexation des métaux

L'augmentation de la concentration en Ca^{2+} implique une modification de la structure des acides humiques, notamment de la taille des particules (Caceci & Moulin, 1991). Dans le cas des oxydes comme dans le cas des argiles, le contrôle de la force ionique avec NaCl ou CaCl_2 entraîne une augmentation de la sorption d'un acide humique (Tipping, 1981a, 1981b; Tipping & Higgins, 1982; Boily & Fein, 2000; Yuan *et al.*, 2000; Feng *et al.*, 2005; Majzik & Tombácz, 2007) ou d'un acide fulvique (Varadachari *et al.*, 1997; Weng *et al.*, 2005; Vreysen & Maes, 2006). Ceci peut être mis en relation avec la modification de taille des acides humiques en fonction du type de cations (Caceci & Moulin, 1991) que nous avons rappelé dans le travail précédent (Reiller, 2010), ou avec la formation de pont par le cation.

Nous avons vu plus haut (Figure 2-14, page 32) que la sorption de matière organique sur une surface implique une diminution de la mobilité électrophorétique. La concentration en calcium a un effet inverse sur la mobilité électrophorétique des particules minérales recouvertes de matière organique. Cette augmentation peut être interprétée par la combinaison de plusieurs facteurs :

- La compression de la longueur de Debye ;
- La réduction du nombre de charge dans les agrégats humiques par l'interaction entre les acides humiques et Ca^{2+} ;

Il est à noter que, comme pour des particules minérales (Degueldre, 1997), la stabilité des particules minérales recouvertes d'acides humiques, diminue de manière importante en fonction de la concentration en calcium. Citons la distance de transport maximale (Figure 2-22) de particules en fonction de la concentration en CaCl_2 (Kretzschmar & Sticher, 1997).

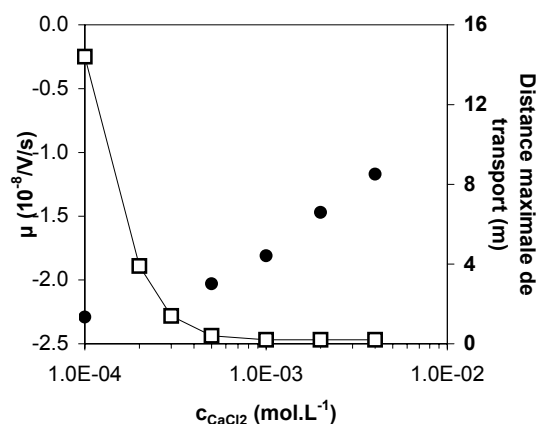


Figure 2-22 : Mobilité électrophorétique (●) et distance de transport maximale (□) de colloïdes recouverts d'acides humiques en fonction de la concentration en CaCl_2 (Tableau 4 de Kretzschmar & Sticher, 1997).

2.3. Modélisation

Nous ne reviendrons pas ici sur les modélisations des propriétés acide-base de la matière organique naturelle détaillées par ailleurs dans le travail précédent (Reiller, 2010).

Toutes les variantes des modèles de complexation de surface ont été proposées et il est assez difficile d'obtenir une vision claire. Quelle que soit la version du modèle appliquée, la définition de plusieurs valeurs de pK est nécessaire. Dans le cadre du modèle à double couche diffuse, en général deux valeurs de pK sont proposées. Dans la version triple couche (Davis *et al.*, 1978), on peut compter

jusqu'à 4 pK ajustés (2 sites forts et 2 sites faibles dans Tombácz *et al.*, 1997) ou 5 pK_a (fixés arbitrairement à 2, 4, 6, 8 et 10 dans Lenhart & Honeyman, 1999) avec les valeurs de concentrations de sites associées.

Alternativement au traitement classique de la double couche électrique par Gouy-Chapmann, la description selon l'approche de Pauling a donné lieu aux modèles « Multiple site complexation model » (MUSIC, Hiemstra *et al.*, 1989a; MUSIC, Hiemstra *et al.*, 1989b) et « Charge distribution multisite complexation model » (CD-MUSIC, Hiemstra & van Riemsdijk, 1996; Venema *et al.*, 1996). L'application aux acides fulviques se révèle encourageante (Filius *et al.*, 2000; Weng *et al.*, 2006b). néanmoins, il convient de rester prudent car les analyses de concentration en acide fulvique sont en général réalisées par absorption UV-Visible, ce qui peut introduire un biais (Gu *et al.*, 1996; Claret *et al.*, 2008).

Ceci peut être mis en regard des commentaires que nous avons pu faire sur l'influence de la force ionique sur la sorption des fractions humiques et fulviques. Si les fractions fulviques se comportent vis-à-vis de la sorption sur les surfaces comme des molécules « individuelles » alors le succès de modélisation est compréhensible. En revanche, de nombreux auteurs n'ont pu démontrer sur de grands espaces paramétriques que les modèles « simples » de sorption pouvaient donner des résultats satisfaisants pour les fractions humiques.

Certains auteurs ont tenté d'appliquer pour les acides humiques des modèles assez ambitieux, notamment fondés sur la notion de maillage (Self Consistent Field Theory, Vermeer, 1996; Vermeer *et al.*, 1998; Vermeer & Koopal, 1998, 1999). La maille est utilisée comme des sites discrets sur lesquels les unités polymères, les ions et le solvant peuvent prendre position dans différentes couches. La probabilité de trouver un segment d'un composant dans une couche est calculée par l'équation de Boltzmann. Le développement théorique est en dehors du champ de ce document. Si la représentation de la rétention de la matière organique sur la surface de l'hématite est satisfaisante, les auteurs arrivent néanmoins à la conclusion que des changements de configuration des acides humiques ne peuvent être pris en compte par le modèle. Ces modifications semblent être à l'origine de l'écart qu'observent les auteurs dans leurs modélisations des systèmes ternaires Cd/hématite/acide humique.

Saito *et al.* (2008) proposent une extension du concept de complexation de surface pour une particule perméable à la solution aqueuse et aux ions qu'elle contient ; la surface minérale est partiellement recouverte, ce qui permet de définir une permittivité à l'intérieur d'une particule humique, et de la région interfaciale. L'expression finale ressemble à une expression de Sips (1948; 1950), comme pour le modèle NICA-Donnan. De leur côté, Weng *et al.* (2007) ont proposé une adaptation des modèles CD-MUSIC (sorption minérale) et NICA-Donnan (complexation humique) aboutissant aussi à une équation de Sips (1948; 1950).

Au final, ces propositions tentent de modifier l'énergie libre de la particule humique pendant la sorption ; soit en modifiant l'expression d'un potentiel interfaciale, soit en modifiant l'arrangement des unités constitutives. Jusqu'à présent l'application aux acides fulviques semble prometteuse, mais l'application aux acides humiques est pour l'instant plus difficile.

3. INFLUENCE DES SUBSTANCES HUMIQUES SUR LA RETENTION DE METAUX A LA SURFACE DES MINERAUX

3.1. Données générales expérimentales

3.1.1. Analogie avec les acides organiques simples

Dans le cas des systèmes organique/métal/surface, l'analogie entre les comportements des molécules organiques simples et les substances humiques a souvent été proposée. Comme dans le cas des systèmes organique/surface, nous verrons un bref rappel des données expérimentales et de modélisation. La prise en compte des constantes de formation de complexes organique/métal permet de prévoir des réactions de compétition avec les complexes de surface des métaux (Vuceta & Morgan, 1978). Mais dans quasiment tous les cas, la sorption des acides carboxyliques entraîne une sorption de complexes ternaires organique/métal/surface, que ce soit en utilisant des modèles d'échange d'ions ou de complexation de surface. A titre d'exemple, on peut citer les cas particuliers :

- des carbonates, de l'acide acétique ou de l'oxalate avec Am(III), Eu(III) et U(VI) sur l'alumine- α (Alliot *et al.*, 2005b; Alliot *et al.*, 2005c; Alliot *et al.*, 2006) ;
- des carbonates avec Eu(III) sur la montmorillonite (Marques Fernandes *et al.*, 2008) ;
- de l'acide phtalique et Cu(II), Ca(II) (Ali & Dzombak, 1996b) et Al(III) (Lövgren, 1991) sur la goëthite ;
- acide vanillique (acide 4-hydroxy-3-methoxybenzoïque) avec Cd(II) et Ni(II) sur des argiles (Gagnon *et al.*, 1992) ;
- de l'EDTA avec Ca, Zn, Cu, Co(II), Pb, Bi et La sur la goëthite (Nowack & Sigg, 1996).

Cependant dans certains cas, la formation de complexes ternaires n'est pas (Fe(III)-EDTA-magnétite dans Blesa *et al.*, 1984a), ou seulement peu (Fe(III), Co(III), Cr(III), Al(III)-EDTA-goëthite dans Nowack & Sigg, 1996) observée. On peut suspecter un complexe ternaire de surface pour Eu/Ca/EDTA en milieu alcalin sur TiO₂ (Dario *et al.*, 2004, 2006).

Les milieux cimentaires donnent aussi des réactions d'inhibition de rétention en présence de complexants organiques. La majeure partie des études est centrée sur les produits de dégradation de la cellulose (Baston *et al.*, 1992; Baston *et al.*, 1994; Holgersson *et al.*, 1998; Rai *et al.*, 1998; Vercammen *et al.*, 1999; Vercammen *et al.*, 2001; Tits *et al.*, 2002; Wieland *et al.*, 2002; Dario *et al.*, 2004, 2006; Pointeau *et al.*, 2006b; Pointeau *et al.*, 2008) ou sur les additifs organiques des ciments, tel que l'acide gluconique (Berry *et al.*, 1991; Pepper *et al.*, 2006). Dans le cas de l'acide isosaccharinique, les résultats des différents auteurs sont assez concordants (Wieland *et al.*, 2002; Dario *et al.*, 2004, 2006), même si les conditions de pH, donc de potentiel de surface ne sont pas les mêmes : pH 13,3, donc potentiel négatif (Wieland *et al.*, 2002), et pH 12,5, donc potentiel de surface positif (Dario *et al.*, 2004, 2006). Les concentrations de complexants nécessaires pour obtenir un effet de compétition vis-à-vis de la rétention sont assez importantes ($10^{-6} \leq c_{\text{ligand}} \text{ mol.L}^{-1} \leq 10^{-4}$). Il est probable que des complexes de surface interviennent après la phase de lixiviation des alcalins (pH 12,5) puisque nous avons vu plus haut que les rétentions des organiques à la surface sont plus importantes à la surface d'un ciment de Portland que sur TiO₂ à pH 12,5. Il n'existe pas à notre connaissance d'étude structurale sur les complexes de surface.

3.1.2. Données humiques

3.1.2.1. Données générales

Les études portant sur l'influence des substances humiques sur la rétention des radionucléides cationiques sur les surfaces minérales sont nombreuses. La liaison parfois forte entre présence de matière organique et rétention des radionucléides dans les sols est souvent montrée comme sur la Figure 1-2 (cf. page 10) (Nelson *et al.*, 1985). Une large partie reste descriptive sans proposer de modélisation de ces phénomènes complexes.

Cleveland & Rees (1976) estimaient la faible influence d'un acide fulvique extrait des sols de Rocky Flats sur la solubilisation du plutonium et de l'américium contenu dans ces mêmes sols. Les auteurs rapportent aussi la faible solubilité de l'acide humique correspondant dans les conditions d'études ($6 \leq pH \leq 9$), ce qui paraît très étonnant. L'analyse des données permet de nuancer le propos des auteurs. L'influence sur la solubilité est menée sur des suspensions contenant un sol pollué, soit en présence d'eau, soit en présence d'acide fulvique. Les auteurs rapportent que la différence entre les facteurs d'extraction n'est pas significative au regard des incertitudes calculées avec les facteurs de Student (95%). Les résultats pour Am et Pu sont reportés sur la Figure 3-1 ; les barres d'erreurs correspondent à l'écart type des trois réplicats. Il est effectivement difficile d'affirmer que les deux expériences sont différentes. Mais, si l'on observe la première extraction à pH 5 de Am, le facteur de Student à 95 % est de 4,30 ; la valeur du coefficient d'extraction en eau serait de $(220 \pm 366) 10^{-6}$, donc non significativement différente de 0. Dans toutes les expériences rapportées par Cleveland & Rees (1976), la situation est comparable ; un grand nombre de résultats possède des incertitudes très importantes. Néanmoins, il est clair que pour les premières séries de chaque expérience, les valeurs de R sont plus importantes en présence d'acide fulvique que pour une extraction à l'eau.

La sorption de l'acide fulvique dans ce système n'est pas rapportée, mais à la vue de la composition du sol (quartz, orthoclase, montmorillonite), elle ne peut être négligeable même à pH 9.

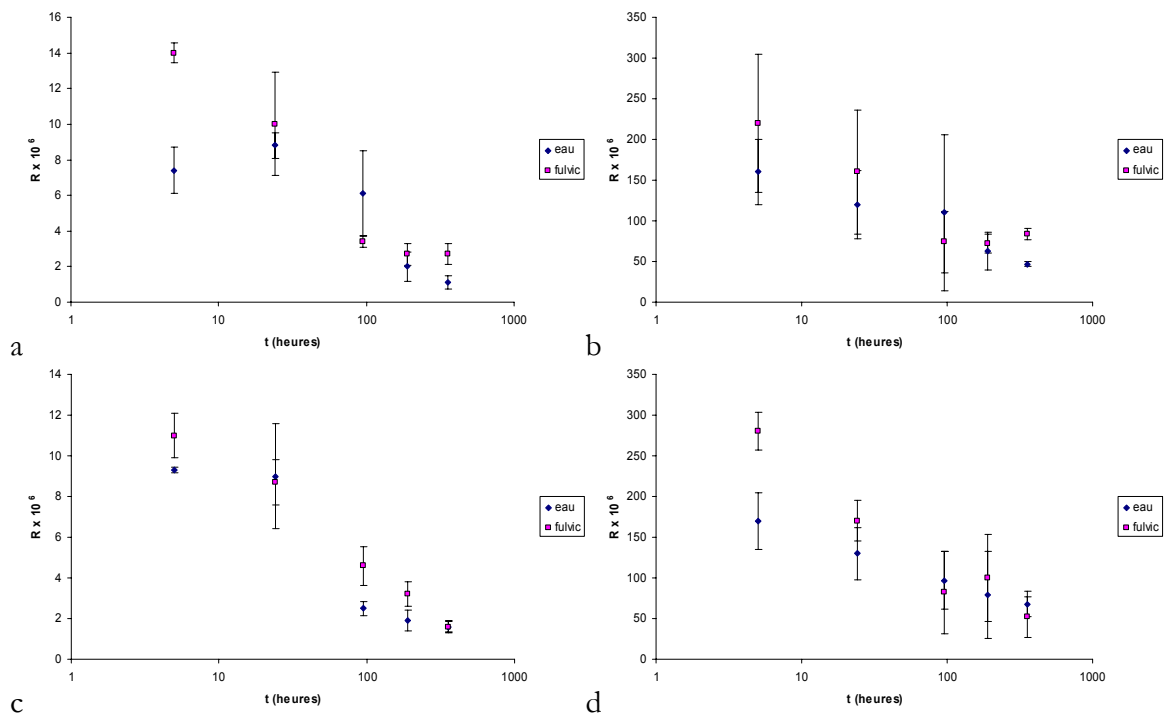


Figure 3-1 : Différences entre les facteurs d'extraction de Am (a, c) et du Pu (b, d), d'un sol du site de Rocky Flats à pH 5 (a, b) et pH 9 (c, d), dans l'eau et en présence d'acide fulvique.

Dans le cas du plutonium dans le lac Michigan, Alberts & Orlandini (1981) montrent que la fraction liée aux fractions humiques et fulviques dans le sédiment est relativement faible. En revanche, dans le cas d'un sol, Nishita *et al.* (1978) constatent l'association forte de Pu et Cm avec la matière organique, et lors de l'extraction du Pu(IV) d'un sol, pollué en laboratoire, par une forte concentration en acide humique ($1,8 \text{ g.L}^{-1}$), Nishita & Hamilton (1981) constatent une extraction quasi-totale.

3.1.2.2. Isothermes en laboratoire

Dans le cas des oxydes, les évolutions en fonction du pH sont souvent comparables entre-elles pour différents extraits. En référence à l'isotherme du métal seul, les substances humiques entraînent une augmentation de la sorption pour les pH inférieurs au front de sorption, et une diminution pour des pH supérieurs au front de sorption. Comme cela a été montré par ailleurs, la position du front de sorption d'un métal en fonction du pH est liée à sa première constante d'hydrolyse (Degueldre, 1997), mais dépend fortement du minéral (Figure 3-3).

Avant de s'intéresser aux conséquences sur la sorption des métaux, observons d'abord les quelques résultats sur l'influence de la présence d'un métal sur la sorption de la matière organique. Les travaux de Krepelova *et al.* (2006) et de Janot *et al.* (soumise) montrent la coopération entre le métal et la surface pour la sorption de la matière organique, sans qu'il soit possible de savoir si le métal propose une liaison pontante entre la surface et la matière organique. Ceci représente un obstacle de plus à l'additivité des systèmes binaires pour décrire un système ternaire.

Rappelons que l'écart constaté par Krepelova *et al.* (2006) n'intervient que pour une force ionique de $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$, mais pas pour une force ionique de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Il est possible de mettre en relation ces données avec l'augmentation de taille constatée en ultrafiltration (Reiller & Moulin, 2003) ou en viscosité (Rey *et al.*, 1996; Avena *et al.*, 1999; Rice *et al.*, 1999) lorsque la force ionique décroît. La variation de structure en fonction de la présence de métal en corrélation de photons (Caceci & Moulin, 1991), ou en AFM et STXM (Plaschke *et al.*, 2002) peut aussi être à l'origine de cet écart.

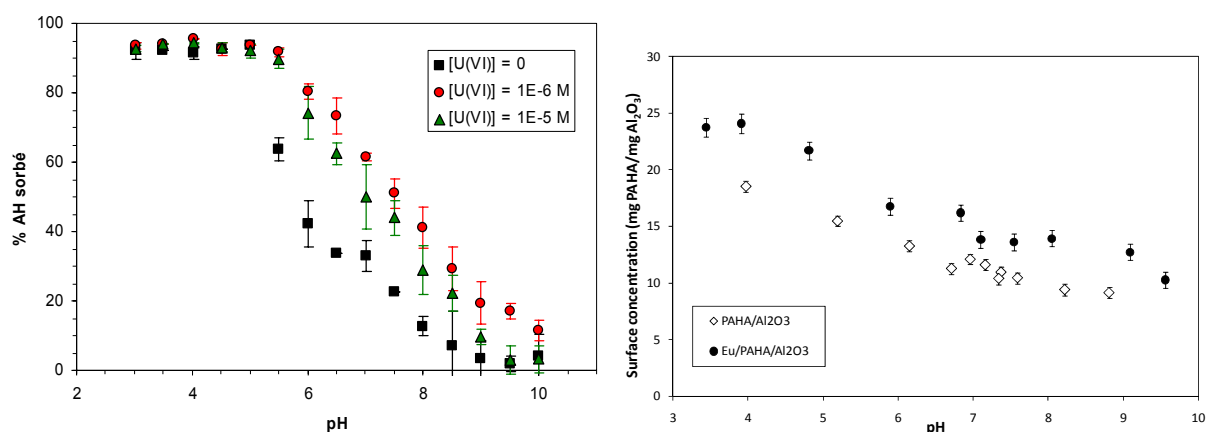


Figure 3-2 : Sorption d'un acide humique synthétique sur la kaolinite en fonction du pH et de la concentration en uranium (VI) à $I = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ (a) (numérisé d'après Krepelova *et al.*, 2006; Krepelova, 2007), et de l'acide humique Aldrich sur l'alumine- α en fonction du pH en présence d'euprium (III), à $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ (Janot *et al.*, soumise).

a. Éléments divalents

Ce comportement se retrouve pour tous les métaux de transition au degré d'oxydation +II, notamment Cu^{2+} (alumine- γ , Davis, 1984; g  thite, Robertson & Leckie, 1994; hematite, Christl & Kretzschmar, 2001), Co^{2+} (Kaolinite, gibbsite, g  thite-Al, Zachara *et al.*, 1994; kaolinite et silice,

Takahashi *et al.*, 1999; goëthite, Masset *et al.*, 2000) et les autres métaux (II), Cd^{2+} (alumine- γ , Davis, 1984; hématite, Davis & Bhatnagar, 1995), Zn^{2+} (quartz, gibbsite, goëthite, Düker *et al.*, 1995; kaolinite et silice, Takahashi *et al.*, 1999) ou Pb^{2+} (Vermiculite, Jelinek *et al.*, 1999; Bentonite, Wang *et al.*, 2009).

b. Alcalins et alcalino-terreux

Parmi les alcalins, il semble que le césium soit le seul métal sensible à la présence de substances humiques (Shaban & Macáček, 1998; Dumat & Staunton, 1999; Macáček *et al.*, 1999), bien que celle-ci soit assez faible.

Parmi les alcalino-terreux, la sorption du strontium intervient en général pour des valeurs de pH assez importantes et subie aussi une augmentation en présence d'acide humique sur la goëthite ($pH \geq 7$, Masset *et al.*, 2000). Ces observations correspondent qualitativement avec celles d'autres auteurs qui constatent un comportement commun de Sr et Ba sur la kaolinite et la silice, avec un front de sorption à pH plus faible ($5 \leq pH \leq 7$), et le comportement général plus marqué pour Ba (Takahashi *et al.*, 1999). En revache, Samadfam *et al.* (2000a) n'observent pas d'influence des acides humiques sur la rétention de Sr(II) sur la kaolinite. Cette divergence peut venir de la différence des concentrations en kaolinite et en acide humique : Samadfam *et al.* (2000a) utilisent une suspension de 4 g.L^{-1} pour $0 \leq c_{\text{AH}} \leq 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\geq 100 \text{ g}_{\text{kaol}}/\text{g}_{\text{AH}}$), alors que Takahashi *et al.* (1999) utilisent deux fois moins de kaolinite, soit 2 g.L^{-1} pour $30 \text{ mg}_{\text{AH}}.\text{L}^{-1}$ ($67 \text{ g}_{\text{kaol}}/\text{g}_{\text{AH}}$). L'effet sur Sr(II) nécessite donc des concentrations en matière organique assez importantes.

c. Lanthanides et actinides (III)

Le comportement des lanthanides et actinides est comparable au comportement général des autres métaux pour Eu(III), Yb(III) et Gd/Lu(III) sur :

- les oxydes et hydroxydes de fer (Fairhurst *et al.*, 1995a; Fairhurst & Warwick, 1998; Davranche *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2009) ;
- les oxydes et hydroxydes d'aluminium (Fairhurst *et al.*, 1995a; Fairhurst & Warwick, 1998; Wang *et al.*, 2000; Zuyi *et al.*, 2000; Tan *et al.*, 2008) ;
- les oxydes de silicium (Fairhurst *et al.*, 1995a; Fairhurst *et al.*, 1995b; Takahashi *et al.*, 1999) ;
- les argiles (Fairhurst *et al.*, 1995b; Samadfam *et al.*, 1998; Takahashi *et al.*, 1998; Takahashi *et al.*, 1999; Takahashi *et al.*, 2002) ;
- des sables (Beneš *et al.*, 2002)

L'analogie en lanthanides et actinides est vérifiée pour Am(III) et Cm(III) pour :

- les oxydes d'aluminium (Righetto *et al.*, 1988; Righetto *et al.*, 1991) ;
- les oxydes de silicium (Righetto *et al.*, 1991; Labonne-Wall *et al.*, 1997) ;
- les argiles (Samadfam *et al.*, 2000b; Takahashi *et al.*, 2002).

Lorsque la valeur du pH est inférieure au front de sorption, des données expérimentales suggèrent que Ln et An(III) sont retenus à la surface sous forme de complexes humiques (Davranche *et al.*, 2004; Tan *et al.*, 2008).

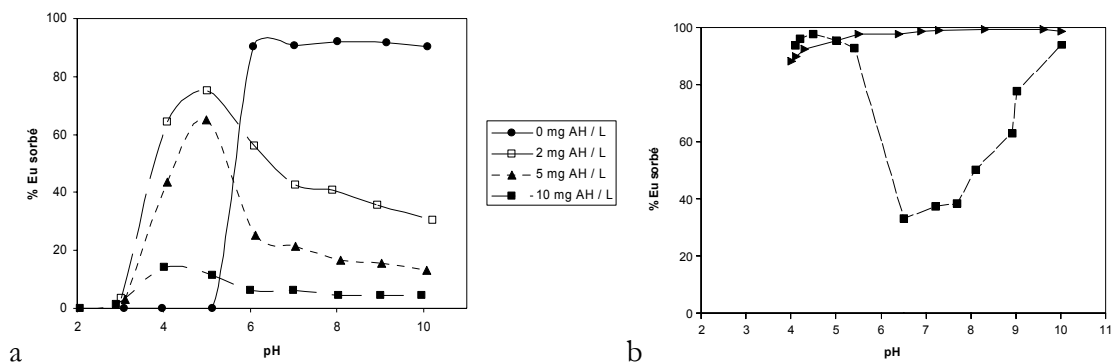


Figure 3-3 : Influence de la concentration d'acide humique sur la rétention de Eu(III) sur (a) 50 mg.L⁻¹ d'hématite (Fairhurst *et al.*, 1995a), et (b) sur 2 g.L⁻¹ de montmorillonite (Fairhurst *et al.*, 1995b).

d. Actinides IV

Le cas des métaux au degré d'oxydation +IV est le seul cas où l'augmentation préalable au front de sorption est difficile à observer car elle intervient à pH très faible ($pH \leq 2$), où les acides humiques ne sont pas solubles. Ce cas est illustré dans le cas du Th(IV) sur l'hématite (Figure 3-4a) et de Zr(IV) sur la silice par Takahashi *et al.* (1999) (Figure 3-4b). D'autres auteurs semblent observer cet effet (Murphy *et al.*, 1999; Xu *et al.*, 2006; Chen & Wang, 2007), mais l'analogie avec les données précédentes doit être regardée avec précautions. Certaines données posent problèmes car elles sont obtenues pour des concentrations totales en Th(IV) de $8,6 \cdot 10^{-5}$ et $3,23 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ dans un large domaine de pH (Xu *et al.*, 2006; Chen & Wang, 2007), ce qui peut sembler important au regard de la solubilité de Th(IV) (Rand *et al.*, 2007). Pour ce qui concerne les données de Murphy *et al.* (1999), si les données de sorption de Th(IV) sur l'hématite sont parfaitement superposables à celles de Reiller *et al.* (2002), les auteurs n'observent pas la décroissance de la sorption de Th(IV) au-delà du front de sorption car leur matière organique marine est entièrement sorbée sur l'hématite jusqu'à des valeurs de pH de 8. En fait, les rapports de concentrations entre matière organique et hématite ne sont pas les mêmes. Murphy *et al.* (1999) utilisaient 3,37 g.L⁻¹ d'hématite pour 16,5 mg.L⁻¹ de matière organique, alors que Reiller *et al.* (2002) utilisaient 50 mg.L⁻¹ d'hématite pour 11 mg.L⁻¹ d'acide humique. La surface de l'hématite était donc bien moins saturée en matière organique dans les expériences de Murphy *et al.* (1999) que dans celles de Reiller *et al.* (2002). La compétition entre complexation du thorium (IV) par le compartiment organique libre et la sorption sur l'hématite est donc moins forte dans le cas des expériences de Murphy *et al.* (1999), ce qui explique la plus forte sorption de Th(IV) en présence de matière organique avant le front de sorption et la moindre compétition après le front de sorption en comparaison des données de Reiller *et al.* (2002) (Figure 3-4a).

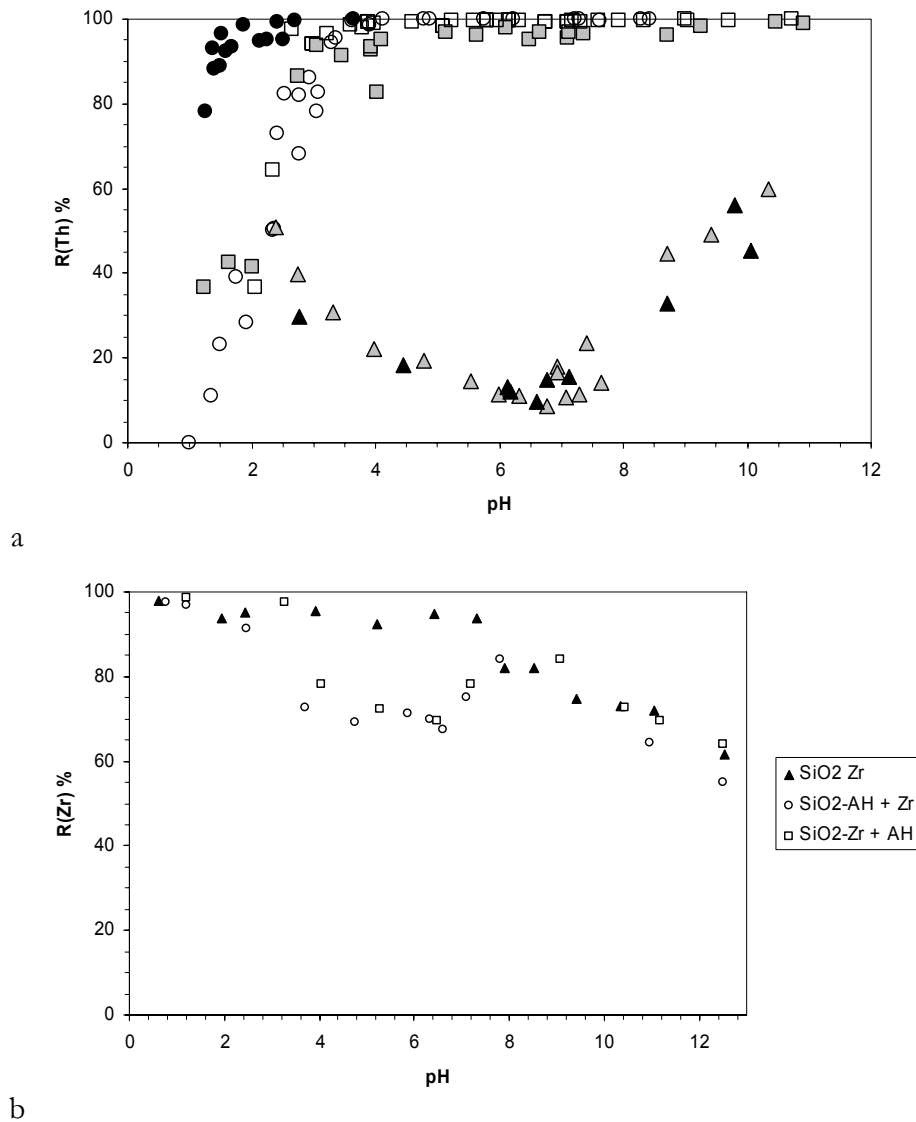


Figure 3-4 : Influence d'un extrait de matière organique sur la rétention d'un métal (IV) en présence d'acide humique : Th(IV) sur l'hématite (ronds vides, Murphy *et al.*, 1999; carrés vides et grisés, Reiller *et al.*, 2002) et en présence d'acide humique (triangles, Reiller *et al.*, 2002) et de matière organique marine (ronds pleins, Murphy *et al.*, 1999) (a) ; Zr sur la silice (Takahashi *et al.*, 1999) (b).

e. Neptunium (V)

Bien qu'il soit soumis à une réduction lente par les substances humiques, l'influence sur la rétention du neptunium (V) peut être étudiée. Le comportement est comparable aux cas rapportés jusqu'ici (alumine, Righetto *et al.*, 1988; alumine et silice, Righetto *et al.*, 1991; sol, Sakamoto *et al.*, 1995).

f. Uranium (VI)

En revanche, l'uranium (VI) semble montrer une particularité. L'augmentation de rétention avant le front de sorption est bien observée sur les :

- oxydes de fer (Ho & Miller, 1985; Payne *et al.*, 1996; Lenhart & Honeyman, 1999; Murphy *et al.*, 1999),
- les oxydes d'aluminium (Zuyi *et al.*, 2000),
- la silice ou le quartz (Labonne-Wall *et al.*, 1997),

- la kaolinite (Křepelová *et al.*, 2006),
- ou des composants de roches métamorphiques (phyllite, Schmeide *et al.*, 2000).

Hors de la présence de $\text{CO}_2(\text{g})$, les résultats de Křepelová *et al.* (2006) sur la kaolinite (Figure 3-5a) sont en légère contradiction avec les données de complexation disponibles jusqu'ici sur U(VI). En effet, si on se réfère aux données de Zeh *et al.* (1997), la complexation de U(VI) par les substances humiques n'intervient pas au-delà de pH 9. La compétition entre rétention sur la kaolinite et complexation humique devrait donner une plus forte diminution de rétention.

Une courbe de rétention en cloche (Figure 3-5b) est le plus souvent observée en équilibre avec le CO_2 atmosphérique (Payne *et al.*, 1996; Křepelová *et al.*, 2006). Ici aussi, contrairement aux attentes, la diminution de rétention attendue par la compétition entre les complexes $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n^{2-3n}$ semble être amoindrie par les acides humiques ; cela est visible dans les résultats de Payne *et al.* (1996) sur l'hématite, et encore plus clair pour les données de Křepelová *et al.* (2006) sur la kaolinite.

Dans l'état des résultats (Figure 3-5), il est clair que prises une à une, les séries montrent que les carbonates diminuent la sorption de U(VI) dans tous les systèmes. Mais il n'est pas usuel que les carbonates ne décrochent pas plus U(VI) d'une surface en présence d'acides humiques. Il n'est pas possible de distinguer si la formation d'espèces ternaires de surface incluant des carbonates est possible ou non ; soit par la modification de la surface, ou par la formation d'un complexe de surface mixte, ce qui pourrait ne pas revenir au même puisque nous ne connaissons pas l'état standard de notre système. Les études en XPS et EXAFS des complexes de surface n'incluent pas le cas des carbonates (Křepelová *et al.*, 2008).

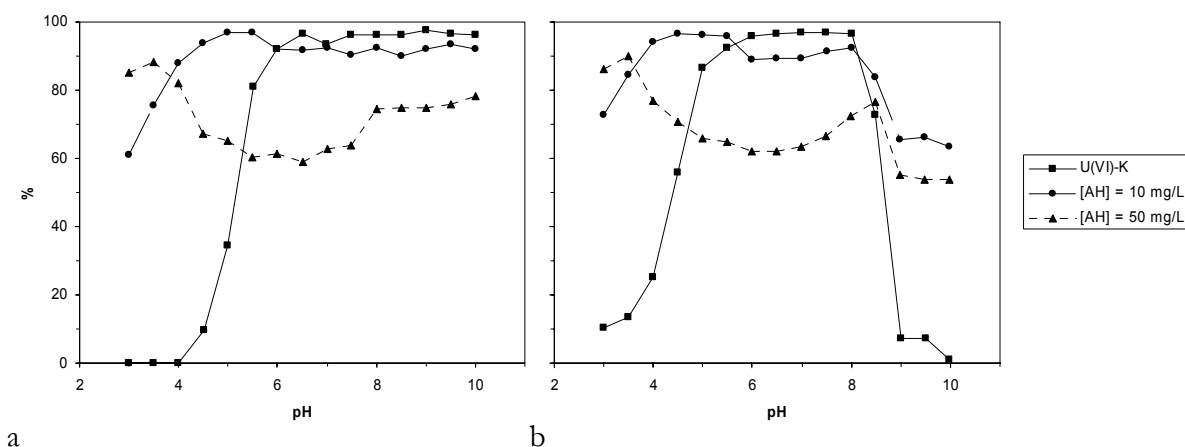


Figure 3-5 : Rétention de U(VI) dans le système kaolinite (4 g.L⁻¹)-AH hors présence (a) et en présence (b) de $\text{P}_{\text{CO}_2(\text{g})} = 10^{-3.5}$ atm (Křepelová *et al.*, 2006).

Lenhart & Honeyman (1999) ne constatent pas le même phénomène alors qu'ils utilisent soit un rapport 1:1 soit un rapport 1:10 entre le nombre de sites humiques ($52,9 \mu\text{mol}_{\text{site}}\cdot\text{L}^{-1}$) et les sites de surface ($67 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 0,9 et $9 \text{ g}_{\text{hématite}}\cdot\text{L}^{-1}$). Ceci est très étonnant car la formation de complexes humiques à $\text{pH} \geq 9$ n'est pas sensée intervenir d'après certaines données expérimentales (Zeh *et al.*, 1997), y compris hors de la présence de $\text{CO}_2(\text{g})$; nous avons déjà noté dans Reiller (2010) que certaines données expérimentales sur la complexation humique de U(VI) à $\text{pH} \geq 8$ étaient en contradiction (Laszak, 1997; Glaus *et al.*, 2000). Ceci nécessiterait sans doute des éclaircissements.

Ticknor *et al.* (1996) ont étudié l'influence d'un acide fulvique extrait d'une eau naturelle proche du laboratoire de recherche souterrain de Whiteshell (Canada), sur la rétention de U(VI) sur différents

minéraux. Ils obtiennent des valeurs de coefficients de partage R_d assez faibles pour l'uranium (VI) quelles que soient les conditions (Figure 3-6). Ceci est dû à l'influence des carbonates (56 mg L^{-1} soit $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) et du calcium ($2070\text{-}2120 \text{ mg L}^{-1}$ soit $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) sur la rétention de U(VI) dans ces solutions ($\text{pH} = 7,7$). Dans les quatre solutions, l'uranium (VI) doit se trouver sous forme de complexes carbonato-calciques, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 93 %, et $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 7%, (Dong & Brooks, 2006), qui diminuent fortement la rétention sur les minéraux (Bradbury & Baeyens, 2006), mais aussi la complexation par les substances humiques (Reiller, 2010). De plus, dans ces conditions l'évolution de la rétention n'est pas significative en présence d'acide fulvique, comme nous pourrions le voir dans le cas du plutonium (Figure 3-7). Ceci confirme le rôle compétiteur important des carbonates vis-à-vis des substances humiques dans le cas de l'uranium (VI).

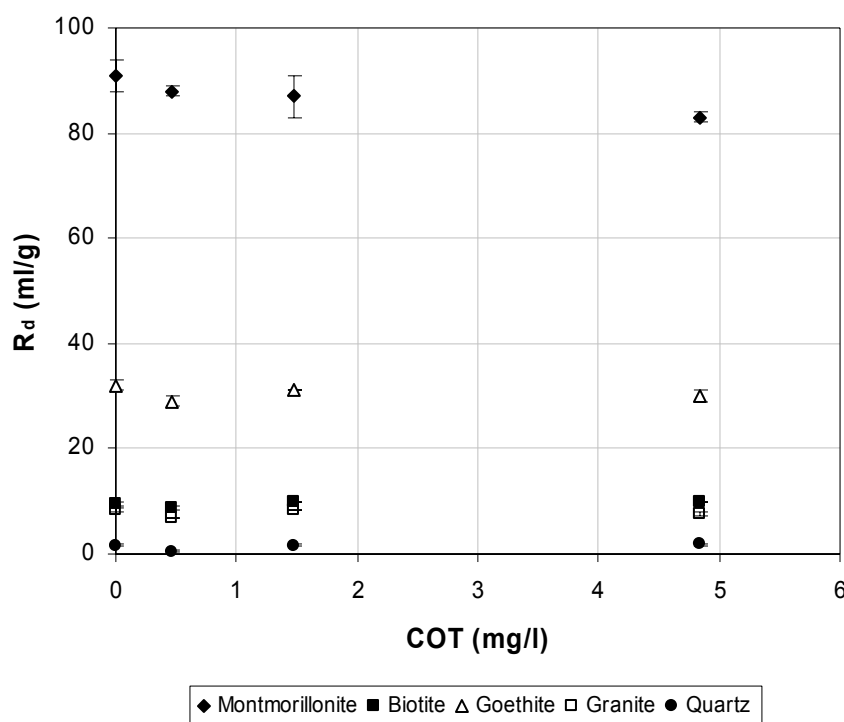


Figure 3-6 : Évolution des coefficients de partage de l'uranium sur différentes phases minérales en présence d'acide fulvique issu d'une eau naturelle (Whiteshell, Canada, d'après le Tableau 8 de Ticknor *et al.*, 1996).

g. Cas particulier du plutonium

Le cas du plutonium doit être traité à part car il subit une réaction rapide de réduction de Pu(VI) et Pu(V) par les acides humiques (Nash *et al.*, 1981; André & Choppin, 2000; Marquardt *et al.*, 2004) y compris en présence de phase de fer (Sanchez *et al.*, 1985). Un « équilibre » entre Pu(III) et Pu(IV) peut être postulé dans certains cas (Marquardt *et al.*, 2004).

Si la sorption de Pu(V) sur l'alumine- γ est comparable à celle de Np(V) (Bidoglio *et al.*, 1989), l'interaction avec un acide humique est très importante avant le front de sorption mais il est difficile de savoir sous quelle forme redox se trouve Pu. Le potentiel redox influe sur la désorption de Pu, initialement sous forme Pu(V), en présence de substances humiques, mais l'origine des substances humiques ne semble pas importante (Bidoglio *et al.*, 1989).

Ticknor *et al.* (1996) ont clairement montré que les acides fulviques inhibent la sorption du plutonium, supposé être à l'état +IV, à la surface de différentes phases minérales (Figure 3-7).

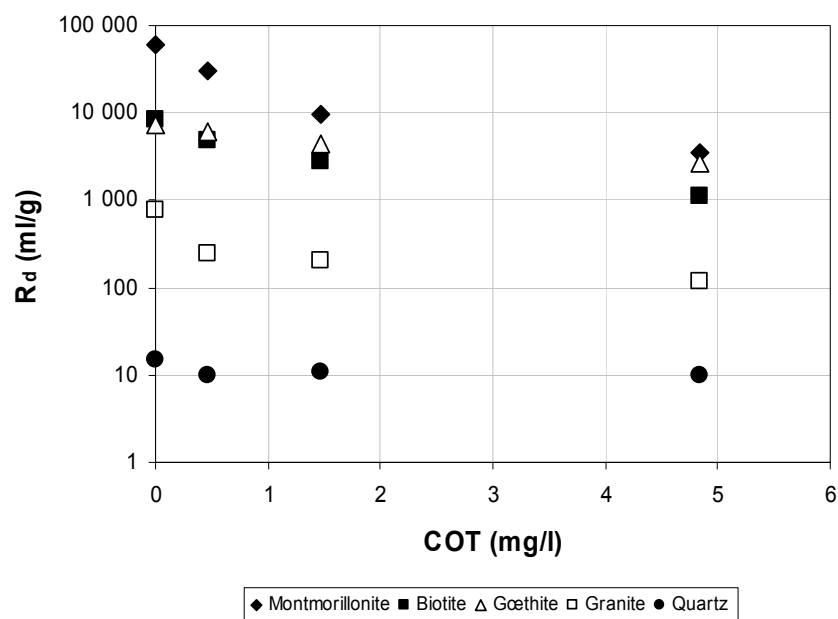


Figure 3-7 : Rétention du plutonium sur différentes surfaces minérales en présence d'acide fulvique issu d'une eau naturelle (Whiteshell, Canada) d'après Ticknor *et al.* (1996).

Banik *et al.* (2007) et Buda *et al.* (2008) proposent la rétention des systèmes actinides (III)/(IV)-kaolinite-AH et actinides (III)/(IV)-kaolinite-AF, pour Pu(III)/(IV), Th(IV) et Am(III), en atmosphère Ar ou air. Comme nous l'avons noté dans Reiller (2010), aucune donnée pour les actinides (III) n'est fournie dans les articles originaux bien que les auteurs annoncent des valeurs de $\log \beta$. Les comportements de sorption du Pu(III) et des systèmes An(III)/Kaolinite sont assez comparables pour Am et Pu, bien que la rupture soit plus brutale pour Pu, aussi bien en atmosphère Ar qu'en présence d'air. Les auteurs déterminent la fraction de Pu(III) fixée au acides humiques dans le surnageant après une ultrafiltration à 1 kDa. Ceci suppose que la taille des agrégats colloïdaux humiques dans le surnageant est la même que celle des agrégats intacts. Cette hypothèse n'est pas vérifiée. Les expériences sur Pu(IV), $c_{Pu} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, sont comparables à celles sur Th(IV), $c_{Th} = 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$.

h. Milieu alcalins et cimentaires

Le comportement des substances humiques n'a été que peu étudié dans les milieux très basiques comme les milieux cimentaires. Ceci est certainement dû au fait que des réactions d'hydrolyses alcalines interviennent (Kumke *et al.*, 2001; Brinkmann *et al.*, 2003). Dario *et al.* (2004; 2006) ont mis en évidence l'influence des acides fulviques sur la sorption de Eu(III) sur TiO_2 et sur un ciment de Portland (CEM-I) à pH 12,5. La rétention hors de la présence de molécules organiques sur les deux phases est comparable, et l'influence de l'acide fulvique est tout à fait comparable à celle de l'EDTA si elle est exprimée en mole de site ($4,6 \text{ mmol}_{\text{site}} \cdot \text{g}^{-1}$). La décroissance de rétention est même légèrement supérieure dans le cas des acides fulviques comparée au cas du système EDTA-ciment et dans le cas où une concentration en Ca est ajoutée à la suspension de TiO_2 .

Comme nous l'avons rappelé plus haut, la surface des ciments CEM-I à pH 12,5 est chargée positivement et la solution d'équilibre est tamponnée par Ca(OH)_2 ; la sorption des acides fulviques est donc possible bien que rien ne permette de prouver une quelconque interaction chimique. La sorption des acides fulviques sur le ciment est supérieure à celle observée sur TiO_2 (Figure 2-8, page 24). Il est donc permis de penser que les mécanismes impliqués dans l'inhibition de sorption de Eu(III) sont légèrement différents. Une part importante de masquage des sites du ciment peut être

attendue dans le cas des acides fulviques alors que la compétition entre sorption et complexation est attendue pour TiO_2 . L'ajout de Ca^{2+} vient confirmer cette hypothèse puisqu'il entraîne de manière générale une sorption accrue de substances humiques sur les oxydes (cf. § 2.2.8, page 39).

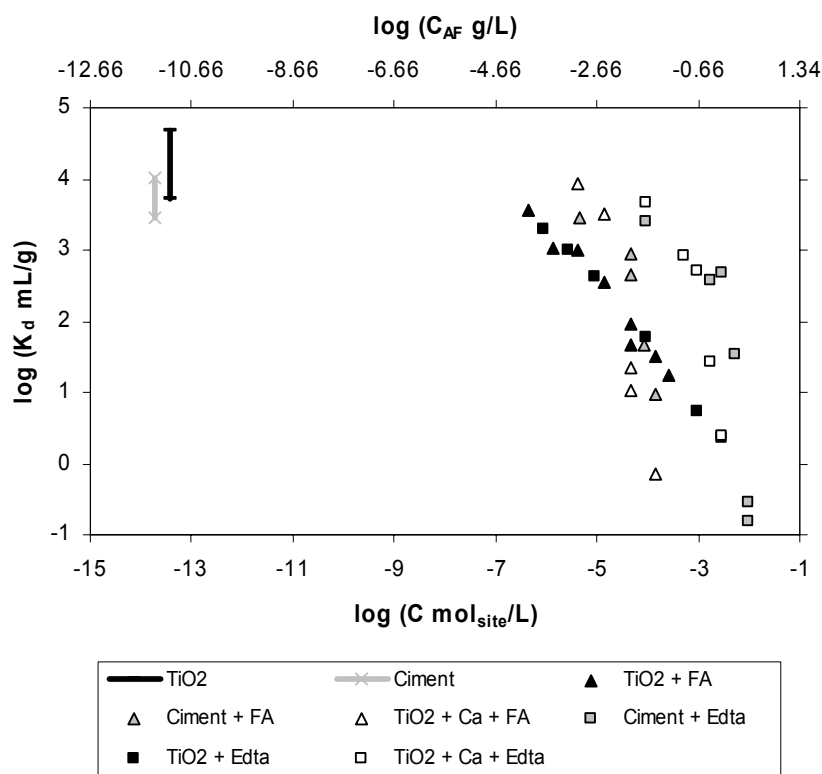


Figure 3-8 : Influence d'un acide fulvique sur la rétention de Eu(III) sur TiO_2 et un ciment de Portland (Dario *et al.*, 2004, 2006).

Rappelons ici que la valeur de pH 12,5 correspond à un ciment dégradé et que la sorption pourrait évoluer autour de cette valeur en suivant l'évolution du potentiel ζ (Pointeau *et al.*, 2006a; Pointeau *et al.*, 2006b; Pointeau *et al.*, 2008) (voir Figure 2-2, page 16).

3.1.2.3. Effet de la température

A l'image de l'influence de la température sur la sorption des substances humiques (Ghabbour *et al.*, 2004), l'effet de la température dans un système métal/organique/surface n'a reçu que peu d'intérêt. Ceci peut être représenté par les données d'un rapport du Laboratoire National d'Argonne (USA) qui n'a à notre connaissance pas fait l'objet de publication (Boggs & Seitz, 1984). La rétention de Am(III) sur un basalt est étudiée à 22 et 90°C. L'influence la plus sensible intervient aux plus faibles valeurs de concentrations en acides humiques. Il semble que la couverture organique amoindri l'effet de la température.

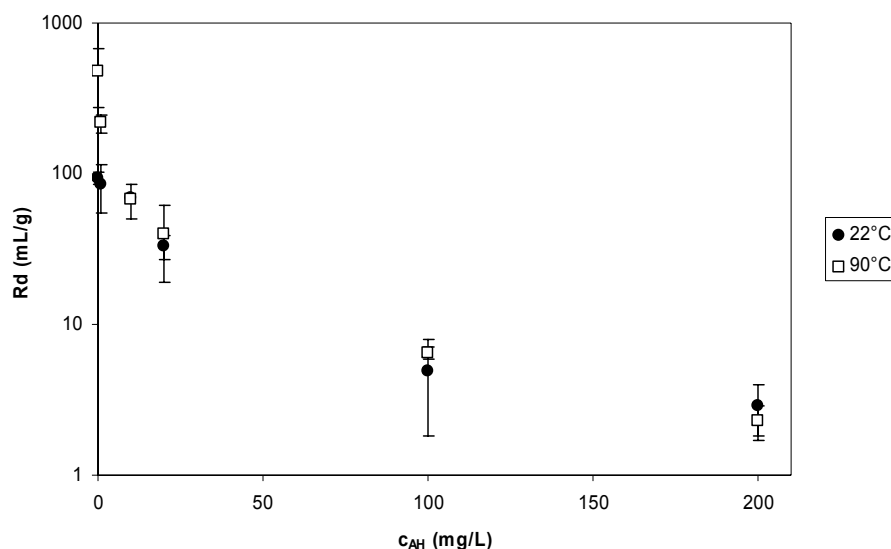


Figure 3-9 : Influence de la concentration en acide humique sur la sorption de Am(III) sur un basalt, pH 9,9 (Boggs & Seitz, 1984).

3.1.2.4. Force ionique

Nous avons pu voir plus haut que l'influence quantitative de la force ionique sur la rétention des fractions humiques est sensiblement différente du cas des ligands organiques simples : l'augmentation de la concentration en sel induit une agrégation des acides humiques qui accroît la rétention, alors que la compétition avec le sel de fond fait décroître la rétention des organiques simples. Les acides fulviques présentent un comportement intermédiaire.

L'influence de la force ionique sur la complexation des métaux a été traitée dans Reiller (2010). La L'augmentation de la concentration en sel de fond fait décroître les constantes apparentes des modèles opérationnels entre 10^{-3} mol L⁻¹ et 0,2 mol L⁻¹. Cette décroissance est interprétée par une augmentation de la fixation non spécifique du métal dans le cadre du modèle NICA-Donnan.

Il n'existe à notre connaissance pas d'étude dédiée à l'influence de la force ionique dans les systèmes métal-surface-matière organique. Il est donc difficile de statuer sur les influences croisées de la rétention des substances humiques, de la rétention du métal et de la complexation humique du métal.

3.1.2.5. Formation de milieux colloïdaux

L'influence de la présence de substances humiques sur la répartition en taille des particules en solutions donne des informations sur la formation de particules mixtes inorganiques-organiques de taille colloïdale ($1 \text{ nm} \leq \varnothing \text{ nm} \leq 450 \text{ nm}$). En suivant la co-nucléation d'hydroxy aluminosilicates en présence ou non de substances humiques marqués au carbone-14, Kim *et al.* (2007) ont suivi la répartition d'Am/Cm(III) et Eu(III) dans des mélanges Al, Si, AH par ultrafiltration séquentielle, aussi bien en sous-saturation qu'en sursaturation de SiO₂. Les auteurs montrent que la fraction colloïdale de ces mélanges est nettement favorisée par la présence d'acides humiques, et que la répartition du métal est fortement corrélée à la fraction d'AH dans la phase colloïdale. A titre d'exemple, pour une concentration totale en Si de 10^{-2} M, soit sursaturée par rapport à SiO₂, et $0 \leq c(\text{Al}) \text{ M} \leq 10^{-3}$, une concentration totale de 6,5 mg_{AH}/L augmente la proportion de phase colloïdale de 60-80% à 80-100% entre pH 6,6 et 7,8.

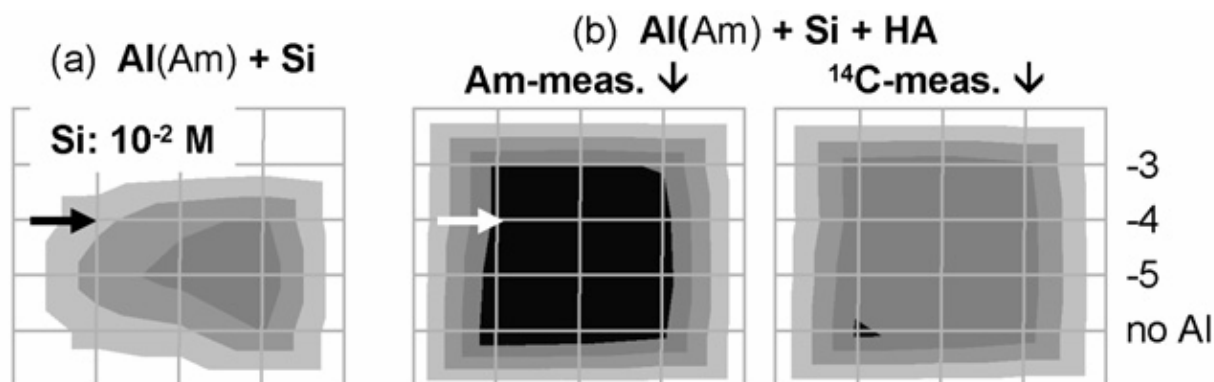


Figure 3-10 : Répartition de l'américium (a,b) et du carbone-14 (c) dans la phase colloïdale ($1 \leq \varnothing \text{ nm} \leq 450$) dans des phases d'hydroxy aluminosilicates, sans acide humiques (a), en présence de 6,5 mg/L d'acide humique (b,c), d'après Kim *et al.* (2007).

3.1.2.6. Sens d'addition

L'influence de l'ordre d'ajout des constituants d'un système métal/substances humiques/surface ne donne pas lieu à un comportement clair. Pour les éléments divalents et trivalents sur la silice ou une argile, l'influence de l'ordre d'ajout est relativement faible, voir nulle (Takahashi *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2009). En revanche, il peut être quantifiable dans le cas d'oxyde de fer (Davis, 1984; Davis & Bhatnagar, 1995; Vermeer, 1996), ou dépendre du temps de contact pour un oxyde d'aluminium (Wang *et al.*, 2004). Cet effet dépend du temps de contact et dans le cas du système Cm(III)/acide humique/ γ - Al_2O_3 , où on ne mesure plus d'effet après une dizaine de jours de contact (Wang *et al.*, 2004). De plus, cet ordre d'ajout semble dépendre de la concentration en métal (Davis & Bhatnagar, 1995) ; plus la concentration en métal est élevée, plus le sens d'addition est important.

En revanche, dans le cas des métaux (+IV), cet effet est beaucoup plus spectaculaire pour Zr(IV), Hf(IV) (Takahashi *et al.*, 1999) ou Th(IV) (Reiller *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2007), et n'est que faiblement perturbé après trois semaines de contact (Reiller *et al.*, 2005). Ce paramètre n'est pas clairement compris encore aujourd'hui. L'hypothèse que nous pouvons avancer est la différence de réactivité des métaux (IV) pour différentes fractions de substances humiques. Il a notamment été montré que Th(IV) a une interaction privilégiée avec les fractions les plus hydrophiles de la matière organique marine (Guo *et al.*, 2002; Quigley *et al.*, 2002). Les fractions hydrophiles présentent des cinétiques lentes de sorption sur les oxydes de fer (Gu *et al.*, 1994), ce qui pourrait expliquer ces phénomènes particuliers. Mais la comparaison entre substances humiques et ce type de matière organique n'est pas univoque (cf. § 3.1.2.2, page 45).

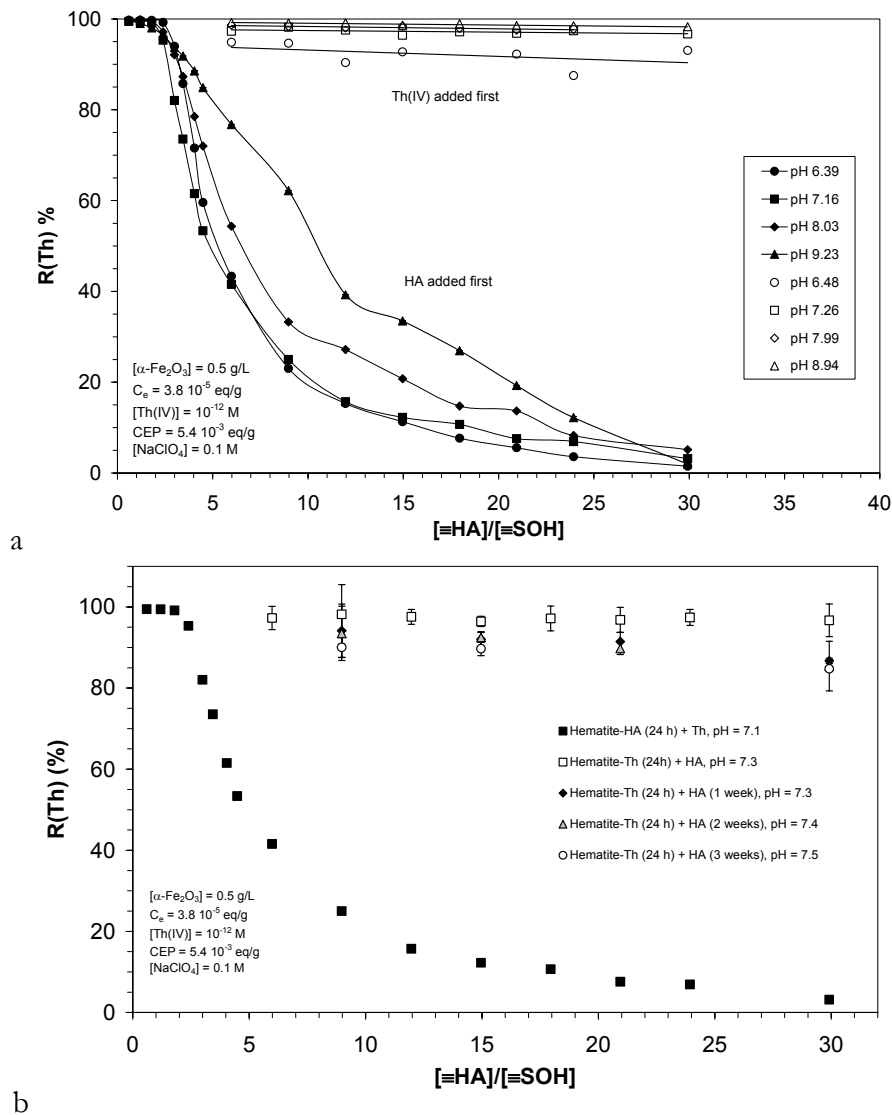


Figure 3-11: Influence de l'ordre d'ajout des constituants du système Th(IV)/acide humique/hématite (a) et influence du temps de contact à $pH \approx 7,3$ (Reiller *et al.*, 2005) (b).

Les données de Buda *et al.* (2008) sur l'influence de l'ordre d'ajout de Pu(III) dans le système kaolinite-AH Aldrich sont numérisées et reportées sur la Figure 3-12. Les données en K_d permettent de dire que tant que $pH \leq 6$, l'ordre d'ajout n'est pas important. Cependant, pour des valeurs de $pH \geq 6$, il apparaît une différence, qu'il est difficile de dire significative car les incertitudes sur le $\log K_d$ ne sont pas disponibles. Néanmoins, un ordre de grandeur d'écart entre les systèmes Kaolinite-Pu puis AH et AH-Pu puis Kaolinite, et finalement Pu-Kaolinite, n'est pas sans rappeler d'autres résultats de (Takahashi *et al.*, 1999; Reiller *et al.*, 2005) sur les éléments au degré d'oxydation +IV. Rappelons aussi que Marquardt *et al.* (2004) notent une oxydation de Pu(III) en Pu(IV) pour des valeurs de $pH \geq 6$. De plus, Buda *et al.* (2008) rapportent que le Pu sorbé sur la kaolinite est au degré d'oxydation +IV. L'hypothèse d'une oxydation dans le milieu ne peut donc être rejetée *a priori*.

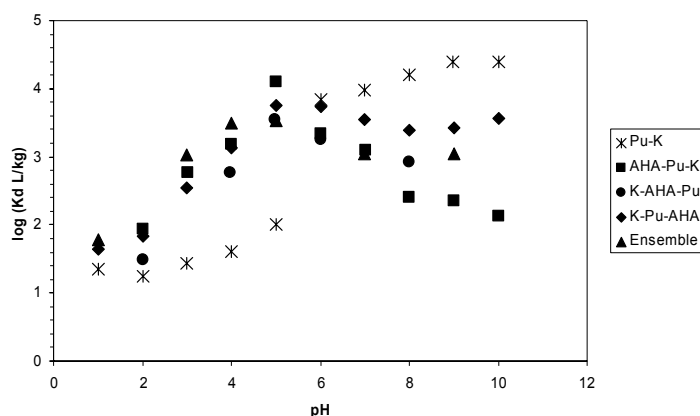


Figure 3-12 : Rétention du Pu(III) sur la kaolinite en présence d'acide humique (Buda *et al.*, 2008).

Le sens d'addition des composant du système peut être important, mais il est difficile actuellement d'en fournir un cadre précis. Pour les métaux divalents, en général l'effet semble faible mais dépend des rapports métal/surface et métal/substances humiques. Cet effet est surtout important dans le cas des actinides (IV). Dans le cas des lanthanides et actinides (III), l'influence de la cinétique pourrait être importante (battement de nappe, événements météoriques brutaux).

3.1.2.7. Études spectroscopiques

Le comportement des systèmes ternaires a aussi été étudié sous l'angle spectroscopique (Takahashi *et al.*, 1998; Takahashi *et al.*, 1999; Takahashi *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2004; Tan *et al.*, 2008). Les éléments de choix sont les lanthanides et les actinides (III). Les spectres de fluorescence et en XPS de Cm(III) et Eu(III) en système M(III)/substances humiques/surface sont différents de ceux en systèmes binaires (Wang *et al.*, 2004; Tan *et al.*, 2008). Il ne semble pas y avoir de différence entre les spectres des systèmes Eu(III)/acide humique/Al(OH)₃ et Eu(III)/acide fulvique/Al(OH)₃ (Tan *et al.*, 2008). Il est à noter que la résolution de ces spectres est assez faible et que des données récentes permettent de remettre en cause cette identité à plus haute résolution (Brevet *et al.*, 2009; Reiller & Brevet, 2010). Il en est de même pour les évolutions des décroissances de fluorescence où les systèmes ternaires semblent différents des systèmes binaires même si aucune valeur n'est fournie (Tan *et al.*, 2008). La décroissance bi-exponentielle de fluorescence des lanthanides et actinides (III) en système ternaire n'est en revanche pas clairement notée par les auteurs alors qu'elle est systématique en système Ln,An(III)/substance humique (Brevet *et al.*, 2009; Reiller & Brevet, 2010). Comme nous l'avons déjà évoqué, il n'y a pas de différence sur l'ordre d'ajout sur Cm(III) pour peu que le temps d'équilibre soit suffisamment long (11 jours, Wang *et al.*, 2004), confirmant les résultats sur les lanthanides (Takahashi *et al.*, 1999).

En ce qui concerne la formation de phases colloïdales co-nuclées, Kim *et al.* (2007) ont suivi par des excitation directe (382 nm) et indirecte (370 nm) la fluorescence du Cm(III) dans des mélanges Si-Al-AH. Il apparaît que les spectres de Cm dans les mélanges Al-Si-AH sont différents de ceux obtenus aussi bien en milieux humiques qu'en milieux hydroxy aluminosilicates seuls. Le spectre en excitation indirecte est aussi relativement moins intense et possède un temps de décroissance moins long qu'en excitation directe. Les auteurs estiment que Cm est donc inclus dans une structure « mixte » aussi bien aux aluminosilicates qu'aux molécules constituant les acides humiques. La taille de ces entités colloïdales, entre 10 et 20 nm en LIBD ne semble pas affectée par la présence d'AH.

3.1.2.8. Compétition

Les exemples d'expériences dédiées de compétition entre métal dans un système métal/substance humique/surface sont rares (Kretzschmar & Sticher, 1997; Dario *et al.*, 2006), et les résultats pour l'instant délicats à interpréter. Si l'on aborde le problème par l'angle de la stabilité des suspensions colloïdales, il semble que la compétition en métaux et Ca(II) n'ait que peu d'importance tant que les métaux sont à l'état de trace (Kretzschmar & Sticher, 1997).

En revanche, l'influence sur les valeurs de paramètres de rétention est moins claire. Pour Cd(II) (Warwick *et al.*, 1998), il semble que le facteur retard dans une colonne de sable soit diminué en présence de Ca(II) et de substances humiques en comparaison du système sans Ca(II). L'influence de l'ion Ca^{2+} dans le système n'est pas claire puisqu'il serait censé augmenter la rétention des acides humiques et donc d'augmenter le facteur retard.

Pour Eu(III)/Ca(II) sur TiO_2 à pH 12,5 en présence d'acide fulvique (Dario *et al.*, 2006), comme nous l'avons vu plus haut Ca(II) ne semble pas influencer sur la sorption d'un acide fulvique (Figure 2-8a, page 24), mais retarde la désorption de Eu(III) (Figure 3-8, page 50). En revanche, le front de désorption de Eu(III) est plus abrupte en présence de Ca(II). Ces données sont obtenues à pH 12,5 et leur application dans des pH moins alcalins devrait être vérifiée.

L'influence de la compétition avec un autre métal, notamment un majeur tel que Ca(II) n'est pas encore très clairement établie. Il semble que cet effet soit notable en remobilisant des éléments fixés dans des milieux fixant faiblement la matière organique (sable). L'influence sur les oxydes n'a été observée que dans des milieux alcalins.

3.1.2.9. Migration/Transport

L'influence de la matière organique naturelle sur la migration des radionucléides dans des sols a été montrée clairement, que ce soit par analyse des données de terrain, ou par expériences dédiées en laboratoire. Citons à titre d'exemple :

- le cas des lanthanides et actinides (III) (Marley *et al.*, 1993; Artinger *et al.*, 1998; McCarthy *et al.*, 1998a; McCarthy *et al.*, 1998b; Warwick *et al.*, 2000; Artinger *et al.*, 2002b; Bryan *et al.*, 2005) ;
- le neptunium (V), accompagné d'une réduction en Np(IV) (Artinger *et al.*, 2000) ;
- l'uranium (VI) (Crançon, 2001; Nagasaki, 2001; Artinger *et al.*, 2002b; Crançon & van der Lee, 2003; Luo & Gu, 2009; Crançon *et al.*, 2010) ;
- le thorium (IV) (Marley *et al.*, 1993).

Les expériences menées en laboratoires ont été en général sur des colonnes de matériaux sableux, donc à faible interaction pour les substances humiques (Artinger *et al.*, 1998; Artinger *et al.*, 2000; Warwick *et al.*, 2000; Artinger *et al.*, 2002a; Artinger *et al.*, 2002b). Dans ces cas, une part non négligeable du métal associée aux substances humiques migre plus vite que de la phase mobile, par le biais d'un transport colloïdal. Le cation associé à une particule n'a plus accès à toute la largeur des pores et est transporté statistiquement dans des zones d'écoulement plus rapide. La migration dépend fortement du temps de mise en équilibre entre le métal et les substances humiques et du temps de séjour dans la colonne (Artinger *et al.*, 2002a).

Des tentatives de prises en compte du fractionnement des substances humiques lors de la migration en contact avec des phases plus réactives sont à l'étude. Des résultats ont été obtenus dans

le cadre du projet intégré FUNMIG (Abrahamsen *et al.*, 2007; Farelly *et al.*, 2007; Abrahamsen *et al.*, 2008), mais jusqu'à présent aucune publication n'est parue à ce jour.

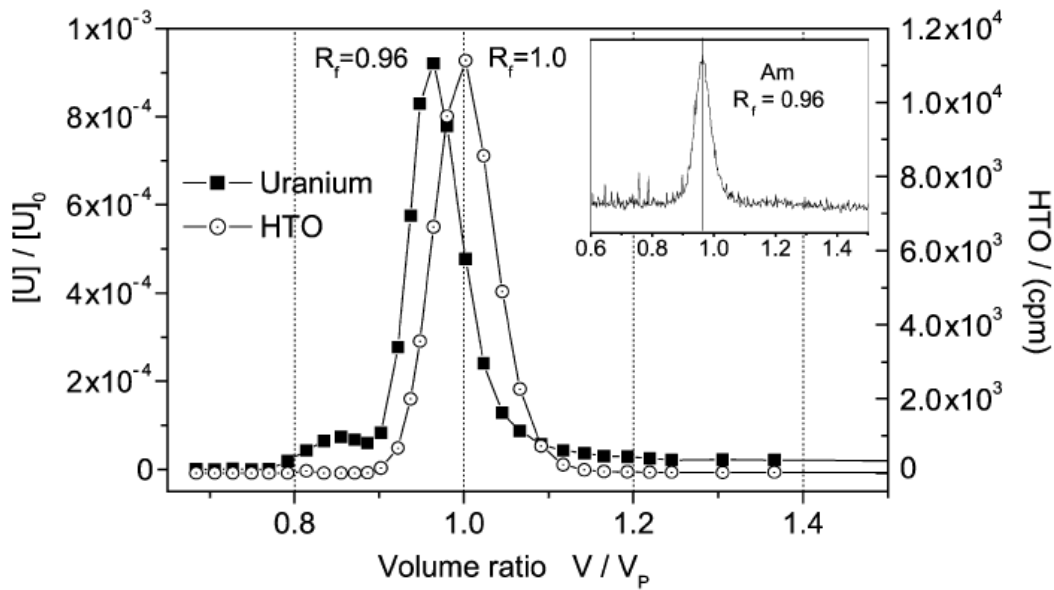


Figure 3-13 : Courbe de percée de l'uranium et de HTO lors d'expérience de migration en colonne de sable (quartz pleistocien, Gorleben, Allemagne, Artinger *et al.*, 2002b) et comparaison avec les données de l'américium.

Dans le cas de l'uranium, les substances humiques favorisent la migration d'une faible partie de masse d'uranium appauvri à la vitesse de l'eau dans les horizons superficiels d'un sol sableux (podzol) des Landes (Crançon, 2001; Crançon & van der Lee, 2003; Crançon *et al.*, 2010). Il semble aussi que les substances humiques favorisent la solubilisation et l'élution de U(IV), préalablement bioréduit dans un sol (Luo & Gu, 2009).

3.2. Modélisation d'un système métal-substance humique-surface

Parmi les modélisations de types opérationnels des interactions acide humique-métal, seuls les modèles de types discrets ont fait jusqu'à présent l'objet d'applications à des systèmes ternaires. Les modèles les "plus évolués", tels que les modèles polyélectrolytiques et de neutralisation de charge, n'ont pas fait l'objet de ce type d'application.

Par une simple application de modèle K_d , la sorption d'un métal est soit sous estimée pour les plus faibles concentrations en acides humiques, soit surestimée pour les concentrations les plus fortes (Samadfam *et al.*, 1998; Samadfam *et al.*, 2000b) (Figure 3-14).

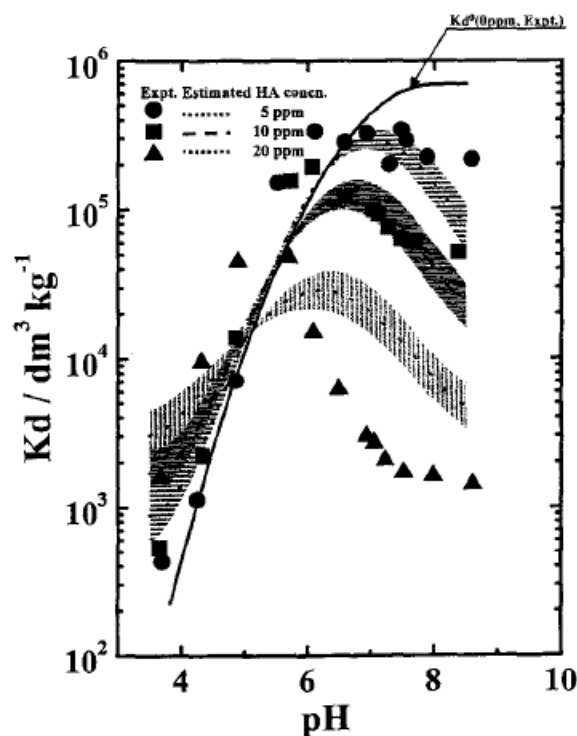


Figure 3-14 : Coefficient de sorption expérimental et calculé de Eu(III) sur la kaolinite (Samadfam *et al.*, 1998).

3.2.1. Modélisation de type complexation de surface

Il existe de nombreux exemples de recombinaison de systèmes binaires permettant de décrire le comportement d'un système ternaire (Hsi & Langmuir, 1985; Laflamme & Murray, 1987; Zachara *et al.*, 1987; Hunter *et al.*, 1988; Waite *et al.*, 1994; Morrison *et al.*, 1995; Nilsson *et al.*, 1996; Del Nero *et al.*, 1998)

L'application de ce type de modèle pour la sorption de la matière organique sur les surfaces paraît difficile. Nous avons vu que l'adsorption des fractions humiques et fulviques de la MON implique des phénomènes de fractionnement des molécules constituant les agrégats. De plus l'influence de la force ionique n'est pas la même pour les fractions humiques et fulviques (cf. § 2.2.3.2, page 25). La définition d'un objet thermodynamique « site humique » dans une structure en agrégat colloïdal implique une organisation de cet agrégat autour du métal. Le fractionnement des composants de l'agrégat peut ne pas être sans conséquence sur la structure du site. Il a été aussi montré que la structure des agrégats évolue lors de la sorption sur une surface. Ainsi, il apparaît que l'objet thermodynamique « site humique » n'est plus le même en solution et sorbé sur une surface. Ceci permet de comprendre pourquoi la recombinaison de système binaire ne permet pas de décrire un système ternaire.

Néanmoins, l'utilisation d'un modèle répondant le plus souvent à un objectif défini par l'utilisateur, l'application des modèles de complexation de surface a été faite à de nombreuses reprises (Davis, 1984; Labonne-Wall *et al.*, 1997; Lenhart & Honeyman, 1999; Murphy *et al.*, 1999), mais le plus souvent sans les tester en dehors de leur domaine de définition, tel qu'ont pu le faire Samadfam *et al.* (1998; 2000b).

3.2.2. Modélisation par le modèle NICA-Donnan

Le modèle NICA-Donnan (Reiller, 2010, et références incluses), a fait l'objet d'applications à un système ternaire dans le cas d'un acide humique (Robertson, 1996; Vermeer, 1996; Vermeer *et al.*, 1998; Vermeer & Koopal, 1998; Vermeer *et al.*, 1999; Vermeer & Koopal, 1999; Lumsdon, 2004), et d'un acide fulvique (Christl & Kretzschmar, 2001; Heidmann *et al.*, 2005).

La déviation de l'additivité linéaire des modèles a été observée à des degrés divers dans tous les cas. Néanmoins, dans le cas des acides fulviques, la déviation semble pouvoir être interprétée en terme d'influence électrostatique (Heidmann *et al.*, 2005; Weng *et al.*, 2008b). La déviation est plus forte dans le cas du système Ca(II)-acide fulvique-gœthite que dans le cas du système Cu(II)-acide fulvique-gœthite. Rappelons que dans le cadre du modèle NICA-Donnan, Ca(II) est considéré comme majoritairement en interaction électrostatique avec les substances humiques, alors que Cu(II) est fixé de manière spécifique (Reiller, 2010, et références incluses). Rappelons aussi que du point de vue de l'influence de la force ionique, les acides fulviques ont un comportement plus proche de celui des complexants organiques simples. Il n'est donc pas étonnant que la déviation entre combinaisons linéaires des modèles de sorption puisse être plus facilement expliquée pour les acides fulviques.

Dans le cas des acides humiques, Lumsdon (2004) propose des adaptations de différents modèles pour pouvoir représenter les écarts dans les additions des systèmes binaires dans le cas d'un sol. Il propose notamment la prise en compte de l'aluminium et du fer réactif (respectivement par HCl et oxalate d'ammonium) en tant que compétiteurs des cations. Ces déterminations pourraient être surestimées étant données les variations de la cinétique de dissolution en présence de substances humiques (cf. § 2.2.6, Figure 2-15, page 33). Cette prise en compte dans les conditions réelles pourrait en revanche se révéler intéressante à mener.

Comme nous l'avons noté plus haut, une adaptation des modèles binaires CD-MUSIC, LCD et NICA-Donnan a été proposée au cas particulier des acides humiques (Weng *et al.*, 2007). A notre connaissance, l'adaptation au système ternaire n'a pas encore été publiée. Néanmoins, le schéma de la Figure 1-1 (cf. page 9) permet de montrer les différences qu'il est raisonnable d'attendre en terme d'occupation spatiale sur une interface (Weng *et al.*, 2008a). Il permet de comprendre qu'une partie seulement des acides humiques est soumis à l'interface électrique, et que de nombreuses réactions d'échanges peuvent avoir lieu à l'interface.

3.2.3. Modélisations « cinétiques »

Les approches précédentes reposent sur le concept d'équilibre. Des approches différentes incluant l'aspect cinétique des interactions ont été proposées (Schüßler *et al.*, 2000; Warwick *et al.*, 2000; Bryan *et al.*, 2005; Bryan *et al.*, 2007). Ces modèles reposent sur la définition de deux compartiments d'interaction entre les substances humiques et un métal :

- Un compartiment d'échange rapide en équilibre défini par une constante K_{eq} ;
- Un compartiment de cinétique très lente dit non échangeable défini par deux constantes de vitesse.

Les modèles évoqués ci-dessus sont tous bâtis sur le même principe résumé sur la Figure 3-15.

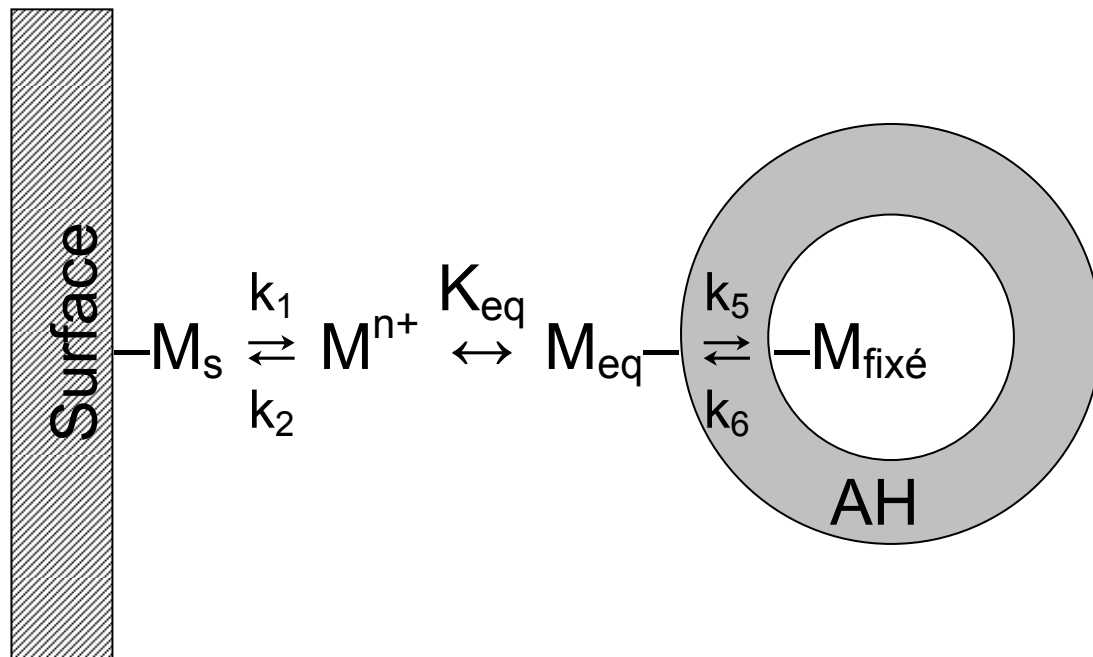


Figure 3-15 : Système de processus et de paramètres utilisés pour décrire les expériences en colonne de Warwick *et al.* (2000).

La totalité de ces études est faite sur des sables ayant une très faible interaction avec les substances humiques. Une adaptation à des phases ayant une plus grande interaction (magnétite, goëthite, hématite) a été menée dans le cadre du projet intégré européen FUNMIG (Abrahamsen *et al.*, 2008), mais aucune publication n'est parue à ce jour, ni en court d'écriture (Bryan N.D., Comm. Pers.).

4. CONCLUSION

Le but de cette note était de proposer un bilan critique de l'influence des mécanismes de rétention de la matière organique naturelle sur la migration des radionucléides. Nous avons pu voir que s'il existe une littérature riche dans ce domaine, un grand nombre de ces références reste descriptif et ne propose pas de modélisation. La difficulté de modélisation de ces systèmes vient sans doute de la difficulté qu'il y a à conceptualiser la rétention des agrégats colloïdaux hétérogènes de matière organique naturelle, et leurs interactions avec les surfaces minérales.

Nous avons clairement vu que l'interaction de la matière organique avec les minéraux implique des réactions différentes en fonction des propriétés physico-chimiques des fractions qui la composent, et des propriétés des minéraux eux-mêmes. Que ce soit en terme :

- de réactivité avec la surface, ou avec les métaux présents ;
- de polarité ;
- de faculté à former des agrégats ;
- d'interactions électrostatiques avec la surface ;
- d'interactions faibles entre les constituants des agrégats.

Ces difficultés de conceptualisation entraînent une difficulté de modélisation des systèmes métal-organique-surface, puisque dans les faits, l'énergie libre d'un des constituants est grandement modifiée lors du phénomène de rétention. Rappelons ici que de manière générale, la dissolution des surfaces par la présence de matière organique est très peu prise en compte lors des tentatives de modélisations. Ce qui pourrait être à l'origine de biais, même si la présence de matière organique tend à passiver les surfaces dans des milieux modérément acides à neutres.

Les aspects cinétiques sont aussi largement à prendre en compte dans ces systèmes pour l'application à des cas réels. Nous avons vu que si la matière organique peut permettre une migration accélérée, celle-ci dépend très sensiblement du temps de contact entre métal et matière organique et du temps de séjour dans le milieu. De même, la réversibilité des systèmes n'est pas toujours assurée, et elle semble dépendre d'une cinétique de l'ordre d'une dizaine de jours pour les actinides (III), et encore plus lente pour les actinides (IV). Dans le cas de transport rapide, la matière organique peut être un facteur accélérant, alors que dans le cas d'un transport lent, elle peut être un facteur retardant.

La modification de conditions géochimiques semble aussi un facteur important dans ces systèmes. Les plus influents semblent être les variations de force ionique – intrusion d'eau météorique –, de pH , et de concentrations en cations majeurs. Ici encore une distinction doit être faite entre les différents compartiments de la matière organique selon qu'ils sont susceptibles de former des agrégats colloïdaux ou non. La stabilisation des colloïdes inorganiques par la formation d'une « enveloppe » organique, par exemple lors de la nucléation est aussi un phénomène difficilement modélisable aujourd'hui.

Il existe actuellement plusieurs pistes de réflexion sur les adaptations nécessaires des modèles de description des interactions des systèmes métal-organiques-surface. Les plus satisfaisants sont ceux ne prenant en compte que les fractions de matière organique ne formant pas d'agrégats colloïdaux : les acides fulviques. Ces modèles sont principalement le résultat d'ajustements et reposent encore sur un certain nombre de biais ; notamment la détermination de la concentration en acide fulvique par UV-Visible. Néanmoins, leur application en laboratoire semble prometteuse.

Pour les acides humiques, les approches qui consistent en l'adaptation de l'énergie libre des compartiments de la matière organique ne sont encore qu'à des phases préliminaires de développement, et nécessiteront des données fondamentales sur les évolutions de structures des acides humiques lors de la sorption (diffusion de neutrons, diffusion de rayons-X, AFM, fluorescence laser...).

La proposition de modèles opérationnels est toujours possible, mais nous avons vu que leurs extrapolations en dehors des domaines de validation sont très incertaines. L'utilisation de tels modèles pour représenter la variation de paramètres physico-chimiques tels que le pH , la force ionique, la variation en cation majeur ou la formation de colloïdes inorganiques, lors d'événements météoriques ou d'un battement de nappe par exemple, devra être interprétée avec beaucoup de prudence.

5. REFERENCES

- Abrahamsen L.G., Farelly D.H., Pitois A., Ivanov P., Warwick P., Evans N.D.M., Knight L. & Bryan N.D. (2007). Kinetic studies of the quartz/sand, Eu^{3+} and humic acid ternary system. In *2nd Annual Workshop Proceedings of the 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.), p. 179-185. SKB. Stockholm, <http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-07-05webb.pdf>.
- Abrahamsen L.G., Ivanov P., Pitois A., Li N., Bryan N.D., Warwick P. & Evans N.D.M. (2008). Testing a kinetic humic acid/metal ion/mineral surface ternary system model. In *3rd Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project "Fundamental Processes of Radionuclide Migration" (6th EC FP IP FUNMIG) - Edinburgh 26-29 November 2007*, <http://www.nda.gov.uk/documents/upload/3rd-Annual-Workshop-Proceedings-of-the-Integrated-Project-Fundamental-Processes-of-Radionuclide-Migration-6th-EC-FP-IP-FUNMIG.pdf> (Buckau G., Kienzler B., Duro L., Montoya V. & Delos A., Eds.), p. 347-355. Nuclear Decommissioning Authority. London.
- Alberts J.J. & Orlandini K.A. (1981). Laboratory and field studies of the relative mobility of Pu-239, Pu-240 and Am-241 from lake-sediments under oxic and anoxic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1931.
- Ali M.A. & Dzombak D.A. (1996a). Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1061.
- Ali M.A. & Dzombak D.A. (1996b). Effects of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 291.
- Alliot C., Bion L., Mercier F. & Toulhoat P. (2005a). Sorption of aqueous carbonic, acetic, and oxalic acids onto α -alumina. *J. Colloid Interface Sci.* **287**, 444.
- Alliot C., Vitorge P., Bion L. & Mercier F. (2005b). Effect of aqueous acetic, oxalic and carbonic acids on the adsorption of uranium(VI) onto α -alumina. *New J. Chem.* **29**, 1409.
- Alliot C., Bion L., Mercier F., Vitorge P. & Toulhoat P. (2005c). Effect of aqueous acetic, oxalic and carbonic acids on the adsorption of americium onto α -alumina. *Radiochim. Acta* **93**, 435.
- Alliot C., Bion L., Mercier F. & Toulhoat P. (2006). Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto α -alumina. *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 573.
- André C. & Choppin G.R. (2000). Reduction of Pu(V) by humic acid. *Radiochim. Acta* **88**, 613.
- Artinger R., Kienzler B., Schüßler W. & Kim J.I. (1998). Effects of humic substances on the ^{241}Am migration in a sandy aquifer: column experiments with Gorleben groundwater/sediment systems. *J. Contam. Hydrol.* **35**, 261.
- Artinger R., Marquardt C.M., Kim J.I., Seibert A., Trautman N. & Kratz J.V. (2000). Humic colloid-borne Np migration: influence of the oxidation state. *Radiochim. Acta* **88**, 609.
- Artinger R., Schüßler W., Schäfer T. & Kim J.I. (2002a). A kinetic study of Am(III)/humic colloid interactions. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4358.
- Artinger R., Rabung T., Kim J.I., Sachs S., Schmeide K., Heise K.H., Bernhard G. & Nitsche H. (2002b). Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *J. Contam. Hydrol.* **58**, 1.
- Avena M.J. & Koopal L.K. (1998). Desorption of humic acids from an iron oxide surface. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2572.
- Avena M.J., Vermeer A.W.P. & Koopal L.K. (1999). 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. (1999). Kinetics of humic acid adsorption at solid water interface. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2739.
- Bai S.Q., Tsuji Y., Okaue Y. & Yokoyama T. (2008). First detection of a silicic acid complex with a catechol derivative under natural conditions. *Chem. Lett.* **37**, 1168.
- Banaitis M.R., Waldrip-Dail H., Diehl M.S., Holmes B.C., Hunt J.F., Lynch R.P. & Ohno T. (2006). Investigating sorption-driven dissolved organic matter fractionation by multidimensional fluorescence spectroscopy and PARAFAC. *J. Colloid Interface Sci.* **304**, 271.
- Banik N.L., Buda R.A., Burger S., Kratz J.V. & Trautmann N. (2007). Speciation and interactions of plutonium with humic substances and kaolinite in aquifer systems. *J. Alloys Comp.* **444**, 522.
- Barnum D.W. (1970). Catechol complexes with silicon. *Inorg. Chem.* **9**, 1942.
- Barnum D.W. (1972). Reaction of catechol with colloidal silica and silicic acid in aqueous ammonia. *Inorg. Chem.* **11**, 1424.
- Baston G.M.N., Berry J.A., Bond K.A., Brownsword M. & Linklater C.M. (1992). Effects of organic degradation products on the sorption of actinides. *Radiochim. Acta* **58-59**, 349.
- Baston G.M.N., Berry J.A., Bond K.A., Boulton K.A., Brownsword M. & Linklater C.M. (1994). Effects of cellulosic degradation products on uranium sorption in the geosphere. *J. Alloys Comp.* **213**, 475.
- Beneš P., Stamberg K., Siroky L. & Mizera J. (2002). Radiotracer study of sorption of europium on Gorleben sand from aqueous solutions containing humic substances. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **254**, 231.
- Bennett P.C., Melcer M.E., Siegel D.I. & Hassett J.P. (1988). The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1521.
- Bennett P.C. (1991). Quartz dissolution in organic rich aqueous systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1781.
- Bergamaschi B.A., Tsamakis E., Keil R.G., Eglinton T.I., Montlucon D.B. & Hedges J.I. (1997). The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1247.

- Berner R.A., Westrich J.T., Graber R., Smith J. & Martens C.S. (1978). Inhibition of aragonite precipitation from supersaturated seawater: A laboratory and field study. *Am. J. Sci.* **278**, 816.
- Berry J.A., Bond K.A., Ferguson D.R. & Pilkington N.J. (1991). Experimental studies of the effects of organic materials on the sorption of uranium and plutonium. *Radiochim. Acta* **52-3**, 201.
- Biber M.V. & Stumm W. (1994). An in-situ ATR-FTIR study - the surface coordination of salicylic acid on aluminum and iron(III) oxides. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 763.
- Bidoglio G., de Plano A. & Righetto L. (1989). Interactions and transport of plutonium-humic acid particles in groundwater environments. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **127**, 823.
- Blesa M.A., Borghi E.B., Maroto A.J.G. & Regazzoni A.E. (1984a). Adsorption of EDTA and Iron-EDTA complexes on magnetite and the mechanism of dissolution of magnetite by EDTA. *J. Colloid Interface Sci.* **98**, 295.
- Blesa M.A., Maroto A.J.G. & Regazzoni A.E. (1984b). Boric adsorption on magnetite and zirconium dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* **99**, 32.
- Boggs S. & Seitz M.G. (1984). The influence of dissolved organic substances in groundwater on sorption behavior of americium and neptunium. Rapport Argonne National Laboratory, ANL-83-84. Argonne, Illinois, USA, <http://dx.doi.org/10.2172/5231011>.
- Boily J.F. & Fein J.B. (2000). Proton binding to humic acids and sorption of Pb(II) and humic acid to the corundum surface. *Chem. Geol.* **168**, 239.
- Bondietti G., Sinniger J. & Stumm W. (1993). The reactivity of Fe(III) (hydr)oxides: Effects of ligands in inhibiting the dissolution. *Colloids Surf. A* **79**, 157.
- Bradbury M.H. & Baeyens B. (2002). Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2325.
- Bradbury M.H. & Baeyens B. (2006). Effect of inorganic carbon on the sorption of Ni(II), U(VI) and Eu(III) on illite. In *1st Annual Workshop Proceedings of Integrated Project "Fundamental processes of Radionuclide Migration" (IP FUNMIG)*, CEA-R-6122 (Reiller P., Buckau G., Kienzler B., Duro L. & Martell M., Eds.), p. 225-229. CEA. 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.
- Brinkmann T., Abbt-Braun G. & Frimmel F.H. (2003). Alkaline degradation of dissolved organic matter. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **31**, 213.
- Bryan N.D., Barlow J., Warwick P., Stephens S., Higgs J.J.W. & Griffin D. (2005). The simultaneous modelling of metal ion and humic substance transport in column experiments. *J. Environ. Monitor.* **7**, 196.
- Bryan N.D., Jones D.L.M., Keepax R.E., Farrelly D.H., Abrahamsen L.G., Pitois A., Ivanov P., Warwick P. & Evans N. (2007). The role of humic non-exchangeable binding in the promotion of metal ion transport in groundwaters in the environment. *J. Environ. Monitor.* **9**, 329.
- 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.
- Buleva M. & Petkanchin I. (1999). Interaction of humic substances with silica and alumina colloids: adsorption and stability. Electro-optical study. *Colloids Surf. A* **151**, 225.
- 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.), p. 97-104. Springer. Berlin.
- Chen C.L. & Wang X.K. (2007). Sorption of Th (IV) to silica as a function of pH, humic/fulvic acid, ionic strength, electrolyte type. *Appl. Radiat. Isot.* **65**, 155.
- Chenu C. & Stotzky G. (2002). Interactions between microorganisms and soil particles: An overview. In *Interactions between soil particles and microorganisms: Impact on the terrestrial ecosystem* (Huang P.M., Bollag J.M. & Senesi N., Eds.), p. 3-39. Wiley-VCH-Verlag. Weinheim.
- Chin P.-K.F. & Mills G.L. (1991). Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: Effects of organic ligands. *Chem. Geol.* **90**, 307.
- 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.
- Chorover J. & Amistadi M.K. (2001). Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 95.
- Christl I. & Kretzschmar R. (2001). Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3435.
- 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.
- Cleveland J.M. & Rees T.F. (1976). Investigation of solubilization of plutonium and americium in soil by natural humic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **10**, 802.
- Courchesne F., Gobran G.R. & Dufresne A. (1995). The role of humic acid on sulfate retention and release in a podzol. *Water, Air, Soil Pollut.* **85**, 1813.
- Courchesne F., Laberge J.F. & Dufresne A. (1999). Influence of soil organic matter on sulfate retention in two Podzols in Quebec, Canada. *Can. J. Soil Sci.* **79**, 103.
- Crançon P. (2001). Migration de l'uranium dans un podzol. Le rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe: application aux Landes de Gascogne, Thèse, Université de Grenoble 1, Saint-Martin-d'Hères, France. <http://inisdb.iaea.org/inis/php/download.php?s=p&m=32062144>, Grenoble, France.

- Crançon P. & van der Lee J. (2003). Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochim. Acta* **91**, 673.
- Crançon P., Pili E. & Charlet L. (2010). Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Sci. Total Environ.* **408**, 2118.
- Cromières L., Moulin V., Fourest B. & Giffaut E. (2002). Physico-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: Experimentation and modelling. *Colloids Surf. A* **202**, 101.
- 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.
- Dario M., Molera M. & Allard B. (2004). Effect of organic ligands on the sorption of europium on TiO₂ and cement at high pH. Rapport SKB, TR-04-04. Stockholm, Sweden, www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-04-04webb.pdf.
- Dario M., Molera M. & Allard B. (2006). Sorption of europium on TiO₂ and cement at high pH in the presence of organic ligands. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **270**, 495.
- Davis A.P. & Bhatnagar V. (1995). Adsorption of cadmium and humic acid onto hematite. *Chemosphere* **30**, 243.
- Davis J.A. & Leckie J.O. (1978a). Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 1309.
- 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. (1978b). 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. & Gloor R. (1981). Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminum oxide. Effect of molecular weight. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 1223.
- Davis J.A. (1982). Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2381.
- Davis J.A. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 679.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G. & Dia A. (2004). Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* **277**, 271.
- Degeldre C. (1993). Colloid properties in granitic groundwater systems, with emphasis on the impact on safety assessment of a radioactive waste repository. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **294**, 817.
- Degeldre C. (1997). Groundwater colloid properties and their potential influence on radionuclide transport. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **465**, 835.
- Del Nero M., Ben Said K., Made B., Clement A. & Bontems G. (1998). Effect of pH and carbonate concentration in solution on the sorption of neptunium(V) by hydrargilite: Application of the non-electrostatic model. *Radiochim. Acta* **81**, 133.
- Dong W.M. & Brooks S.C. (2006). Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺) using anion exchange method. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 4689.
- Drever J.I. & Stillings L.L. (1997). The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids Surf. A* **120**, 167.
- 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.
- Dumat C. & Staunton S. (1999). Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. *Journal Environmental Radiology* **46**, 187.
- Dzombak D.A. & Morel M.M. (1990). *Surface complexation modelling*. John Wiley & Sons. New-York, NY, USA.
- Evanko C.R. & Dzombak D.A. (1998). Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2846.
- Evans T.D., Leal J.R. & Arnold P.W. (1979). The interfacial electrochemistry of goethite (α-FeOOH) especially the effects of CO₂ contamination. *J. Electroanal. Chem.* **105**, 161.
- Fairhurst A.J., Warwick P. & Richardson S. (1995a). The influence of humic-acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloids Surf. A* **99**, 187.
- Fairhurst A.J., Warwick P. & Richardson S. (1995b). The effect of pH on europium-mineral interactions in the presence of humic acid. *Radiochim. Acta* **69**, 103.
- Fairhurst A.J. & Warwick P. (1998). The influence of humic acid on europium-mineral interactions. *Colloids Surf. A* **145**, 229.
- Farely D.H., Abrahamsen L.G., Pitois A., Ivanov P., Siu B., Li N., Warwick P., Evans N.D.M., Knight L. & Bryan N.D. (2007). Initial kinetic studies of iron oxides and humic acid ternary systems. In *2nd Annual Workshop Proceedings of the 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.), p. 195-200. SKB. Stockholm, <http://www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-07-05webb.pdf>.
- Feldkamp J.R., Shah D.N., Meyer S.L., White J.L. & Hem S.L. (1981). Effect of adsorbed carbonate on surface charge characteristics and physical properties of aluminum hydroxide gel. *J. Pharm. Sci.* **70**, 638.
- Feller C., Schouller E., Thomas F., Rouiller J. & Herbillon A.J. (1992). N₂-Bet specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents. *Soil Sci.* **153**, 293.
- Feng X.J., Simpson A.J. & Simpson M.J. (2005). Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Org. Geochem.* **36**, 1553.

- Filius J.D., Lumsdon D.G., Meeussen J.C.L., Hiemstra T. & van Riemsdijk W.H. (2000). Adsorption of fulvic acid on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 51.
- Filius J.D., Meeussen J.C.L., Lumsdon D.G., Hiemstra T. & van Riemsdijk W.H. (2003). Modeling the binding of fulvic acid by goethite: The speciation of adsorbed FA molecules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1463.
- Fuerstenau D.W. & Wakamatsu T. (1975). Effect of pH on adsorption of sodium dodecane-sulphonate at alumina/water interface. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **59**, 157.
- Gagnon C., Arnac M. & Brindley J.R. (1992). Sorption interactions between trace metals (Cd and Ni) and phenolic substances on suspended clay minerals. *Water Res.* **26**, 1067.
- Gaines G.L., Jr. & Thomas H.C. (1953). Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* **21**, 714.
- García Rodenas L.A., Iglesias A.M., Weisz A.D., Morando P.J. & Blesa M.A. (1997). Surface complexation description of the dissolution of chromium(III) hydrous oxides by oxalic acid. *Inorg. Chem.* **36**, 6423.
- Gerke J. (1992). Phosphate adsorption by humic/Fe-oxide mixtures aged at pH 4 and 7 and by poorly ordered Fe-oxide. *Geoderma* **59**, 279.
- Ghabbour E.A., Davies G., Goodwillie M.E., O'Donoghue K. & Smith T.L. (2004). Thermodynamics of peat-, plant-, and soil-derived humic acid sorption on kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3338.
- Gibbs R.J. (1973). Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science* **180**, 71.
- Gibbs R.J. (1983). Effect of natural coatings on the coagulation of particulates. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 237.
- Giddings J.C. (1973). Conceptual basis of field-flow fractionation. *J. Chem. Educ.* **50**, 667.
- 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.
- Gobran G.R., Selim H.M., Hultberg H. & Andersson I. (1998). Sulfate adsorption-desorption in a Swedish forest soil. *Water, Air, Soil Pollut.* **108**, 411.
- Gorgeon L. (1994). Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- 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, The Netherlands.
- Gu B. & Doner H.E. (1993). Dispersion and aggregation of soils as influenced by organic and inorganic polymers. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 709.
- 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.
- Guillaumont R., Fanghanel 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, The Netherlands.
- Guo L.D., Hung C.C., Santschi P.H. & Walsh I.D. (2002). Th-234 scavenging and its relationship to acid polysaccharide abundance in the Gulf of Mexico. *Mar. Chem.* **78**, 103.
- 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.
- Heil D. & Sposito G. (1993). Organic matter role in illitic soil colloids flocculation: I. Counter ions and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 1241.
- Heyes A. & Moore T.R. (1992). The influence of dissolved organic-carbon and anaerobic conditions of mineral weathering. *Soil Sci.* **154**, 226.
- Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. & Bolt G.H. (1989a). Multisite proton adsorption modeling at the solid solution interface of (hydr)oxides: A new approach.1. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *J. Colloid Interface Sci.* **133**, 91.
- Hiemstra T., de Wit J.C.M. & van Riemsdijk W.H. (1989b). Multisite proton adsorption modeling at the solid solution interface of (hydr)oxides: A new approach. 2. Application to various important (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **133**, 105.
- Hiemstra T. & van Riemsdijk W.H. (1996). A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.*, 488.
- Ho C.H. & Miller N.H. (1985). Effect of humic acid on uranium uptake by hematite particles. *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 281.
- Hoch A.R., Reddy M.M. & Aiken G.R. (2000). Calcite crystal growth inhibition by humic substances with emphasis on hydrophobic acids from Florida Everglades. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 61.
- Hochella M.F. & White A.F. (1990). Mineral-Water interface geochemistry. In *Reviews in mineralogy*, Vol. 23, pp. 603. Mineralogical Society of America.
- Holgersson S., Albinsson Y., Allard B., Boren H., Pavasars I. & Engkvist I. (1998). Effects of gluco-isosaccharinate on Cs, Ni, Pm and Th sorption onto, and diffusion into cement. *Radiochim. Acta* **82**, 393.
- Hsi C.D. & Langmuir D. (1985). Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1931.
- Hunter K.A. (1980). Microelectrophoretic properties of natural surface active organic matter in coastal seawater. *Limnol. Oceanogr.* **25**, 807.

- Hunter K.A. & Liss P.S. (1982). Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.* **27**, 322.
- Hunter K.A., Hawke D.J. & Choo L.K. (1988). Equilibrium adsorption of thorium by metal oxides in marine electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 627.
- Jacquier P., Ly J. & Beaucaire C. (2004). The ion-exchange properties of the Tournemire argillite - I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Appl. Clay Sci.* **26**, 163.
- Janot N., Benedetti M.F. & Reiller P.E. (Submitted). Surface and organic speciation of europium(III) in the α - Al_2O_3 - humic acid system: Macroscopic and spectroscopic evidence. *Environ. Sci. Technol.*
- Jekel M.R. (1986). The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances. *Water Res.* **20**, 1543.
- Jelinek L., Inoue K. & Miyajima T. (1999). The effects of humic substances on Pb(II) adsorption on vermiculite. *Chem. Lett.*, 65.
- Johnson W.P., Bao G.B. & John W.W. (2002). Specific UV absorbance of Aldrich humic acid: changes during transport in aquifer sediment. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 608.
- Jorgensen S.S. (1976). Dissolution kinetics of silicate minerals in aqueous catechol solutions. *J. Soil Sci.* **27**, 183.
- Kaiser K. & Zech W. (1997). Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 64.
- Kaiser K. & Zech W. (1999). Release of natural organic matter sorbed to oxides and a subsoil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**, 1157.
- Kaiser K. & Guggenberger G. (2000). The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Org. Geochem.* **31**, 711.
- 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.
- Kalbitz K., Schwesig D., Rethemeyer J. & Matzner E. (2005). Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil. *Soil Biol. Biochem.* **37**, 1319.
- Karlton E. (1998). Modelling SO_4^{2-} surface complexation on variable charge minerals. II. Competition between SO_4^{2-} , oxalate and fulvate. *Eur. J. Soil Sci.* **49**, 113.
- Kastelan Macan M. & Petrovic M. (1995). Competitive sorption of phosphate and marine humic substances on suspended particulate matter. *Water Sci. Technol.* **32**, 349.
- Kastelan Macan M. & Petrovic M. (1996). The role of fulvic acids in phosphorus sorption and release from mineral particles. *Water Sci. Technol.* **34**, 259.
- Keil R.G., Montlucon D.B., Prahl F.G. & Hedges J.I. (1994). Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature* **370**, 549.
- Kim M.A., Panak P.J., Breban D.C., Priemyshev A., Yun J.I., Mansel A. & Kim J.I. (2007). Interaction of actinides(III) with aluminosilicate colloids. Part IV. Influence of humic acid. *Colloids Surf. A* **296**, 206.
- Kraemer S.M., Chiu V.Q. & Hering J.G. (1998). Influence of pH and competitive adsorption on the kinetics of ligand-promoted dissolution of aluminum oxide. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2876.
- Krepelova A., Sachs S. & Bernhard G. (2006). Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid. *Radiochim. Acta* **94**, 825.
- Krepelova A. (2007). Influence of humic acid on the sorption of uranium(VI) and americium(III) onto kaolinite. Report FZD-475, Thèse, Technischen Universität Dresden, Dresden, Germany.
- Krepelova A., Reich T., Sachs S., Drebert J. & Bernhard G. (2008). Structural characterization of U(VI) surface complexes on kaolinite in the presence of humic acid using EXAFS spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **319**, 40.
- Kretzschmar R., Robarge W.P. & Weed S.B. (1993). Flocculation of kaolinitic soil clays: Effects of humic substances and iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 1277.
- 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.
- Kretzschmar R., Hesterberg D. & Sticher H. (1997). Effects of adsorbed humic acid on surface charge and flocculation of kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 101.
- Krishnamurti G.S.R. & Huang P.M. (1991). Influence of citrate on the kinetics of Fe(II) oxidation and the formation of iron oxyhydroxides. *Clays Clay Miner.* **39**, 28.
- Krishnamurti G.S.R. & Huang P.M. (1993). Formation of lepidocrocite from iron(II) solutions: Stabilization by citrate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 861.
- Kumke M.U., Specht C.H., Brinkmann T. & Frimmel F.H. (2001). Alkaline hydrolysis of humic substances - spectroscopic and chromatographic investigations. *Chemosphere* **45**, 1023.
- Kummert R. & Stumm W. (1980). The surface complexation of organic acids on hydrous γ - Al_2O_3 . *J. Colloid Interface Sci.* **75**, 373.
- 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.
- Laflamme B.D. & Murray J.W. (1987). Solid/solution interaction: the effect of carbonate alkalinity on adsorbed thorium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 243.
- 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.
- Ledin A., Karlsson S. & Allard B. (1993). Effects of pH, ionic strength and a fulvic acid in size distribution and surface charge of colloidal quartz and hematite. *Appl. Geochem.* **8**, 409.
- Lenhart J.J. & Honeyman B.D. (1999). Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2891.
- Liang L.Y., Hofmann A. & Gu B.H. (2000). Ligand-induced dissolution and release of ferrihydrite colloids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2827.

- Liu A. & Gonzalez R.D. (1999). Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 225.
- Liu X.W. & Millero F.J. (1999). The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3487.
- Liu X.W. & Millero F.J. (2002). The solubility of iron in seawater. *Mar. Chem.* **77**, 43.
- Lövgren L. (1991). Complexation reactions of phthalic acid and aluminium(III) with the surface of goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3639.
- Lumsdon D.G. & Evans L.J. (1994). Surface complexation model parameters for goethite (α -FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.* **164**, 119.
- 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.
- Luo W. & Gu B. (2009). Dissolution and mobilization of uranium in a reduced sediment by natural humic substances under anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 152.
- Lyklema J. (1995a). *Fundamentals of colloid and interface science, Volume I: Fundamentals*. Academic Press Ltd. London, UK.
- Lyklema J. (1995b). *Fundamentals of colloid and interface science, Volume II: Solid-liquid interface*. Academic Press Ltd. London, UK.
- Macáček F., Shaban I.S. & Matel L. (1999). Cesium, strontium, europium(III) and plutonium(IV) complexes with humic acid in solution and on montmorillonite surface. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **241**, 627.
- Majzik A. & Tombácz E. (2007). Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation. *Org. Geochem.* **38**, 1319.
- Mange F., Couchot P., Foissy A. & Pierre A. (1993). Effects of sodium and calcium ions on the aggregation of titanium dioxide, at high pH, in aqueous dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 58.
- 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.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.
- Marques Fernandes M., Baeyens B. & Bradbury M.H. (2008). The influence of carbonate complexation on lanthanide/actinide sorption on montmorillonite. *Radiochim. Acta* **96**, 691.
- Martell A.E. & Smith R.M. (1977). *Critical stability constants*. Plenum Press.
- Masset S., Monteil-Rivera F., Dupont L., Dumonceau J. & Aplincourt M. (2000). Influence of humic acid on sorption of Co(II), Sr(II), and Se(IV) on goethite. *Agronomie* **20**, 525.
- Maurice P.A. & Namjesnik-Dejanovic K. (1999). Aggregate structures of sorbed humic substances observed in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1538.
- Mayer L.M. (1994a). Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chem. Geol.* **114**, 347.
- Mayer L.M. (1994b). Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1271.
- McBride M.B. & Wesselink L.G. (1988). Chemisorption of catechol on gibbsite, boehmite, and noncrystalline alumina surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 703.
- 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., Gu B., Liang L., MasPla J., Williams T.M. & Yeh T.C.J. (1996). Field tracer tests on the mobility of natural organic matter in a sandy aquifer. *Water Resour. Res.* **32**, 1223.
- 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.
- Mesuer K. & Fish W. (1992a). Chromate and oxalate adsorption on goethite.1. Calibration of surface complexation models. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2357.
- Mesuer K. & Fish W. (1992b). Chromate and oxalate adsorption on goethite.2. Surface complexation modeling of competitive adsorption. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2365.
- Meyer M., L. & Bloom P.R. (1997). Boric and silicic acid adsorption and desorption by a humic acid. *J. Environ. Qual.* **26**, 63.
- 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.
- Miltner A. & Zech W. (1997). Effects of minerals on the transformation of organic matter during simulated fire-induced pyrolysis. *Org. Geochem.* **26**, 175.
- Molis E., Thomas F., Bottero J.Y., Barres O. & Masion A. (1996). Chemical and structural transformation of aggregated Al-13 polycations, promoted by salicylate ligand. *Langmuir* **12**, 3195.
- Morrison S.J., Spangler R.R. & Tripathi V.S. (1995). Adsorption of uranium(VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high-concentrations of dissolved carbon(IV) and sulfur(VI). *J. Contam. Hydrol.* **17**, 333.

- Motellier S., Ly J., Gorgeon L., Charles Y., Hainos D., Meier P. & Page J. (2003). Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. *Appl. Geochem.* **18**, 1517.
- Murphy E.M., Zachara J.M. & Smith S.C. (1990). Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1507.
- Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C., Phillips J.L. & Wietsma T.W. (1994). Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral bound humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1291.
- 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.
- Nagasaki S. (2001). Sorption of uranium(VI) on Na-montmorillonite colloids - Effect of humic acid and its migration. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Iwasawa Y., Oyama N. & Kunieda H., Eds.), p. 829-832. Elsevier.
- Nagayasu T., Yoshioka C., Imamura K. & Nakanishi K. (2004). Effects of carboxyl groups on the adsorption behavior of low-molecular-weight substances on a stainless steel surface. *J. Colloid Interface Sci.* **279**, 296.
- 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.
- 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., Fried S., Friedman A.M. & Sullivan J.C. (1981). Redox behavior, complexing, and adsorption of hexavalent actinides by humic acid and selected clays. Storing marine disposal of high-level radioactive waste. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 834.
- Nelson D.M., Penrose W.R., Karttunen J.O. & Mehlhaff P. (1985). Effects of dissolved organic-carbon on the adsorption properties of plutonium in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 127.
- Nilsson N., Persson P., Lövgren L. & Sjöberg S. (1996). Competitive surface complexation of o-phthalate and phosphate on goethite (α -FeOOH) particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 4385.
- Nishita H., Hamilton M. & Steen A.J. (1978). Extractability of Pu-238 and Cm-242 from a contaminated soil as a function of pH and certain soil components - HNO₃-NaOH System. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**, 51.
- Nishita H. & Hamilton M. (1981). The influence of several soil components and their interaction on plutonium extractability from a calcareous soil. *Soil Sci.* **131**, 56.
- Norén K., Loring J.S., Bargar J.R. & Persson P. (2009). Adsorption mechanisms of EDTA at the water-iron oxide interface: Implications for dissolution. *J. Phys. Chem. C* **113**, 7762.
- Nowack B. & Sigg L. (1996). Adsorption of EDTA and metal-EDTA complexes onto goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **177**, 106.
- Ochs M., Brunner I., Stumm W. & Cosovic B. (1993). Effects of root exudates and humic substances on weathering kinetics. *Water, Air, Soil Pollut.* **68**, 213.
- 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.
- Ochs M. (1996). Influence of humified and non-humified natural organic compounds on mineral dissolution. *Chem. Geol.* **132**, 119.
- Öhman L.O., Nordin A., Sedeh I.F. & Sjöberg S. (1991). Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminum(III) in aqueous solution. 28. Formation of soluble silicic acid ligand complexes as studied by potentiometric and solubility measurements. *Acta Chem. Scand.* **45**, 335.
- Parfitt R.L., Farmer V.C. & Russell J.D. (1977a). Adsorption on hydrous oxides I. Oxalate and benzoate on goethite. *J. Soil Sci.* **28**, 29.
- Parfitt R.L., Fraser A.R., Russell J.D. & Farmer V.C. (1977b). Adsorption on hydrous oxides II. Oxalate, benzoate and phosphate on gibbsite. *J. Soil Sci.* **28**, 40.
- Parfitt R.L., Fraser A.R. & Farmer V.C. (1977c). Adsorption on hydrous oxides III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Sci.* **28**, 289.
- Payne T.E., Davis J.A. & Waite T.D. (1996). Uranium adsorption on ferrihydrite - effects of phosphate and humic acid. *Radiochim. Acta* **74**, 239.
- Pennell K.D., Boyd S.A. & Abriola L.M. (1995). Surface area of soil organic-matter reexamined. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**, 1012.
- Pepper S.E., Hull L.C., Bottenus B.N. & Clark S.B. (2006). Adsorption of lanthanum to goethite in the presence of gluconate. *Radiochim. Acta* **94**, 229.
- Petrovic M., Kaštelan-Macan M. & Horvat A.J.M. (1999). Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles. *Water, Air, Soil Pollut.* **111**, 41.
- Pitois A., Abrahamsen L.G., Ivanov P.I. & Bryan N.D. (2008). Humic acid sorption onto a quartz sand surface: A kinetic study and insight into fractionation. *J. Colloid Interface Sci.* **325**, 93.
- 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.
- Pochard I., Denoyel R., Couchot P. & Foissy A. (2002). Adsorption of barium and calcium chloride onto negatively charged α -Fe₂O₃ particles. *J. Colloid Interface Sci.* **255**, 27.

- Pointeau I., Reiller P., Mace N., Landesman C. & Coreau N. (2006a). Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation. *J. Colloid Interface Sci.* **300**, 33.
- Pointeau I., Hainos D., Coreau N. & Reiller P. (2006b). Effect of organics on selenite uptake by cementitious materials. *Waste Manage.* **26**, 733.
- Pointeau I., Coreau N. & Reiller P. (2008). Uptake evolution of anionic radionuclides Cl^- , I^- , SeO_3^{2-} and CO_3^{2-} onto degraded cement pastes and competing effect of organic ligands. *Radiochim. Acta* **96**, 367.
- Qualls R.G. & Haines B.L. (1991). Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 1112.
- Quigley M.S., Santschi P.H., Hung C.C., Guo L.D. & Honeyman B.D. (2002). Importance of acid polysaccharides for Th-234 complexation to marine organic matter. *Limnol. Oceanogr.* **47**, 367.
- Rahnemaie R., Hiemstra T. & van Riemsdijk W.H. (2006). Inner- and outer-sphere complexation of ions at the goethite-solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* **297**, 379.
- Rai D., Rao L.F. & Moore D.A. (1998). The influence of isosaccharinic acid on the solubility of Np(IV) hydrous oxide. *Radiochim. Acta* **83**, 9.
- Rand M., Fuger J., Grenthe I., Neck V. & Rai D. (2007). *Chemical thermodynamics of thorium*. OECD. Issy-les-Moulineaux, France.
- Reiller P., Moulin V., Casanova F. & Dautel C. (2002). Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxides. *Appl. Geochem.* **17**, 1551.
- Reiller P. & Moulin V. (2003). Influence of organic matter in the prediction of iodine migration in natural environment. *Mater. 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., 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. (2010). Analyse critique des données de complexation des lanthanides et actinides par la matière organique naturelle: Cas des substances humiques. Rapport CEA, CEA-R-6240. Gif-sur-Yvette, France.
- Reiller P.E. & Brevet J. (2010). Bi-exponential decay of Eu(III) complexed by Suwannee River humic substances: Spectroscopic evidence of two different excited species. *Spectrochim. Acta A* **75**, 629.
- 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., Tombácz E. & Malekani K. (1999). Application of light and X-ray scattering to characterize the fractal properties of soil organic matter. *Geoderma* **88**, 251.
- Righetto L., Bidoglio G., Marcandalli B. & Bellobono I., R., (1988). Surface interactions of actinides with alumina colloids. *Radiochim. Acta* **44/45**, 73.
- Righetto L., Bidoglio G., Azimonti G. & Bellobono I.R. (1991). Competitive actinide interactions in colloidal humic acid-mineral oxide systems. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1913.
- 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.), p. 487-492. Elsevier.
- Robertson A.P. (1996). Goethite/humic acid interactions and their effects on copper(II) binding, Thèse, Stanford University, Stanford.
- Rose J., Vilg   A., Olivie-Lauquet G., Masion A., Fr  chou C. & Bottero J.Y. (1998). Iron speciation in natural organic matter colloids. *Colloids Surf. A* **136**, 11.
- Ryczkowski J. (2005). IR studies of EDTA alkaline salts interaction with the surface of inorganic oxides. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 813.
- 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.
- Sakamoto Y., Nagao S., Ohnuki T., Senoo M., Ohashi A., Sato S. & Ohashi H. (1995). Influence of humic acid on sorption of neptunium(V) onto soil. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **353**, 997.
- Samadfam M., Sato S. & Ohashi H. (1998). Effects of humic acid on the sorption of Eu(III) onto kaolinite. *Radiochim. Acta* **82**, 361.
- Samadfam M., Jintoku T., Sato S. & Ohashi H. (2000a). Effect of humic acid on the sorption of Sr(II) on kaolinite. *J. Nucl. Sci. Technol.* **37**, 180.
- Samadfam M., Jintoku T., Sato S., Ohashi H., Mitsugashira T., Hara M. & Suzuki Y. (2000b). Effects of humic acid on the sorption of Am(III) and Cm(III) on kaolinite. *Radiochim. Acta* **88**, 717.
- Sanchez A.L., Murray J.M. & Sibley T.H. (1985). The adsorption of plutonium IV and V on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2297.
- Schlautman M.A. & Morgan J.J. (1994). Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: Influence of solution chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4293.
- 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.
- Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Garrison A.W., Freitag D. & Kettrup A. (1998). Influence of borate buffers on the electrophoretic behavior of humic substances in capillary zone electrophoresis. *Anal. Chem.* **70**, 3798.

- Schulthess C.P. & McCarthy J.F. (1990). Competitive adsorption of aqueous carbonic and acetic acids by an aluminium oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**, 688.
- 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.
- Schüßler W., Artinger R., Kienzler B. & Kim J.I. (2000). Conceptual modeling of the humic colloid-borne americium(III) migration by a kinetic approach. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2608.
- Shaban I.S. & Macásek F. (1998). Influence of humic substances on sorption of cesium and strontium on montmorillonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **229**, 73.
- 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.
- Singh B.K., Jain A., Kumar S., Tomar B.S., Tomar R., Manchanda V.K. & Ramanathan S. (2009). Role of magnetite and humic acid in radionuclide migration in the environment. *J. Contam. Hydrol.* **106**, 144.
- 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.
- Specht C.H., Kumke M.U. & Frimmel F.H. (2000). Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography. *Water Res.* **34**, 4063.
- Stone A.T., Torrents A., Smolen J., Vasudevan D. & Hadley J. (1993). Adsorption of organic compounds possessing ligand donor groups at the oxide water interface. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 895.
- Suess E. (1970). Interaction of organic compounds with calcium carbonate I. Association phenomena and geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 157.
- Suess E. (1973). Interaction of organic compounds with calcium carbonate II. Organo-carbonate association in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 2435.
- Takahashi Y., Minai Y., Kimura T., Meguro Y. & Tominaga T. (1995). Formation of actinides(III)-humate and its influence on adsorption on kaolinite. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **353**, 189.
- Takahashi Y., Minai Y., Kimura T. & Tominaga T. (1998). Adsorption of europium(III) and americium(III) on kaolinite and montmorillonite in the presence of humic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **234**, 277.
- 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.
- Takahashi Y., Kimura T. & Minai Y. (2002). Direct observation of Cm(III)-fulvate species on fulvic acid-montmorillonite hybrid by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1.
- Tan X.L., Wang X.K., Geckeis H. & Rabung T. (2008). Sorption of Eu(III) on humic acid or fulvic acid bound to hydrous alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS, and batch techniques. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6532.
- Tan X.L., Fang M., Li J.X., Lu Y. & Wang X.K. (2009). Adsorption of Eu(III) onto TiO₂: Effect of pH, concentration, ionic strength and soil fulvic acid. *J. Hazard. Mater.* **168**, 458.
- Tanford C. (1980). *The hydrophobic effect*. John Wiley & Sons.
- Tejedor-Tejedor M.I., Yost E.C. & Anderson M.A. (1992). Characterization of benzoic and phenolic complexes at the goethite/aqueous solution interface using cylindrical internal-reflection Fourier transform infrared spectroscopy.2. Bonding structures. *Langmuir* **8**, 525.
- Thomas F., Bottero J.Y. & Cases J.M. (1989). An experimental study of the adsorption mechanisms of aqueous organic acids on porous aluminas. 2. Electrochemical modeling of salicylate adsorption. *Coll. Surf.* **37**, 281.
- Ticknor K.V., Vilks P. & Vandergraaf T.T. (1996). The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals. *Appl. Geochem.* **11**, 555.
- Tipping E. (1981a). Adsorption by goethite (α -FeOOH) of humic substances from three different lakes. *Chem. Geol.* **33**, 81.
- Tipping E. (1981b). The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 191.
- 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 (α -FeOOH) in freshwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 75.
- Tipping E. & Heaton M.J. (1983). The adsorption of aquatic humic substances by two oxides of manganese. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1393.
- Tits J., Maes A., Pollaert J., van Cluysen J. & Vercruysse P. (1991). Influence of phase interaction on the overall capacity of synthetic oxide - organic matter mixture. *Proceedings of the The Third International Nordic Symposium on Humic Substances, 21-23 August 1991, Turku/Abo, Finland* (Pihlaja K., Ed.), Vol. 3, p. 93-100 Finnish Humus News.
- Tits J., Wieland E., Bradbury M.H., Eckert P. & Schaible A. (2002). The uptake of Eu(III) and Th(IV) by calcite under hyperalkaline conditions: The influence of gluconic acid and a-isosaccharinic acid. Rapport PSI, NTB 02-08. Villigen, Switzerland.
- 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.
- Torres R., Blesa M.A. & Matijevic E. (1989). Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. VIII. Dissolution of hematite. *J. Colloid Interface Sci.* **131**, 567.

- Torres R., Blesa M.A. & Matijevic E. (1990). Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. IX. Reductive dissolution of hematite and magnetite by aminocarboxylic Acids. *J. Colloid Interface Sci.* **134**, 475.
- van de Weerd H., van Riemsdijk W.H. & Leijnse A. (1999). Modelling the dynamic adsorption-desorption of NOM mixture: Effects of physical and chemical heterogeneity. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1675.
- van Loon L.R., Glaus M.A., Stallone S. & Laube A. (1997). Sorption of isosaccharinic acid, a cellulose degradation product on cement. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1243.
- Varadachari C., Chattopadhyay T. & Ghosh K. (1997). Complexation of humic substances with oxides of iron and aluminum. *Soil Sci.* **162**, 28.
- Vaughan D. & Ord B.G. (1994). Influence of the dissolved humic substances on the deposition of iron in field drains. *Sci. Tot. Environ.* **152**, 73.
- Venema P., Hiemstra T. & van Riemsdijk W.H. (1996). Multisite adsorption of cadmium on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **183**, 515.
- Vercammen K., Glaus M.A. & Van Loon L.R. (1999). Evidence for the existence of complexes between Th(IV) and α -isosaccharinic acid under alkaline conditions. *Radiochim. Acta* **84**, 221.
- Vercammen K., Glaus M.A. & Van Loon L.R. (2001). Complexation of Th(IV) and Eu(III) by α -isosaccharinic acid under alkaline conditions. *Radiochim. Acta* **89**, 393.
- 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., van Riemsdijk W.H. & Koopal L.K. (1998). Adsorption of humic acids to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir* **14**, 2810.
- Vermeer A.W.P. & Koopal L.K. (1998). Adsorption of humic acids to mineral particles. 2. Polydispersity effects with polyelectrolyte adsorption. *Langmuir* **14**, 4210.
- 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.
- Vermeer A.W.P. & Koopal L.K. (1999). Charge adjustments upon adsorption of a weak polyelectrolyte to a mineral oxide: The hematite-humic acid system. *J. Colloid Interface Sci.* **212**, 276.
- 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.
- Villalobos M. & Leckie J.O. (2000). Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO₂ conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3787.
- von Lützow M., Kogel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B. & Flessa H. (2006). Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. *Eur. J. Soil Sci.* **57**, 426.
- Vreysen S. & Maes A. (2006). Adsorption mechanism of fulvic acid onto freeze dried poly(hydroxo aluminum) intercalated bentonites. *Appl. Clay Sci.* **32**, 190.
- Vuceta J. & Morgan J.J. (1978). Chemical modeling of trace metals in fresh waters: role of complexation and adsorption. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 1302.
- 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 K.J. & Xing B.S. (2005). Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals. *J. Environ. Qual.* **34**, 342.
- Wang S.W., Hu J., Li J.X. & Dong Y.H. (2009). Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb(II) onto GMZ bentonite. *J. Hazard. Mater.* **167**, 44.
- Wang X.K., Dong W.M., Dai X.X., Wang A.X., Du J.Z. & Tao Z.Y. (2000). Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid. *Appl. Radiat. Isot.* **52**, 165.
- Wang X.K., Rabung T., Geckeis H., Panak P.J., Klenze R. & Fanghänel T. (2004). Effect of humic acid on the sorption of Cm(III) onto γ -Al₂O₃ studied by the time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **92**, 691.
- Warwick P., Hall A., Pashley V., van der Lee J. & Maes A. (1998). Zinc and cadmium mobility in sand: Effects of pH, speciation, cation exchange capacity (CEC), humic acid and metal ions. *Chemosphere* **36**, 2283.
- Warwick P.W., Hall A., Pashley V., Bryan N.D. & Griffin D. (2000). Modelling the effect of humic substances on the transport of europium through porous media: a comparison of equilibrium and equilibrium/kinetic models. *J. Contam. Hydrol.* **42**, 19.
- Weber T., Allard T. & Benedetti M.F. (2006). Iron speciation in interaction with organic matter: Modelling and experimental approach. *J. Geochem. Explor.* **88**, 166.
- Weng L.P., Koopal L.K., Hiemstra T., Meeussen J.C.L. & van Riemsdijk W.H. (2005). Interactions of calcium and fulvic acid at the goethite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 325.
- Weng L.P., van Riemsdijk W.H., Koopal L.K. & Hiemstra T. (2006a). Adsorption of humic substances on goethite: Comparison between humic acids and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7494.
- Weng L.P., van Riemsdijk W.H., Koopal L.K. & Hiemstra T. (2006b). Ligand and Charge Distribution (LCD) model for the description of fulvic acid adsorption to goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **302**, 442.
- Weng L.P., van Riemsdijk W.H. & Hiemstra T. (2007). 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. (2008a). Humic nanoparticles at the oxide-water interface: Interactions with phosphate ion adsorption. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 8747.
- Weng L.P., van Riemsdijk W.H. & Hiemstra T. (2008b). Cu²⁺ and Ca²⁺ adsorption to goethite in the presence of fulvic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5857.

- Wieland E., Tits J., Dobler J.P. & Spieler P. (2002). The effect of α -isosaccharinic acid on the stability of and Th(IV) uptake by hardened cement paste. *Radiochim. Acta* **90**, 683.
- Xu D., Wang X.K., Chen C.L., Zhou X. & Tan X.L. (2006). Influence of soil humic acid and fulvic acid on sorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite. *Radiochim. Acta* **94**, 429.
- Xu D., Chen C.L., Tan X.L., Hu J. & Wang X.K. (2007). Sorption of Th(IV) on Na-rectorite: Effect of HA, ionic strength, foreign ions and temperature. *Appl. Geochem.* **22**, 2892.
- Yoshida T. & Suzuki M. (2008). Effects of humic acid on migration of montmorillonite and alumina colloid in a quartz sand column. *Colloids Surf. A* **325**, 115.
- Yost E.C., Tejedor-Tejedor M.I. & Anderson M.A. (1990). In situ CIR-FTIR characterization of salicylate complexes at the goethite/aqueous solution interface. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 822.
- Yuan G., Theng B.K.G., Parfitt R.L. & Percival H.J. (2000). Interactions of allophane with humic acid and cations. *Eur. J. Soil Sci.* **51**, 35.
- Zachara J.M., Girvin D.C., Schmidt R.L. & Resch C.T. (1987). Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 589.
- Zachara J.M., Resch C.T. & Smith S.C. (1994). Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 553.
- Zeh P., Czerwinski K.R. & Kim J.I. (1997). Speciation of uranium in Gorleben groundwaters. *Radiochim. Acta* **76**, 37.
- Zeltner W.A. & Anderson M.A. (1988). Surface charge development at the goethite/aqueous solution interface: Effects of CO_2 adsorption. *Langmuir* **4**, 469.
- Zhang Y., Kallay N. & Matijevic E. (1985). Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. 7. Hematite-oxalic acid and -citric acid systems. *Langmuir* **1**, 201.
- Zhou Q., Maurice P.A. & Cabaniss S. (2001). Size fractionation upon adsorption of fulvic acid on goethite: equilibrium and kinetic study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 803.
- Zuddas P., Pachana K. & Faivre D. (2003). The influence of dissolved humic acids on the kinetics of calcite precipitation from seawater solutions. *Chem. Geol.* **201**, 91.
- Zuyi T., Taiwei C., Jinzhou D., Xiongxin D. & Yingjie G. (2000). Effect of fulvic acid on sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon. *Appl. Geochem.* **15**, 133.

ÉDITÉ PAR
LA DIRECTION DES SYSTÈMES
D'INFORMATION

CEA / SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE