



Influence de la compétition des anions (hydroxydes, carbonates) sur la complexation des lanthanides trivalents par la matière organique naturelle : cas des substances humiques

Yasmine Z. Kouhail

► To cite this version:

Yasmine Z. Kouhail. Influence de la compétition des anions (hydroxydes, carbonates) sur la complexation des lanthanides trivalents par la matière organique naturelle : cas des substances humiques. Chimie inorganique. Institut de physique du globe de paris - IPGP, 2016. Français. NNT: . tel-01398507

HAL Id: tel-01398507

<https://cea.hal.science/tel-01398507>

Submitted on 17 Nov 2016

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 - NoDerivatives 4.0 International License



Thèse préparée
À l'UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT
Ecole doctorale STEP'UP – ED N°560
IPGP – Équipe de géochimie des eaux

Influence de la compétition des anions (hydroxydes, carbonates) sur la complexation des lanthanides trivalents par la matière organique naturelle : cas des substances humiques

par
Yasmine Kouhail

présentée et soutenue publiquement le
10 juin 2016

Thèse de doctorat de Science de la Terre et de l'environnement
Dirigée par Marc Benedetti
& Pascal Reiller

Devant un jury composé de :

Karen Johannesson	Rapporteur
Professeur (Université de Tulane – Nouvelle Orléans, Etats Unis)	
Stéphane Mounier	Rapporteur
Maître de conférences (Université de Toulon)	
Mélanie Davranche	Examineur
Professeur (Université de Rennes I)	
Bénédicte Menez	Examineur
Professeur (IPGP – Université Paris-Diderot)	
Pascal Reiller	Co-directeur de thèse
Expert senior (CEA)	
Marc Benedetti	Directeur de thèse
Professeur (IPGP – Université Paris-Diderot)	

Remerciements

Après ces trois années et 9 mois, je souhaiterais remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont fait de ma thèse une période marquante dans ma vie.

Tout d'abord, avant de remercier des personnes, je voudrais dire merci au CNRS et au CEA d'avoir financé ma thèse.

Je souhaiterais remercier mes deux chefs, mes « papas scientifiques », Marc Benedetti et Pascal Reiller. Vous avez toujours été disponibles pour moi pendant ma thèse, et avez toujours été de bon conseil avec des remarques et corrections qui m'ont fait avancer. De temps à autre, en sortant d'une discussion avec vous, j'espérais qu'un jour je puisse être aussi intelligente que vous. Marc, je t'ai eu en cours, en TD et en TP depuis toute « petite ». C'est un peu beaucoup grâce à toi que j'ai eu envie de faire de la recherche. Et je ne pourrai jamais te remercier assez de m'avoir donné l'opportunité de faire mon stage de M2 à Lisbonne avec Rute Domingos. Rute qui a été une super chef, avec qui j'ai adoré bosser et que je remercie également. Je savais donc à quoi m'attendre quand j'ai signé, et je suis très contente d'avoir été ta thésarde, même si tu ne me crois pas quand je raconte des anecdotes sur Star Wars. Pascal, je ne te connaissais pas avant de postuler à la thèse, et je me rappelle avoir eu peur de toi à mon entretien. Je me rappellerai toujours d'un des premiers mails qu'on a échangé au moment du dépôt du dossier de thèse au CEA : « Refais ton CV, il est moche ». C'était vrai – il était vraiment moche – et j'ai découvert ton franc parler, chose que j'ai vraiment apprécié. Et puis, dès mon arrivée au CEA, je me suis rendue compte que tu ne faisais pas si peur, et j'ai beaucoup apprécié de travailler avec toi, même si tu veux toujours avoir raison, même quand t'as tort alors que tu sais très bien que c'est moi qui ait raison!

Je voudrais également remercier les membres de mon jury d'avoir accepté de lire et d'évaluer ce travail : Karen Johansson et Stéphane Mounier mes rapporteurs, Bénédicte Menez et Mélanie Davranche, mes examinatrices.

Merci à Mélanie d'avoir fait partie de mes comités de thèse également, ainsi qu'à Francis Claret, Alexandre Gélabert et à Thomas Vercouter, le chef du LANIE, pour les comités mais aussi pour avoir toujours été dispo pour m'aider à booster mon laser avec sa magic touch.

Ensuite un grand merci aux gens du CEA et principalement aux membres du LANIE. Les pigeons surtout ! Avec tout d'abord les « grands pigeons » : Sacha, Florence, Gwen, Mathias, Ludovic avec un L (les pendus du mois d'août me manquent), Amélie, Chirelle et Sébastien. Les « bébés pigeons » : Elodie aka pigeon slurp, Fanny aka pigeon panda, Marion aka pigeon bisounours, Benoit aka pigeon bizarre et Brice mon ptit frère aka pigeon valium. Et les nouveaux pigeons qui sont arrivés après mon départ mais que j'ai croisés assez souvent : Octavie, Axel, Jean Philippe et Evelyne. La bonne humeur de mes copines du thé du CEA (Elodie, Fanny et Marion), et mes conversations débiles avec Brice et Benoit vont me manquer, ainsi que toutes les sorties pigeons – surtout les karaokés ! L'équipe ne serait pas complète sans que je cite mes meilleurs coupaings du CEA, la mouette et le vautour : Mylène Marie et Laurent Vio. Votre arrivée au LANIE a été une vraie bouffée d'air frais avant l'arrivée des bébés pigeons.

Je voudrais également remercier ma copine de nocturne de bus, Clarisse Mariet et ma copine de Goldschmidt, Hélène Isnard. Merci à Martine Rousseau pour avoir été une super secrétaire de labo, à Michel Aubert pour son esprit zen, Ivan Laszak mon CI qui aime les GIF de chat, Anthony Nonell que j'apprécie bien qu'il ait essayé de me convertir à la secte de l'isotopie, Guillaume Stadelmann malgré la sombre histoire du tatouage du lapin d'Alice au pays des merveilles. Au LISL je voudrais remercier Michel Tabarant pour les petites histoires père Castor, et Hawa Badji pour son peps. Au LRMO, je voudrais surtout remercier Pierre Vitorge qui fait partie des personnes les plus intelligentes et intéressantes que je connaisse – les repas à la cantine étaient moins drôles après ton départ à la retraite. Mais également Jean Luc Roujou pour les histoires sur Tchernobyl, Florence Casanova, la super team thermochimie : Edmond Blanchard, Dominique You et Marion Roy, et la team des filles : Solène Legand, Muriel Ferry et Diane Lebeau. Je remercie également le grand chef d'installation Eric Verdeau, surtout pour mes supers sabots de labo roses.

J'aimerais également remercier les gens de l'IPGP. Encore une fois on commence par les thésards de l'EGE, mes grands frères et grandes sœurs : Clémentine Clergue avec sa cup song et ses chaussures trop cools, Isabella Zelano la fille la moins organisée que je connaisse, Caroline Bonnot la fille la plus organisée que je connaisse, Nicolas Escoffier qui doit se situer quelque part entre Caro et Isabella, Vincent Milesi le mec qui dégueulasse les paillasses avec ses attaques de matière organique, Yacine Darmoul mon grand frère de master, Zong Ling

Ren, Nang Htay Yin et Yohan Staniszewski. Un grand merci à Damien Guinoiseau, mon jumeau puisqu'on a commencé et fini nos thèses en même temps. On s'est supportés pendant tout ce temps sans s'entretuer, ce qui d'après moi est un miracle. Ça a quand même été un vrai plaisir de te côtoyer pendant tout ce temps Guinoisette, et ces quatre années n'auraient pas été les mêmes sans toi. Je voudrais dire merci à mes petits frères et sœurs aussi : Karine Phalyvong, Loic Martin, Izyan Supiandi, Jialan Wang, Thais Couasnon et surtout Morgane Desmau, ma super coupine de la mort qui tue qui a autant de problèmes psychologiques que moi (la fièvre acheteuse de thés pour ne citer qu'un exemple).

Puisqu'on en est au thé et même si elles ne font pas parti de l'EGE, j'aimerais dire un grand merci à « mes vraies meilleures amies de l'IPGP » que j'ai appris à découvrir à la pause thé avec Morgane : Céline Vidal et Pauline Delorme, qui sont toutes les deux complètement folles et tellement aimables. Je voudrais aussi dire un grand merci à mes deux ppt préférés : Laure Cordier (et nos blind test !) et Mickael Tharaud. Merci à Nadia Saraoui d'avoir été une gestionnaire d'équipe géniale. C'est maintenant au tour des grandes personnes : merci à Yann Sivry, Didier Jezequel, Rémi Losno, Gérard Sarrasin, Eric Viollier, François Prevôt, mais surtout merci à Alexandre Gélabert qui a été un vrai grand frère pour moi. Hors de l'équipe, je souhaiterais remercier tous les thésards que j'ai côtoyés et avec qui j'ai sympathisé :

Les grands : Mathieu D, Matthieu A, Olivier S, Thomas K, Caroline Thaler (que je remercie pour les infos sur Weizmann).

Ceux de ma promo : Ingrid B, Elodie M, Marine P, Boris R, Amaury V, Lambert C, Géraldine Z, Claire R, Cyrielle T.

Les plus petits : Amandine K, Pierre C, Lambert B, David AY, Amaury B, Malorie D, Guillaume P, et surtout Soufian Henchiri que j'aurai aimé rencontré plus tôt qu'en dernière année de thèse !

Je voudrais également dire un grand merci à « mes vrai amis qui ne sont pas de l'IPGP » : Gildas, Coco, Virgile, Prisca, Laeti, Neffifer, Emilie, Kevin, les Julien, les Nico, Anne so, Elsa et Julie. Vous me supportez depuis tellement longtemps.

Et merci surtout à ceux qui me supportent depuis toujours : mes oncles et tantes, mes cousins/cousines, mes sœurs, et mes parents.

Table des matières

Chapitre I : Introduction	11
1. Avant-propos	14
2. Réactivité de la matière organique naturelle	17
2.1. Substances humiques	17
2.2. Composition	19
2.3. Structure et taille	19
2.3.1. Comparaison des études structurales	21
2.3.2. Influence des cations	22
2.4. Propriétés	23
2.4.1. Propriétés optiques	23
2.4.2. Propriétés acido-basiques	24
3. Interactions entre substances humiques et métaux	25
3.1. Nature des interactions	25
3.2. Modélisation	26
3.2.1. Le modèle de Donnan	27
3.2.2. Modèle NICA (Non-Ideal Competitive Adsorption model)	28
3.2.3. Données génériques	29
4. Spéciation des lanthanides	30
4.1. Choix du lanthanide d'étude : chimie de l'euprium(III)	31
4.2. Spectroscopie de Eu(III)	37
5. Spéciation de l'euprium(III) dans l'environnement	40
5.1. Complexation avec les SH	40
5.2. Considérations sur les paramètres NICA-Donnan pour les Ln et An(III)	41
5.3. Systèmes ternaires	43
6. Étude de la spéciation de l'Eu(III) : principe de la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT).	45
6.1. Description de la SLRT	45
6.2. Montage expérimental	48
7. Objectifs de la thèse	52
8. References	55

Chapter II: Eu(III)-Fulvic Acid Complexation: Evidence of Fulvic Acid Concentration Dependent Interactions by Time-Resolved Luminescence Spectroscopy69

1. Résumé	72
2. Abstract.....	73
3. Introduction	74
4. Materials and methods.....	76
4.1. Reagents and Chemicals	76
4.2. Time-Resolved Luminescence Spectroscopy	76
4.3. Modeling	77
5. Results and discussion.....	77
5.1. Spectroscopic data	77
5.2. Decay time evolutions.....	80
5.3. Effect of ionic strength.....	81
5.4. Simulation and modeling	82
5.5. Eu(III)-SRFA interactions.....	84
6. References	88
7. Supporting information	96

Chapter III: Size Evolution of Eu(III)-Fulvic Acid Complexes with pH, metal and SRFA concentrations by Taylor Dispersion Analysis103

1. Résumé	106
2. Abstract.....	107
3. Introduction	108
4. Materials and methods.....	109
4.1. Reagents and chemicals	109
4.2. CE instrument.....	109
4.3. TDA data treatment.....	110
4.4. NICA Donnan model.....	111
5. Results and discussion.....	113
5.1. Estimated R_H with TDA.....	113

5.2.	<i>Donnan volume calculations</i>	117
5.3.	<i>NICA-Donnan Calculations</i>	120
5.4.	<i>Environmental implications</i>	122
6.	Conclusions	124
7.	References	125

Chapter IV: Mixed europium(III)-CO₃-fulvic acid complex: spectroscopic evidence.....131

1.	Résumé	134
2.	Abstract	135
3.	Introduction	136
4.	Materials and methods	137
4.1.	<i>Reagents and Chemicals</i>	137
4.2.	<i>Time-Resolved Luminescence Spectroscopy</i>	137
4.3.	<i>NICA Donnan model</i>	139
5.	Results	140
5.1.	<i>Binary systems</i>	140
5.1.1.	Eu-SRFA binary system	140
5.1.2.	Eu-CO ₃ binary system	143
5.2.	<i>Eu-CO₃-SRFA ternary systems</i>	147
5.2.1.	Eu-CO ₃ -SRFA ternary system with fixed C _{SRFA}	147
5.2.2.	Eu-CO ₃ -SRFA ternary system with fixed [CO ₃] = 1 mM	150
5.2.3.	Eu-CO ₃ -SRFA ternary system with fixed [CO ₃] _{total} = 10 mM	154
6.	Discussion	154
7.	References	160

Chapitre V : Conclusion et perspectives165

1.	Etude du système simple Eu-SRFA	168
2.	Etude des tailles des complexes Eu-SRFA	169
3.	Etude du système ternaire Eu-CO₃-SRFA	171
4.	Références	173

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

1	Avant-propos	14
2	Réactivité de la matière organique naturelle	17
2.1	Substances humiques	17
2.2	Composition	19
2.3	Structure et taille	19
2.3.1	Comparaison des études structurales	21
2.3.2	Influence des cations.....	22
2.4	Propriétés	23
2.4.1	Propriétés optiques	23
2.4.2	Propriétés acido-basiques.....	24
3	Interactions entre substances humiques et métaux.....	25
3.1	Nature des interactions	25
3.2	Modélisation.....	26
3.2.1	Le modèle de Donnan.....	27
3.2.2	Modèle NICA (Non-Ideal Competitive Adsorption model).....	28
3.2.3	Données génériques	29
4	Spéciation des lanthanides.....	30
4.1	Choix du lanthanide d'étude : chimie de l'euporium(III)	31
4.2	Spectroscopie de Eu(III)	37
5	Spéciation de l'euporium(III) dans l'environnement	40
5.1	Complexation avec les SH.....	40
5.2	Considérations sur les paramètres NICA-Donnan pour les Ln et An(III)	41
5.3	Systèmes ternaires	43
6	Étude de la spéciation de l'Eu(III) : principe de la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT).	45
6.1	Description de la SLRT.....	45
6.2	Montage expérimental	48
7	Objectifs de la thèse.....	52
8	References	55

1. Avant-propos

Les activités anthropiques entraînent une pollution des eaux naturelles et des sols par rejets de contaminants. Il est primordial de contrôler les rejets de produits ayant une toxicité pour la faune et la flore, comme les métaux lourds ou les polluants organiques. Afin de pouvoir faire de la remédiation d'environnements pollués, il est également nécessaire d'avoir une meilleure compréhension du comportement des polluants dans les milieux naturels.

Les terres rares, et principalement les lanthanides (Ln), sont devenus un enjeu mondial majeur du fait de leur utilisation toujours croissante dans de nombreux domaines :

- dans l'industrie électronique : dans les écrans plats, téléphones portables, disques durs,
- dans le domaine de l'imagerie médicale où beaucoup de produits de contraste sont à base de terres rares,
- pour des applications militaires telles que les appareils de vision nocturne ou pour la télémétrie.

Leur importance dans la transition énergétique est centrale puisque certains lanthanides sont utilisés pour la fabrication d'aimants permanents pour les éoliennes, de lampes basse consommation ou pour la construction de batteries pour voitures hybrides (Binnemans *et al.*, 2013). Leur non recyclage – par exemple dans le cas de lampes basse consommation ou des écrans cathodiques – ou leur rejet en sortie d'hôpital peuvent engendrer une pollution des milieux naturels.

Les lanthanides sont présents dans l'environnement à différents degrés d'oxydations – de +II à +IV – mais sont majoritairement présents dans les environnements naturels sous leur degré d'oxydation +III, sous la forme d'ions Ln^{3+} . Des lanthanides trivalents sont présents dans le cycle nucléaire en tant que produits de fission ou d'activation. Ces éléments sont aussi de bons analogues chimiques des actinides mineurs au degré d'oxydation +III, tels que le curium(III), l'américium(III) ou le plutonium(III). L'énergie nucléaire est une source d'énergie importante dans le monde et la première source d'énergie électrique en France. Le devenir des polluants issus du cycle de l'énergie nucléaire est important puisqu'il est possible de les retrouver dans l'environnement et les organismes vivants (Maloubier *et al.*, 2015), suites aux retombées des explosions nucléaires à Nagasaki (Fujikawa *et al.*, 1999), comme dans le cas de l'accident de Tchernobyl en 1986 (Agapkina *et al.*, 1995) et de Fukushima en

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

2011 (Xu *et al.*, 2016), ou lors de relargage d'un site de stockage de déchets nucléaires (Litaor *et al.*, 1998; McCarthy *et al.*, 1998a; McCarthy *et al.*, 1998b; Santschi *et al.*, 2002). Les projets de stockage géologique profond de déchets nucléaires – comme le projet français Cigéo* qui est en phase préindustrielle depuis 2011 et en attente d'autorisation pour 2020 – sont considérés dans différents pays – Belgique,[†] États-Unis, France, Japon, Suisse,[‡] Suède,[§] Finlande pour les projets les plus avancés – pour gérer à long terme les déchets radioactifs. Dans le cas d'un relargage de ces radionucléides par les colis de stockage, l'eau présente dans la roche hôte – pour le transport dans la géosphère – puis les sols – dans le cas du transport dans la biosphère – est un vecteur de migration de ces éléments. Les radionucléides seraient impactés par les colloïdes présents dans les milieux naturels qui possèdent des surfaces spécifiques importantes et des capacités d'adsorption/complexation élevées. Les lanthanides et actinides au degré d'oxydation +III peuvent soit se lier à la matière organique dissoute et migrer avec l'eau (Artinger *et al.*, 1998; McCarthy *et al.*, 1998a; McCarthy *et al.*, 1998b), soit voir leur mobilité diminuée s'ils se fixent sur les phases minérales présentes dans les sols ou dans les aquifères (Crançon & Van der Lee, 2003; Crançon *et al.*, 2010). Les études du devenir des radionucléides dans l'environnement sont donc primordiales pour la maîtrise de risques de ces installations. Ces études sont fondées sur la spéciation des radionucléides dans les milieux naturels, c'est-à-dire la répartition entre les différentes formes chimiques de ces éléments (Nordberg *et al.*, 2004).

Les différents complexants présents dans les milieux aquatiques vont fortement impacter le devenir des polluants métalliques. Les ligands inorganiques – hydroxydes, carbonates, phosphates, chlorures – et les ligands organiques – acides aminés, sucres provenant de l'activité de microorganismes, acides aliphatiques simples, acides benzoïques et phénoliques, sidérophores, substances humiques issues de la dégradation de la matière organique naturelle – ont un effet sur la spéciation des métaux dans l'environnement. Sous l'égide de l'Agence pour l'Énergie Nucléaire (AEN) de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE), un travail de sélection critique important sur les constantes et données thermodynamiques concernant la chimie de certains radionucléides – U, Am, Tc, Np, Pu, Ni, Se, Zr, Th, Sn, Fe –, applicable au cas du stockage des déchets nucléaires en formation

* <http://www.cigeo.com/>

† <http://www.ondraf.be/content/gestion-%C3%A0-long-terme>

‡ <http://www.nagra.ch/fr/choixdesites.htm>

§ <http://www.skb.com/skb-swedish-nuclear-fuel-and-waste-management-company/>

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

géologique profonde, a été mené depuis la fin des années 1980, et est toujours en cours (Wanner, 1988; Mompeán & Wanner, 2003; Ragoussi & Brassinnes, 2015).^{**} Ce travail a principalement été axé sur les complexes et phases solides minérales, mais aussi sur certains complexants organiques.^{††} D'autres travaux existent sur une sélection plus vaste d'éléments (Hummel *et al.*, 2002; Giffaut *et al.*, 2014). Pour ce qui concerne les complexants organiques, des travaux de compilation menés par des groupes de travail de l'IUPAC ou de la NIST (Smith *et al.*, 2004) forment une base de réflexion. Les travaux de compilation des données de complexation des métaux par la matière organique naturelle, et particulièrement les substances humiques, sont moins nombreux (Tipping, 1998; Milne *et al.*, 2001; Tipping, 2002; Milne *et al.*, 2003; Reiller, 2005; Reiller *et al.*, 2008; Reiller, 2010b; Tipping *et al.*, 2011), et mettent en lumière la grande disparité des modèles utilisés pour décrire ces substances, ainsi que leurs interactions avec les métaux et particulièrement avec les lanthanides et les actinides (Reiller, 2010a, 2010b, 2015). La formation de complexes mixtes entre les substances humiques et les anions inorganiques, couramment proposés pour les complexes inorganiques ou organiques (Sigel, 1973), fait encore aujourd'hui l'objet de controverses.

Dans cette étude nous nous sommes donc particulièrement intéressés à obtenir une meilleure compréhension des interactions substances humiques/métaux et de la compétition possible des anions majoritaires dans les eaux, principalement les hydroxydes et les carbonates. Des conditions environnementales pertinentes sur de larges échelles en terme de pH, force ionique, concentrations en métal, en substances humiques et en carbonates, sont étudiées pour la compréhension des systèmes ternaires métal-substances humiques-hydroxydes et carbonates. L'euprium(III) est utilisé en tant que représentant des lanthanides et en tant que bon analogue chimique des actinides trivalents – du moins pour ce qui concerne la complexation par les fonctions oxygénées (Pearson, 1963) – pour la compréhension du devenir des radionucléides dans l'environnement. Une approche couplée, où des observations spectroscopiques appuieront la modélisation phénoménologique des interactions, sera appliquée dans cette thèse pour la caractérisation de ces systèmes complexes.

^{**} <http://www.oecd-nea.org/dbtdb/>

^{††} <http://www.oecd-nea.org/dbtdb/info/publications/>

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Dans la suite de ce premier chapitre, un état de l'art présente les connaissances nécessaires à la compréhension du manuscrit. Nous nous sommes particulièrement intéressé à apporter une meilleure compréhension de la réactivité de la matière organique naturelle et de son influence sur la spéciation des métaux. Le modèle NICA-Donnan (Benedetti *et al.*, 1995; Benedetti *et al.*, 1996), qui permet de décrire les interactions de la matière organique naturelle avec les métaux, et qui nous sert à simuler et modéliser ces interactions dans la suite du manuscrit, sera détaillé. Pour finir, la spéciation des lanthanides, et particulièrement celle de l'euporium, sera présentée. La spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle, technique centrale dans notre étude, qui permet d'étudier la spéciation des lanthanides et actinides à des concentrations pertinentes pour l'environnement sera également exposée. La notion de complexes mixtes et ternaires de l'euporium avec la matière organique naturelle et différents anions présents dans les eaux naturelles sera finalement abordée.

2. Réactivité de la matière organique naturelle

La matière organique naturelle (MON) est une des composantes majeures des eaux naturelles de surface et souterraines. La MON est issue de la décomposition du vivant et est composée d'une fraction provenant des résidus de plantes, d'une fraction de biomasse de sol et d'une fraction d'humus stable.

2.1. Substances humiques

La fraction humique de la MON comporte des substances organiques de poids moléculaire relativement élevés. Ces substances humiques sont des colloïdes, c'est-à-dire des molécules ou objets poly-moléculaires ayant, au moins dans une direction, une dimension comprise entre 1 nm et 1 μ m d'après la définition IUPAC (Everett, 1972). Les colloïdes sont des particules qui restent en suspension du fait de leur mouvement brownien et dont la réactivité dépend des paramètres physico-chimiques du milieu.

Les substances humiques (SH) représentent une part importante du cycle global du carbone et constituent la majeure partie du carbone organique dans les eaux : jusqu'à 60% du carbone organique dissous (COD) dans la majorité des eaux, et jusqu'à 90% du COD dans les tourbières (Thurman, 1985). Les SH peuvent donc être considérées comme représentatives de la matière organique naturelle. Les gammes de concentrations en SH dans les eaux naturelles sont rappelées dans le Tableau 1.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Les substances humiques peuvent être définies comme :

→ « Un ensemble de substances de poids moléculaire relativement élevé, et formé par des réactions de synthèse secondaire » (Stevenson, 1982).

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

Ces définitions étant imparfaites, les SH sont généralement classées en trois grands types utilisant des définitions opérationnelles relatives aux conditions utilisées pour leur extraction respective (Aiken *et al.*, 1985) :

→ Les acides fulviques (AF), solubles quel que soit le pH ;

→ Les acides humiques (AH), insolubles à $\text{pH} < 2$;

→ L'humine qui est la fraction insoluble quel que soit le pH.

Cependant, le traitement chimique alcalin appliqué pour ces extractions permet également d'extraire des parties de fractions de sol qui ne sont pas destinées à être inclus dans les «substances humiques», telles que la biomasse vivante, des biomolécules simples ou des racines en décomposition. Le traitement alcalin à pH 13 va permettre l'extraction de composés qui ne se dissocient habituellement pas dans l'intervalle de pH des sols (pH 3,5 à pH 8,5). Les fractions « humiques » et « fulviques » qui en résultent ont donc probablement une réactivité chimique exagérée.

Tableau 1. Concentrations en substances humiques et en carbone organique dissous dans les eaux naturelles (Thurman, 1985; Tipping, 2002).

	Concentrations en SH en mg/L
Eaux souterraines	0,05 - 0,10
Eau de mer	0,10 - 0,25
Lacs, rivières	1,0 - 4,0
Zones humides	10 - 30

2.2. Composition

Les éléments majoritairement présents dans les substances humiques sont le carbone (40 à 60 % de la masse totale), l'oxygène (35 à 45 %), l'hydrogène (de l'ordre de 5 %), l'azote (1 à 5 %) et le soufre (moins de 2 %). Les rapports élémentaires hydrogène/carbone et oxygène/carbone permettent d'identifier l'origine (aquatique ou sédimentaire) et l'aromaticité des substances humiques (Rice & MacCarthy, 1991). Les SH ayant un rapport H/C proche de 1 ont un caractère aromatique alors qu'un rapport proche de 2 révèle un caractère aliphatique.

2.3. Structure et taille

Les substances humiques sont chimiquement complexes et hétérogènes : elles sont polydisperses et polyfonctionnelles. Ce sont des mélanges composites, constitués de composants aromatiques et aliphatiques multifonctionnels. Les SH présentent de nombreux groupements fonctionnels : carboxyliques, alcools et phénols, amines, amides, soufrés, carbonyles (Buffle, 1988). Du fait de leur hétérogénéité et de leur complexité, il est très difficile de définir leur structure qui est fortement liée à leur réactivité.

La structure des substances humiques a longtemps été considérée comme le résultat de réactions de polymérisation secondaires lors de la dégradation du vivant (Stevenson, 1982). Les substances humiques sont alors considérées comme des complexes polyélectrolytiques (Ghosh & Schnitzer, 1980). Une autre description propose que les substances humiques sont des agrégats de molécules plus petites (Wershaw, 1993; Piccolo *et al.*, 1996; Wershaw, 1999; Simpson *et al.*, 2001) dont la cohésion est assurée par des interactions de faible énergie et/ou des liaisons hydrogènes (Conte & Piccolo, 1999), avec une structure fractale (Wershaw *et al.*, 1967; Österberg & Mortensen, 1992; Rice & Lin, 1993; Rice *et al.*, 1999; Redwood *et al.*, 2005).

Les tailles des substances humiques dépendent de leur origine aquatique ou sédimentaire. Les poids moléculaires des SH rapportés dans la littérature sont compris entre 500 et 100 000 Da : 500 - 1500 Da pour des acides fulviques d'origine aquatique, 5000 - 10 000 Da pour des acides humiques d'origine aquatique, et jusqu'à 30 000 Da et plus pour acides humiques de type sédimentaire (Thurman *et al.*, 1982; Hayes *et al.*, 1989).

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

De nombreuses techniques ont été utilisées pour déterminer les tailles des substances humiques. Les SH forment des agrégats quasi-sphériques de dimension fractale et dont les tailles déterminées par différentes méthodes sont très variables.

Rice *et al.* (1999) (Figure 1) mettent en évidence les effets de la force ionique sur les tailles de particules de substances humiques. Quand la concentration en électrolyte augmente, l'effet d'écrantage de charge augmente, et la répulsion électrostatique entre les particules d'acide humique diminue. Il en résulte une compression de la structure de ces particules et donc une diminution de taille apparente, ce qui est un comportement typique d'un polyélectrolyte.

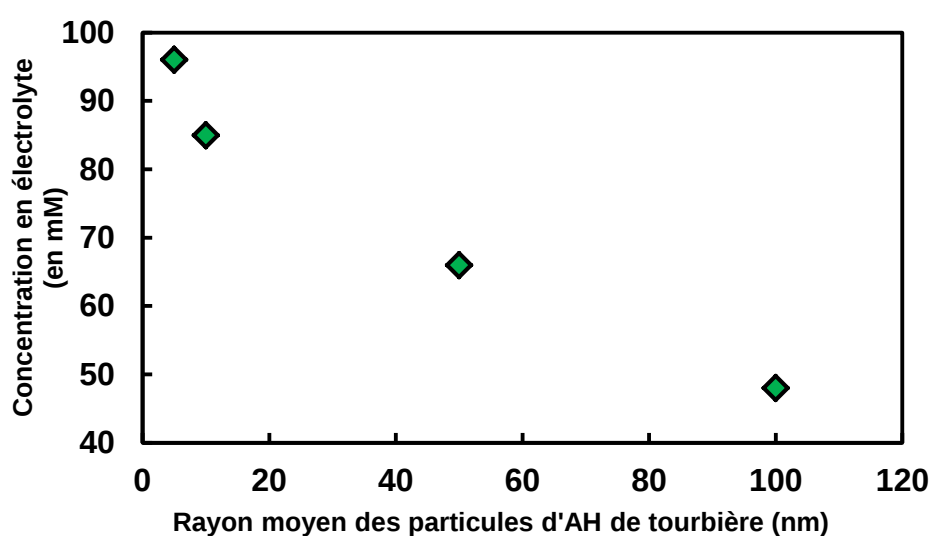


Figure 1. Effet de la concentration en électrolyte sur la taille de particules d'acides humiques en diffusion dynamique de la lumière (Rice *et al.*, 1999).

Dans leurs travaux, d'Orlyé et Reiller (2012) mettent en évidence des particules d'acide humique de tailles de l'ordre de 100 à 200 nm en diffusion dynamique de la lumière (DLS). Ces tailles sont comparables à celles obtenues dans des études similaires (Caceci & Moulin, 1991; Pinheiro *et al.*, 1996; Ren *et al.*, 1996; Wagoner & Christman, 1998; Rice *et al.*, 1999; Manning *et al.*, 2000; Palmer & von Wandruszka, 2001).

La diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) permet d'étudier l'organisation des molécules au sein d'une solution. Des mesures de diffusion des rayons-X aux petits angles ont également été menées par Rice *et al.* (1999). Ces mesures suggèrent aussi que les substances humiques sont composées d'agrégats de type fractal, de tailles nanométriques. Ces tailles nanométriques ont été également observées dans des études en microscopie à force atomique (AFM) (Balnois *et al.*, 1999) précédées parfois d'une étape de séparation en fractionnement

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

par couplage flux-force, FFF (Baalousha & Lead, 2007), par spectroscopie de corrélation de fluorescence (Balnois *et al.*, 1999; Lead *et al.*, 2000; Domingos *et al.*, 2009), en tension superficielle (Tschapek & Wasowski, 1976; Chen & Schnitzer, 1978; Terashima *et al.*, 2004), en osmométrie par tension de vapeur (Aiken & Malcolm, 1987; Chin *et al.*, 1994; Peuravuori & Pihlaja, 1997; Peuravuori *et al.*, 2007), ou par analyse en dispersion de Taylor (TDA) (d'Orlyé & Reiller, 2012). La taille de ces petits objets nanométriques semble peu influencée par des variations de force ionique (Figure 2) contrairement aux agrégats de plusieurs centaines de nanomètres observées par d'autres techniques (Domingos *et al.*, 2009; d'Orlyé & Reiller, 2012).

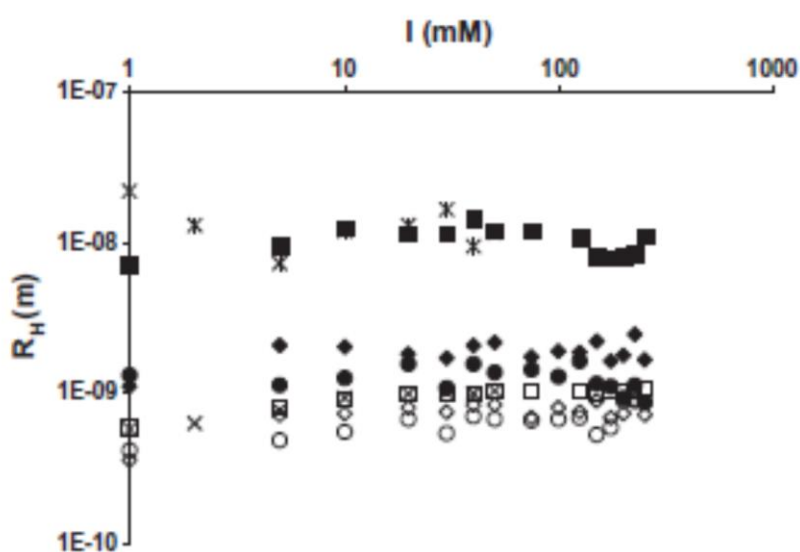


Figure 2. Mesures par TDA de rayons hydrodynamiques R_H de différentes substances humiques en fonction de la force ionique : (i) 1-250 mM tampon carbonate de sodium à pH 10 ($\square$ PAHA ; $\diamond$ SRHA II ; $\circ$ SRFA II) ; (ii) 1-50 mM tampon carbonate de césium à pH 10 ($\times$ PAHA). Les symboles pleins et vides correspondent respectivement aux plus grandes et plus petites tailles déterminées pour chaque distribution bimodale.

2.3.1. Comparaison des études structurales

Les mesures effectuées en DLS (Caceci & Moulin, 1991; Pinheiro *et al.*, 1996; Ren *et al.*, 1996; Wagoner & Christman, 1998; Rice *et al.*, 1999; Manning *et al.*, 2000; Palmer & von Wandruszka, 2001) donnent des tailles de substances humiques comprises entre 60 et 500 nm. Ces mesures présentent donc des valeurs très supérieures à celles obtenues par les autres techniques précédemment citées (environ deux ordres de grandeur de plus).

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

La diffusion dynamique de la lumière est très sensible aux objets de tailles les plus importantes, qui masquent la présence de plus petites particules. On peut également remarquer que cet intervalle de tailles est très large, mais n'est pas surprenant considérant la grande variété de substances humiques de différentes origines, ainsi que la variété des conditions physico-chimiques étudiées.

Chacune des techniques précédemment citées donne accès à une taille qui n'est pas forcément comparable avec celle mesurée par une autre technique. Ces différences peuvent donc être à l'origine des différentes visions sur la structure des substances humiques. On peut cependant dire que les acides fulviques forment des agrégats de dimension nanométrique. Toutes les déterminations de taille semblent être en accord avec cet ordre de grandeur et les interactions entre les agrégats semblent être faibles. Les acides humiques quant à eux montrent un comportement différent. Les tailles mesurées varient avec les différentes techniques utilisées dans la littérature: de quelques nanomètres en tension superficielle, en osmométrie par tension de vapeur, AFM, SAXS, et TDA, jusqu'à quelques dizaines ou centaines de nanomètres en AFM et DLS. Il semble donc que les AH sont composés de mélanges hétérogènes d'entités nanométriques organisées de façon aléatoire qui sont à leur tour organisées de manière aléatoire dans de plus grandes entités.

2.3.2. Influence des cations

L'intensité de fluorescence d'une sonde pyrène dans des solutions d'acide humique a été étudiée en fonction de la présence de lanthanides et de thorium par von Wandruszka *et al.* (1997). Parmi les ions trivalents, il a été constaté que la taille du cation joue un rôle, avec l'ion le plus petit qui produit la plus grande augmentation d'intensité de fluorescence du pyrène. Cela a été attribué à sa capacité supérieure à provoquer une pseudo micellisation, et donc une agrégation de l'acide humique. L'influence d'un ajout de métal sur la taille de ces particules a également été étudiée par Plaschke *et al.* (2002). Cette étude combinant de l'AFM et de la microscopie à balayage de rayons-X (STXM) montre que la taille d'agrégats d'acides humiques diminuent en présence d'euprécium(III). Cependant, la surface de mica, sur laquelle sont adsorbées les particules d'acide humiques pour l'analyse en AFM, peut jouer un rôle dans la taille de ces agrégats. L'agrégation des SH a été observée en présence de plusieurs métaux traces et notamment de lanthanides (Suteerapataranon *et al.*, 2006). Cette étude montre que les tailles de complexes métal-acide humique sont plus grandes que celle de l'acide humique seul, même pour de faibles quantités de métal complexé à l'AH.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Ces résultats ont été interprétés comme une agglomération des AH induite par le métal. Ces espèces restant en suspension dans la solution, elles sont donc mobiles et peuvent donc impacter fortement le devenir des métaux dans l'environnement. Une étude de Bouby *et al.* (2011) par couplage d'AsFFFF et d'ICP-MS, met en évidence la diminution de taille des agrégats d'acide humique en présence d'Eu(III) quand la concentration en AH augmente.

Plus particulièrement, concernant la structure des complexes de métaux-substances humiques, il est possible de faire une analogie avec ce que l'on sait sur les interactions cations-polymères. Les cations sont en mesure de lier deux polymères différents (Belfiore *et al.*, 1993) et ces associations supramoléculaires augmentent avec la valence du cation (Wieder, 1990). Les associations supramoléculaires de substances humiques sont également bien documentées (Piccolo, 2002) et l'effet de cations sur ces structures supramoléculaires a été suggéré (Schaumann *et al.*, 2006), mais a été très peu étudié (Kunhi Mouvenchery *et al.*, 2012). Néanmoins, l'effet de l'Eu³⁺, ou de métaux analogues, sur l'agrégation d'acides humiques a été montré dans plusieurs études (von Wandruszka *et al.*, 1997; Plaschke *et al.*, 2002; Plaschke *et al.*, 2004; Naber *et al.*, 2006). Par la suite, l'influence de l'Eu(III) sur les structures de complexes de substances humiques sera discutée dans le chapitre II. Les variations de taille d'agrégats de SH en présence de métal seront ensuite exposées plus en détail dans le chapitre III du manuscrit.

2.4. Propriétés

2.4.1. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption d'UV-visible des substances humiques ne présentent aucune bande caractéristique et sont décroissants avec la longueur d'onde (MacCarthy & Rice, 1985). L'absorbance importante dans le proche UV traduit la présence de structures aromatiques substituées (Scott, 1964; Korshin *et al.*, 1997), mais il n'est pas possible de mettre clairement en évidence des chromophores particuliers. Les spectres d'absorption des substances humiques rendent compte de la complexité chimique des SH et sont dus au mélange des influences de plusieurs chromophores présents, ainsi qu'aux effets de chromisme (Vekshin, 1987, 1999), phénomène qui exalte ou inhibe l'absorption d'une solution lorsque plusieurs chromophores interagissent dans le mélange.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

L'encart de la Figure 3, issue de Janot *et al.* (2010), illustre la monotonie de ces spectres. Cependant, des particularités apparaissent si on étudie les variations d'absorbance différentielle en fonction du pH, telle que les épaulements centrée à 270 et 370 nm. Cette dernière valeur correspond à la région UV où la transition d'électrons $\pi-\pi^*$ des molécules aromatiques se produit, par exemple pour des substances phénoliques et des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Ce pic devient plus important avec la déprotonation des groupements aromatiques de l'acide humique quand le pH augmente.

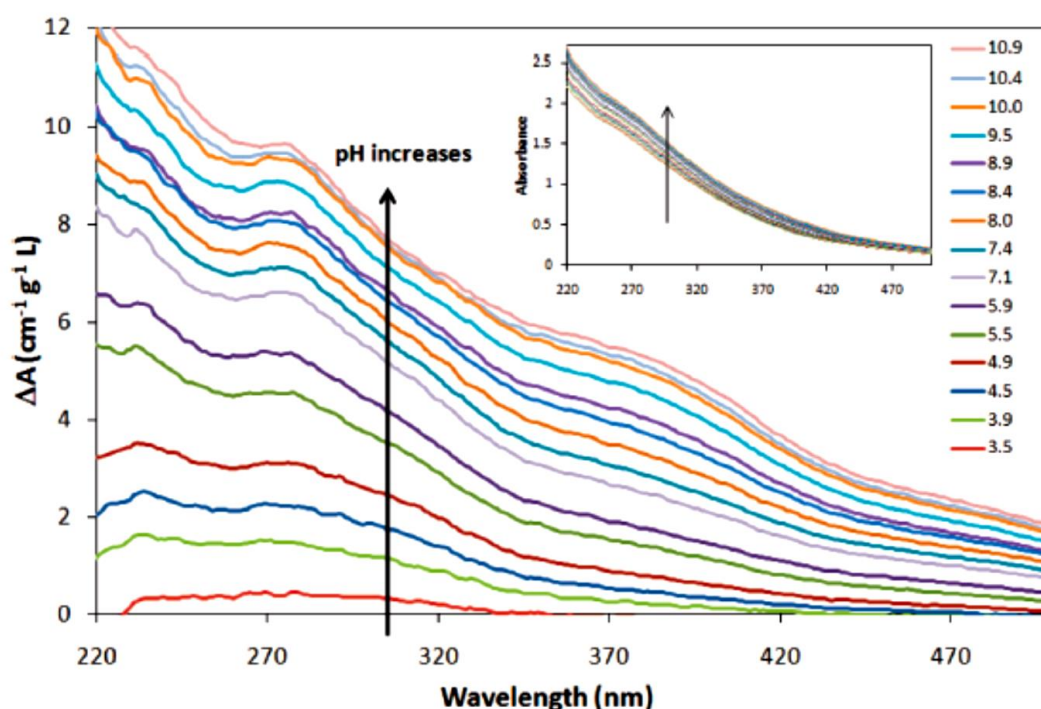


Figure 3. Variations d'absorbance différentielle des spectres de PAHA dans NaClO_4 0.1 M en fonction du pH. Les spectres d'absorbance originaux sont présentés dans l'encart (issue de Janot *et al.*, 2010).

2.4.2. Propriétés acido-basiques

La réactivité des SH est principalement liée aux groupements fonctionnels de type carboxyliques et phénoliques qui vont pouvoir s'ioniser en fonction du pH du milieu. La charge de surface négative des SH est fonction du pH et de la force ionique et est illustrée dans la Figure 4 présentant une compilation de données de la littérature proposée par Milne *et al.* (2001).

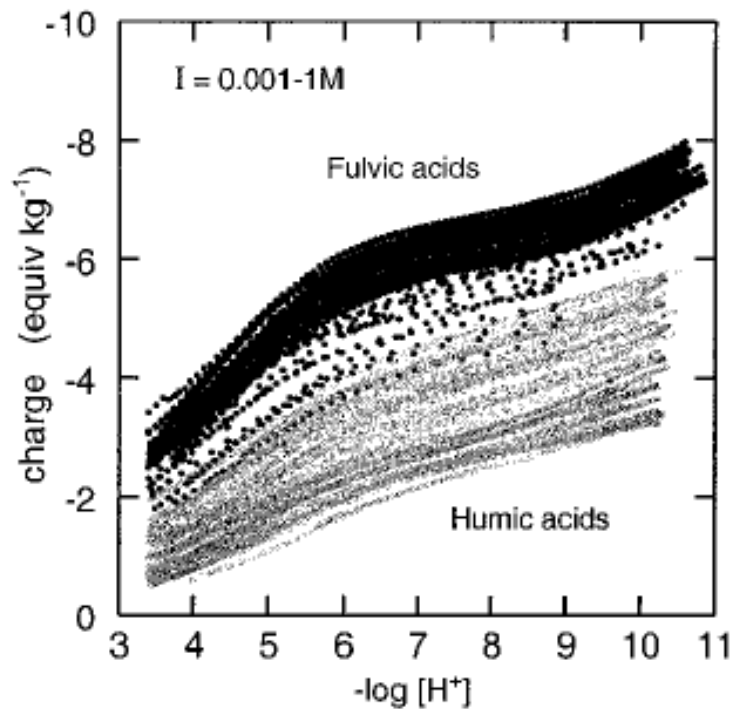


Figure 4. Variation de la charge de surface de substances humiques (11 acides fulviques et 15 acides humiques) en fonction du pH à différentes forces ioniques (issue de Milne *et al.*, 2001).

3. Interactions entre substances humiques et métaux

Les substances humiques jouent un rôle majeur non seulement dans la spéciation et le transport des métaux traces (Zn, Fe, Cu, Al...) mais aussi dans le devenir des terres rares dans l'environnement (McCarthy *et al.*, 1998a) car elles possèdent une grande quantité de groupements fonctionnels complexants.

3.1. Nature des interactions

Les sites de complexation des substances humiques peuvent être classés en 3 catégories (Tipping, 2002) :

- Les sites non spécifiques sur lesquels les cations se fixent de manière électrostatique du fait de la charge variable et négative des SH ;
- Les sites de faible affinité, très abondants, sont majoritairement des groupements carboxyliques et phénoliques ;

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

→ Les sites de forte affinité, peu abondants, sont composés principalement d'oxygène, d'azote et de soufre.

La complexation des cations métalliques par les substances humiques étant fortement dépendante du pH, les groupements fonctionnels impliqués sont principalement des groupements acido-basiques de type carboxyliques et phénoliques (Tipping, 1998). Ces groupements acido-basiques couvrent une large gamme de constantes d'acidité comme l'indique l'absence de points d'inflexion distincts sur les courbes de titrage de solutions d'acide humique ou fulvique – voir la Figure 4, et Ritchie & Perdue (2003). La gamme étendue des constantes d'acidité des SH peut être expliquée dans la mesure où des groupements de même nature peuvent se retrouver dans des environnements chimiques très différents du fait de la complexité de la structure moléculaire des substances humiques.

La complexité des propriétés des substances humiques nécessite de développer une description opérationnelle de ces colloïdes tenant compte de leur hétérogénéité, de la compétition entre les cations lors de la complexation, et des effets électrostatiques. L'hétérogénéité des groupements complexants des SH peut être simulée par des modèles spécifiques de complexation tel que le modèle NICA-Donnan (Benedetti *et al.*, 1995; Benedetti *et al.*, 1996; Kinniburgh *et al.*, 1996; Kinniburgh *et al.*, 1999), qui considère une distribution continue de sites de complexation des SH, et Model VI/VII/ (Tipping, 1998; Tipping *et al.*, 2011) qui est fondé sur une description discrète de la distribution de sites de complexation.

Ces deux concepts, couramment appliqués dans les études de spéciation des interactions métaux-matière organique, reproduisent les résultats obtenus en laboratoire de manière satisfaisante. Dans la suite du manuscrit, nous nous intéresseront principalement au modèle NICA-Donnan qui est utilisé lors de notre étude pour décrire les interactions entre l'euporium(III) et la matière organique naturelle.

3.2. Modélisation

Le modèle NICA-Donnan associe le modèle d'adsorption compétitive non idéale (Non-Ideal Competitive Adsorption) qui décrit les interactions entre les cations et les SH (Benedetti *et al.*, 1995), au modèle de Donnan (de Wit *et al.*, 1993a; Benedetti *et al.*, 1996) qui permet de tenir compte des interactions électrostatiques.

3.2.1. Le modèle de Donnan

Dans le modèle de Donnan, les substances humiques sont considérées comme des corps perméables à l'eau de type gel dont le volume est variable et dépend de la force ionique (Benedetti *et al.*, 1996; Kinniburgh *et al.*, 1996; Avena *et al.*, 1999; Saito *et al.*, 2005; Saito *et al.*, 2009). Ce gel est une phase électriquement neutre dans laquelle le potentiel électrostatique, le potentiel de Donnan Ψ_D , est uniforme et constant (Figure 5). A l'extérieur du gel, le potentiel est considéré comme nul. Les ions peuvent pénétrer ce gel où ils sont concentrés par des interactions électrostatiques. Les activités des ions dans la phase gel $a_{i,D}$ et à l'extérieur a_i sont liées par un facteur de Boltzmann χ .

$$a_{i,D} = \chi^{z_i} a_i = a_i \exp\left(-\frac{e\Psi_D}{kT}\right) = a_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Psi_D\right) \quad (1)$$

Dans ce modèle, la charge q est répartie uniformément dans le gel et est compensée par les contre-ions dans le volume de Donnan. Il y a donc une électroneutralité du système qui est définie comme suit.

$$q = V_D([A^+]_D + [H^+]_D + [B^-]_D + [OH^-]_D) \quad (2)$$

Aux valeurs de pH des systèmes naturels, $[A^+]_D$ et $[B^-]_D$ ont des valeurs très supérieures à celles de $[H^+]_D$ et $[OH^-]_D$:

$$q = V_D([A^+]_D + [B^-]_D) \quad (3)$$

En généralisant pour les ions en solution, on a :

$$\frac{q}{V_D} + \sum_i z_i (a_{i,D} - a_i) = 0 \quad (4)$$

La charge des substances humiques peut être déterminée par titrage potentiométrique. Le potentiel de Donnan Ψ_D , peut lui être calculé pour une série de valeurs de la charge en fonction du pH à une force ionique donnée, à condition de connaître également le volume de Donnan V_D . La mesure directe du volume de Donnan n'est pas possible mais Benedetti *et al.* (1996) proposent une relation empirique reliant V_D à la force ionique :

$$\log V_D = b (1 - \log I) - 1 \quad (5)$$

avec b , paramètre empirique dont la valeur est comprise entre 0,3 et 0,5 pour les acides humiques et entre 0,7 et 0,9 pour les acides fulviques.

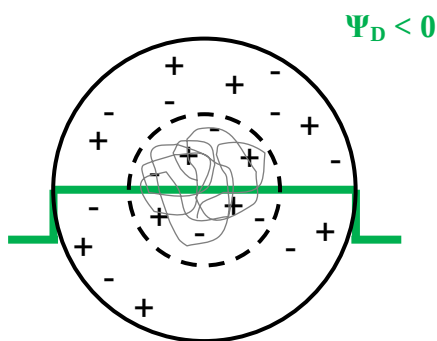


Figure 5. Représentation électrostatique du modèle de Donnan.

3.2.2. Modèle NICA (Non-Ideal Competitive Adsorption model)

Le modèle NICA décrit la complexation spécifique des cations dans le gel de Donnan. Ce modèle est fondé sur une approche continue de la distribution de l'affinité des sites de complexations des SH (de Wit *et al.*, 1993b) selon une isotherme de Sips (1948, 1950). La quantité Q de cations i complexés à une substance humique est donnée par l'équation suivante :

$$Q_i = Q_{\max,1} \frac{n_{i,1}}{n_{H,1}} \frac{(\tilde{K}_{i,1} c_{D,i})^{n_{i,1}}}{\sum_j (\tilde{K}_{j,1} c_{D,j})^{n_{j,1}}} \times \frac{[\sum_j (\tilde{K}_{j,1} c_{D,j})^{n_{j,1}}]^{p_1}}{1 + [\sum_j (\tilde{K}_{j,1} c_{D,j})^{n_{j,1}}]^{p_1}} + Q_{\max,2} \frac{n_{i,2}}{n_{H,2}} \frac{(\tilde{K}_{i,2} c_{D,i})^{n_{i,2}}}{\sum_j (\tilde{K}_{j,2} c_{D,j})^{n_{j,2}}} \times \frac{[\sum_j (\tilde{K}_{j,2} c_{D,j})^{n_{j,2}}]^{p_2}}{1 + [\sum_j (\tilde{K}_{j,2} c_{D,j})^{n_{j,2}}]^{p_2}} \quad (6)$$

Deux types de sites de complexation sont considérés dans l'équation précédente. Les sites 1 sont assimilés à des groupements fonctionnels de faible affinité pour les protons (aussi appelés sites carboxyliques), et les sites 2 à des groupements de forte affinité pour les protons (aussi appelés sites phénoliques). À de rares exceptions près (Croué *et al.*, 2003), les deux types de sites précédent suffisent à expliquer la réactivité des SH vis-à-vis des cations.

Dans l'équation (6), $Q_{\max}$ correspond à la capacité maximale d'adsorption d'un site (mol/kg_{SH}), n_i représente la non-idéalité du système pour l'ion i , c_i est la concentration de l'espèce i en solution, p correspond à la largeur de la distribution pour chaque type de site, et $\tilde{K}_i$ est la valeur médiane de la distribution d'affinité pour chaque type de sites j et pour l'ion i . Le paramètre d'hétérogénéité pour les protons $n_{H,i}$ permet de tenir compte du fait que des protons sont libérés lorsqu'un ion i se complexe.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Le paramètre $n_{i,j}$ est compris entre 0 et 1. Ce paramètre spécifique à chaque ion peut être vu comme l'inverse de la stœchiométrie (Koopal *et al.*, 2005) :

→ $n_i = 1$ stœchiométrie 1:1

→ $n_i = 0.5$ stœchiométrie 1:2

Les interactions entre les cations et les substances humiques peuvent être donc représentées par le schéma de la Figure 6.

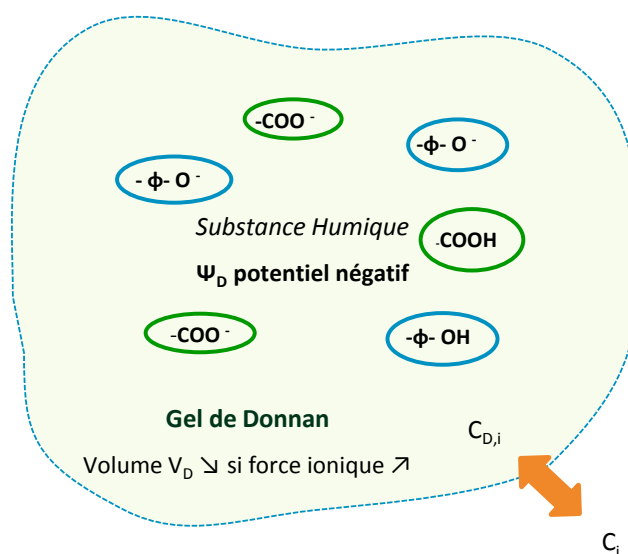


Figure 6. Représentation schématique du modèle NICA-Donnan.

3.2.3. Données génériques

À partir d'un jeu de données important comprenant 13 363 points expérimentaux concernant 49 substances humiques (25 acides fulviques, et 24 acides humiques) à des pH entre 2,3 et 10,9 et des forces ioniques comprises entre 0,001 et 1,0 M, Milne *et al.* (2001) ont proposé des paramètres génériques de complexation des protons par les SH. Ces paramètres de protonation des SH sont rappelés dans le Tableau 2 et la distribution des constantes d'affinité pour le proton est donnée par la Figure 7.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Tableau 2. Paramètres génériques du modèle NICA-Donnan pour la protonation des acides fulviques et humiques (Milne *et al.*, 2001).

	b	$Q_{\max 1, H}$	$\log \tilde{K}_{1H}$	m_1	$Q_{\max 2, H}$	$\log \tilde{K}_{2H}$	m_2
Acides fulviques	0,57	5,88	2,34	0,38	1,78	8,60	0,53
Acides humiques	0,49	3,15	2,93	0,50	2,55	8,00	0,26

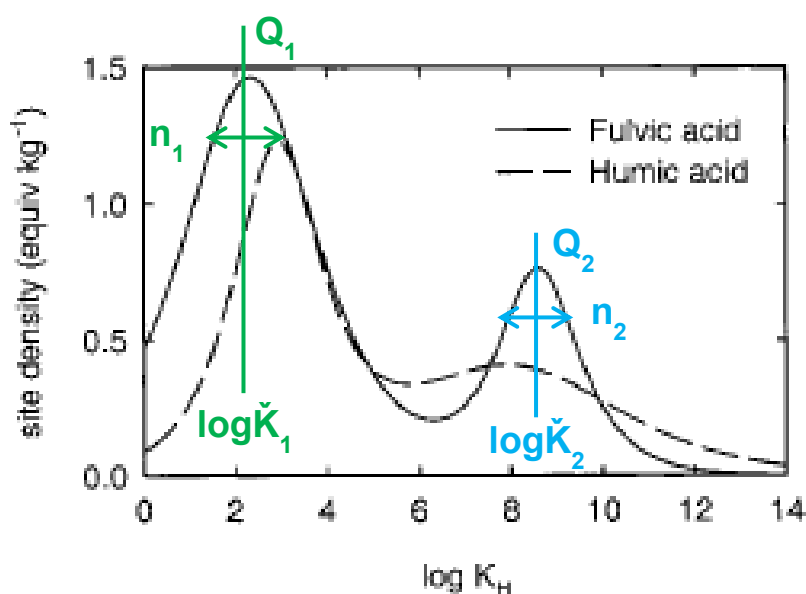


Figure 7. Distribution des constantes d'affinité pour le proton obtenue en utilisant les paramètres génériques présentés dans le Tableau 2 (Figure adaptée de Milne *et al.* 2001).

4. Spéciation des lanthanides

Les lanthanides font partie de la famille des terres-rares. Ils sont naturellement présents dans les eaux. Le degré d'oxydation majoritaire est +III – que nous noterons Ln(III) – bien que le cérium et l'euprium possèdent d'autres degrés d'oxydation – Ce(IV) et Eu(II). Les lanthanides sont des éléments f et ont une structure électronique de type $[Xe]4f^n$ avec $0 \leq n \leq 14$: le premier est le lanthane (La), de configuration $[Xe]6s^2 5d^1 4f^0$, et le dernier est le lutécium (Lu), de configuration $[Xe]6s^2 5d^1 4f^{14}$. Les électrons de la couche 4f étant des électrons de couche interne, les Ln(III) forment donc des composés présentant des liaisons à caractère ionique dominant. Le remplissage de la couche électronique 4f s'accompagne par ailleurs d'une légère diminution des rayons ioniques et atomiques le long de la série des lanthanides. Cette variation des rayons ioniques, connue sous le terme de contraction des

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

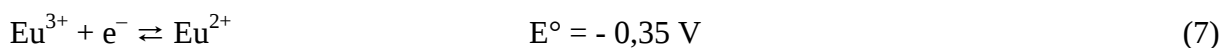
lanthanides, reste néanmoins faible et explique que ces éléments présentent des propriétés chimiques voisines.

L'utilisation des lanthanides est croissante dans l'industrie moderne. Leur grande variété d'utilisation fait qu'il est possible d'avoir une dissémination de lanthanides dans l'environnement qui pourrait impacter les ressources aquatiques. D'ailleurs, depuis quelques années la question de leurs impacts toxicologiques est posée (Moermond *et al.*, 2001; Censi *et al.*, 2010; Censi *et al.*, 2013).

Du point de vue de l'industrie nucléaire, la présence de radio isotopes de lanthanides trivalents dans les combustibles usés, et leur analogie chimique avec certains actinides(III), notamment le plutonium(III), l'américium(III) et le curium(III), justifie une meilleure connaissance de leur chimie environnementale.

4.1. Choix du lanthanide d'étude : chimie de l'euporium(III)

L'euporium est le septième élément de la série des lanthanides, de numéro atomique 63, et de masse atomique relative de $151.964 \pm 0.001 \text{ g.mol}^{-1}$ (Wieser, 2006). Son degré d'oxydation principal en solution est +III. Sa réduction en Eu(II) intervient pour des potentiels redox assez faible (Hummel *et al.*, 2002). Son domaine de prédominance est très réduit dans le domaine de l'eau (Figure 9).



L'ion Eu^{3+} possède un rayon ionique ($R = 0,95 \text{ \AA}$) qui est proche de ceux des ions Pu^{3+} ($R = 1,00 \text{ \AA}$), Am^{3+} ($R = 1,07 \text{ \AA}$) et surtout Cm^{3+} ($R = 0,97 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976), ce qui en fait un bon analogue des actinides trivalents, An(III), ayant une toxicité chimique et radiologique importante. L'euporium(III) naturel – deux isotopes majeurs ^{151}Eu et ^{153}Eu – a de plus l'avantage de ne pas subir de décroissance radioactive, ce qui facilite sa manipulation – la décroissance radioactive α de ^{151}Eu est très faible avec $T_{1/2}^{\alpha} > 1,7 \cdot 10^{18} \text{ ans}$ (Bernabei *et al.*, 2007). Parmi les isotopes radioactifs de l'euporium, ^{154}Eu est un produit d'activation qui est converti en ^{155}Eu . Le rayon ionique de Eu^{3+} est aussi proche de celui de Ca^{2+} ($R = 1,00 \text{ \AA}$) ce qui explique son utilisation en fluorescence laser pour l'étude structurale des sites de fixation du calcium dans les structures biologiques (Burroughs *et al.*, 1994).

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Les carbonates sont les ligands inorganiques les plus présents dans les milieux naturels et sont des complexants relativement forts envers les lanthanides et actinides. De ce fait, ils vont pouvoir contrôler la spéciation de ces éléments dans les eaux.

Des constantes de stabilité sont déterminées, à l'aide de données spectroscopiques de SLRT, de la thèse de Vercouter (2005) et Vercouter *et al.* (2005) pour les complexes $\text{Eu}(\text{CO}_3)^+$, $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ et $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$. Les stabilités de EuHCO_3^{2+} et $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})$ ont également été estimées et aucun complexe mixte hydroxo-carbonate ne semble être formé dans les conditions de l'étude.

Plancque *et al.* (2003) présentent des données spectroscopiques de SLRT de l'Eu(III) libre et de complexes Eu(III)-OH, Eu(III)-CO₃ (Figure 8) et Eu(III)-SH. Notons que les assignations d'espèces sont faites *a priori* à partir des données thermodynamiques et pas définies à partir d'analyse de pentes, comme il est possible de le faire en SLRT (Moreau *et al.*, 2015). On peut aussi remarquer que les spectres assignés à $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})$ sont très semblables. Ces données qualitatives seront par la suite comparées dans le Chapitre IV aux données sur les systèmes complexes Eu-CO₃-SH.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

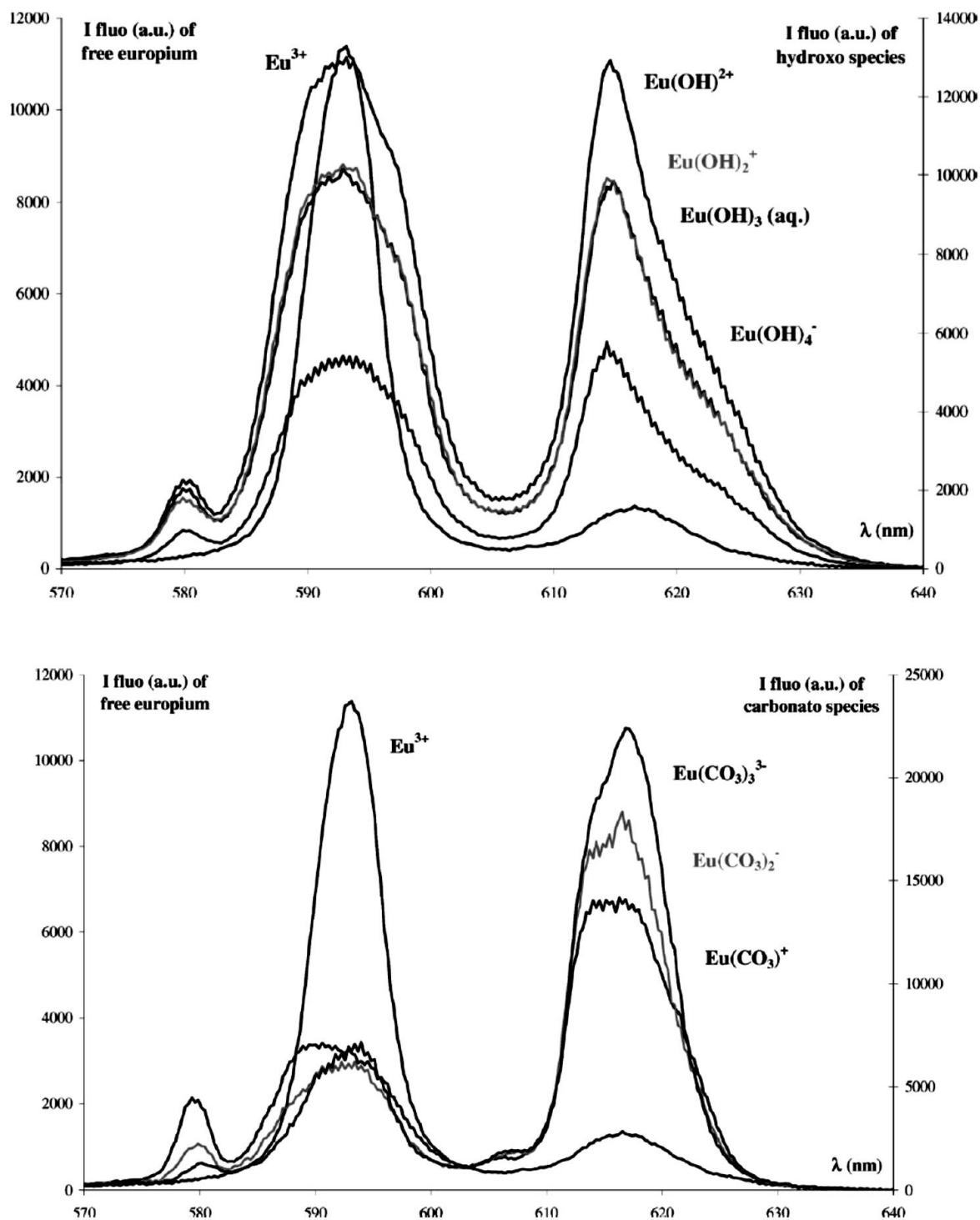


Figure 8 : Spectres de fluorescence de l'euprimum libre Eu^{3+} , et assignation à quatre complexes hydroxydes $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$, $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq.})$ et $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$ ainsi qu'aux trois complexes carbonates $\text{Eu}(\text{CO}_3)^+$, $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ et $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ (issue de Plancque *et al.*, 2003).

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Les constantes thermodynamiques en solution de l'euprium du Tableau 2 sont compilées par Hummel *et al.* (2002). Nous ajouterons la constante de formation du complexe tricarbonatoeuprium(III), $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, de Vercoeur *et al.* (2005). En solution, Eu(III) est majoritairement sous forme d' Eu^{3+} à pH acide, et son hydrolyse commence vers pH 6 (Figure 10a). En tenant compte de la $P(\text{CO}_2)$ atmosphérique, on voit apparaître le complexe monocarbonatoeuprium(III), EuCO_3^+ , dès pH 6 (Figure 10b), et on peut s'attendre au contrôle de la spéciation de Eu(III) par les carbonates dans les eaux naturelles.

Tableau 3. Constantes thermodynamiques de l'euprium utilisées dans ce document.

Équilibre	$\log_{10} \beta^\circ$
$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	5,92
$\text{Eu}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{EuOH}^{2+}$	6,36
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_2^+$	12,9
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})$	18,3
$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{EuCO}_3^+$	8,1
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$	12,1
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	14,8
$\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am}) \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-24,4
$\text{EuOHCO}_3(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$	-21,7

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

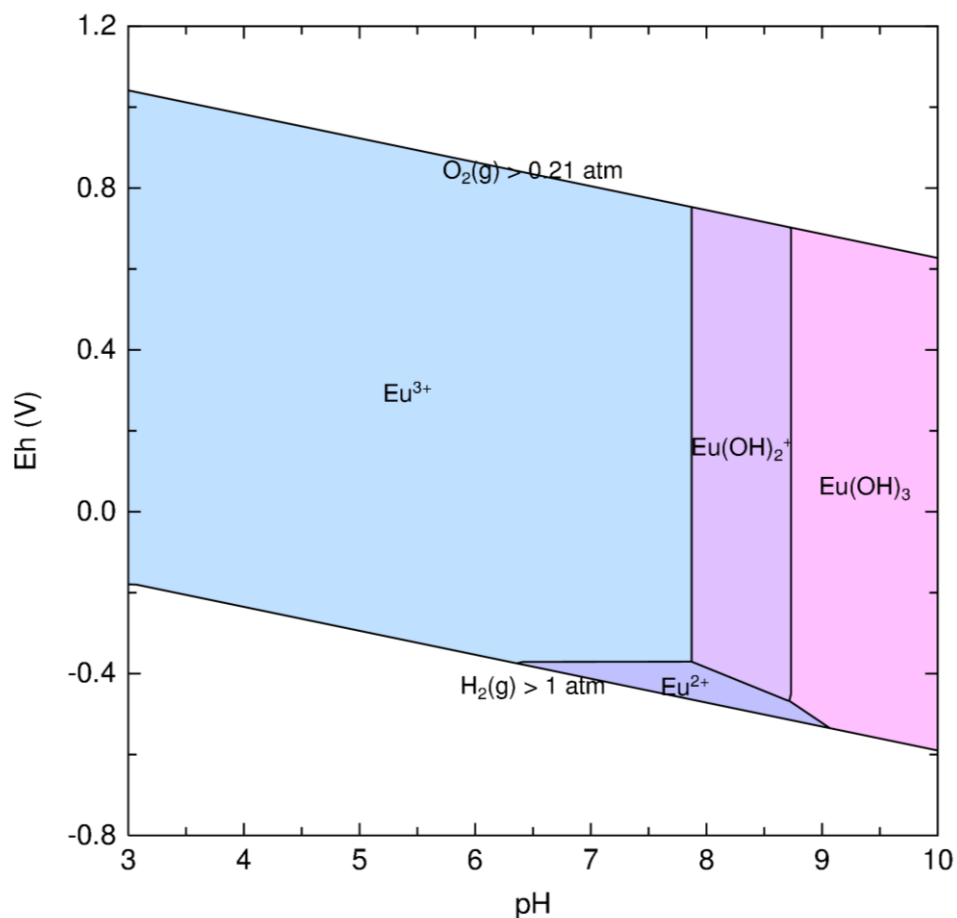


Figure 9. Diagramme de Pourbaix de l'euprimum d'après les constantes thermodynamiques du Tableau 2 : $[\text{Eu}]_{\text{total}} = 1 \text{ } \mu\text{M}$, $P(\text{CO}_2) = 10^{-12} \text{ atm}$, $I = 0,1 \text{ M NaClO}_4$, diagramme obtenu à l'aide du logiciel Phreeplot (Kinniburgh & Cooper, 2011).

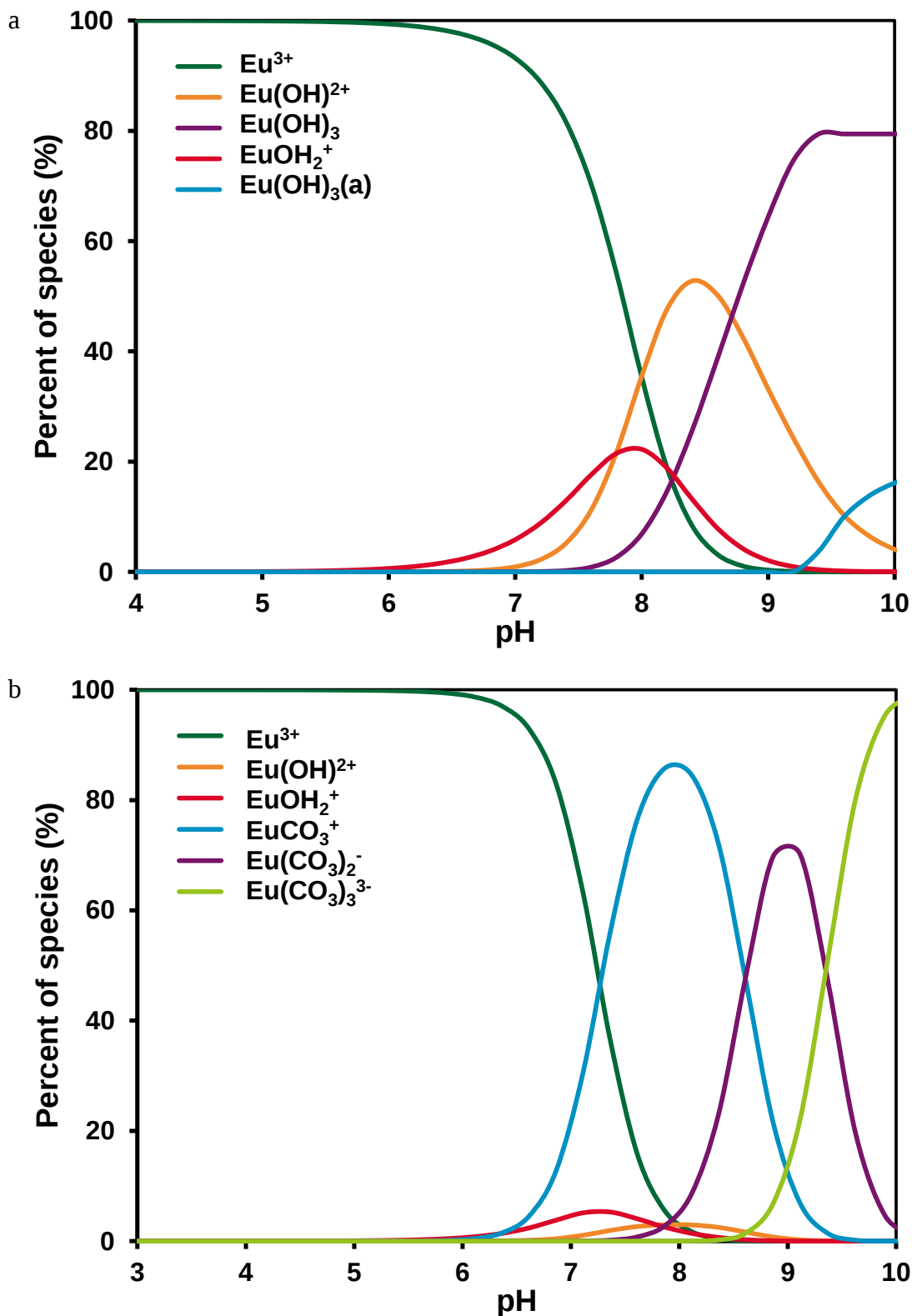


Figure 10. Spéciation de l'euprimum en solution pour $[\text{Eu}]_{\text{total}} = 1 \mu\text{M}$, $[\text{NaClO}_4] = 0,1 \text{ M}$ en tenant compte ou non de la $P(\text{CO}_2)$ atmosphérique, d'après les constantes thermodynamiques du Tableau 2.

4.2. Spectroscopie de Eu(III)

La configuration de l'euprium(III) à l'état fondamental est $[\text{Xe}]6s^24f^7$. Son état fondamental, du fait du couplage spin-orbite, est dégénéré en 7 niveaux 7F_j , avec $0 \leq j \leq 6$ (Carnall *et al.*, 1968). La transition $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (Figure 11) est la bande d'excitation la plus intense (Buenzli & Yersin, 1979). L'écart entre les niveaux 7F_0 et 7F_1 (360 cm^{-1}) est suffisamment faible pour considérer que ces deux états sont peuplés à température ambiante (Carnall *et al.*, 1968).

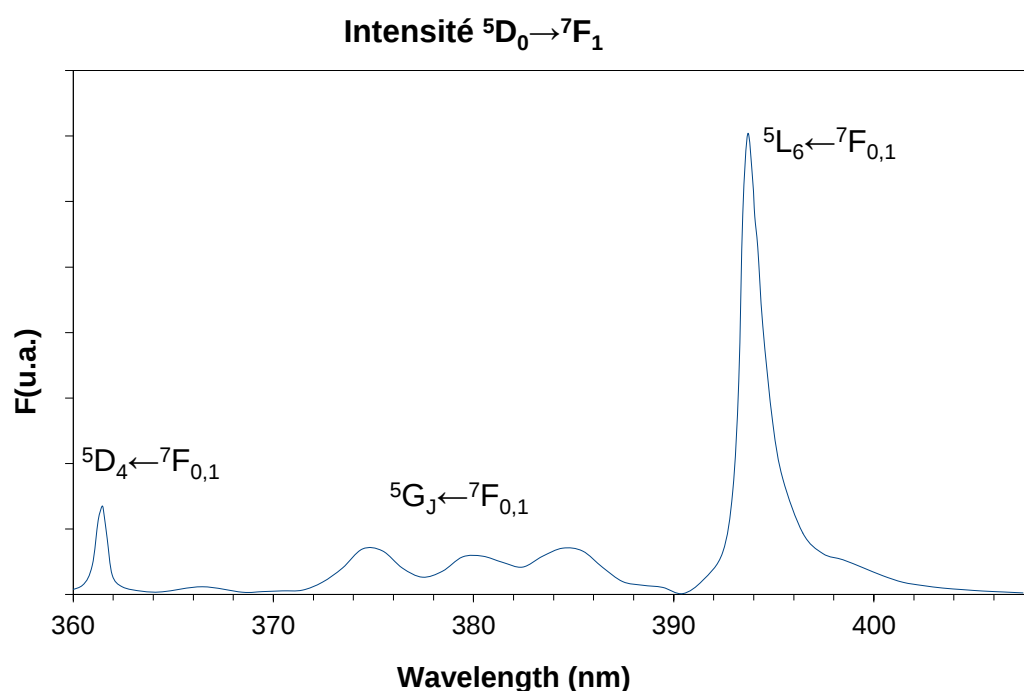


Figure 11. Spectre d'excitation de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l'euprium(III) à pH 4,75.

Après excitation, et différents processus de désexcitation et de conversion interne, les principaux pics observés sur les spectres de luminescence de Eu(III) correspondent aux désexcitations radiatives $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\lambda_{\text{max}} = 579.80 \text{ nm}$), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($\lambda_{\text{max}} = 591.12 \text{ nm}$), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 615.12 \text{ nm}$) et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ($\lambda_{\text{max}} = 693.88 \text{ nm}$) – les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$, et $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ sont très peu intenses. Le diagramme de Jablonski des niveaux énergétiques de l'euprium(III) est reporté sur la Figure 12 avec le spectre de l'ion libre Eu^{3+} . La Figure 13 illustre le spectre de l'ion libre Eu^{3+} en longueur d'onde et les transitions électroniques correspondantes.

En milieu complexant, l'influence du champ de ligands sur les niveaux électroniques modifie l'intensité des pics de luminescence, et particulièrement celle de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ qui est

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

interdite par les règles de sélection, pour des raisons électriques et magnétiques (Judd, 1962; Ofelt, 1962). Cette interdiction est partiellement levée lorsque l'environnement de l'euporium(III) n'est plus centro-symétrique.

La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, qui est un dipôle magnétique, est très peu dépendante de la spéciation. Cependant, elle peut apparaître comme la modification majeure lors de la complexation dans certains cas (Colette *et al.*, 2004; Chauvin *et al.*, 2007; Heller *et al.*, 2011). Sa modification a aussi été observée lors d'expérience d'adsorption (Janot *et al.*, 2011; Moreau, 2012; Janot *et al.*, 2013b; Moreau *et al.*, soumise)

L'intensité de la transition dite hypersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Jorgensen & Judd, 1964), qui est un dipôle électrique, varie fortement en présence de ligands.

Les variations du ratio d'asymétrie, correspondant au rapport des aires de pics des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, renseignent sur des modifications dans la symétrie de l'environnement chimique d'Eu(III) et, comme nous le verrons plus loin, permettent d'apprécier des constantes thermodynamiques de complexation (Dobbs *et al.*, 1989). Ce paramètre dépend également de la polarité des ligands, du rapport de concentration entre le ligand et l'ion, ainsi que de la constante diélectrique du solvant (Marmodée *et al.*, 2009).

En général, la formation de complexes provoque peu de déplacement en longueur d'onde des maxima des pics, mais peut induire des variations de la forme du pic du fait du champ de ligand (dégénérescence $2j+1$ pour chaque niveau j).

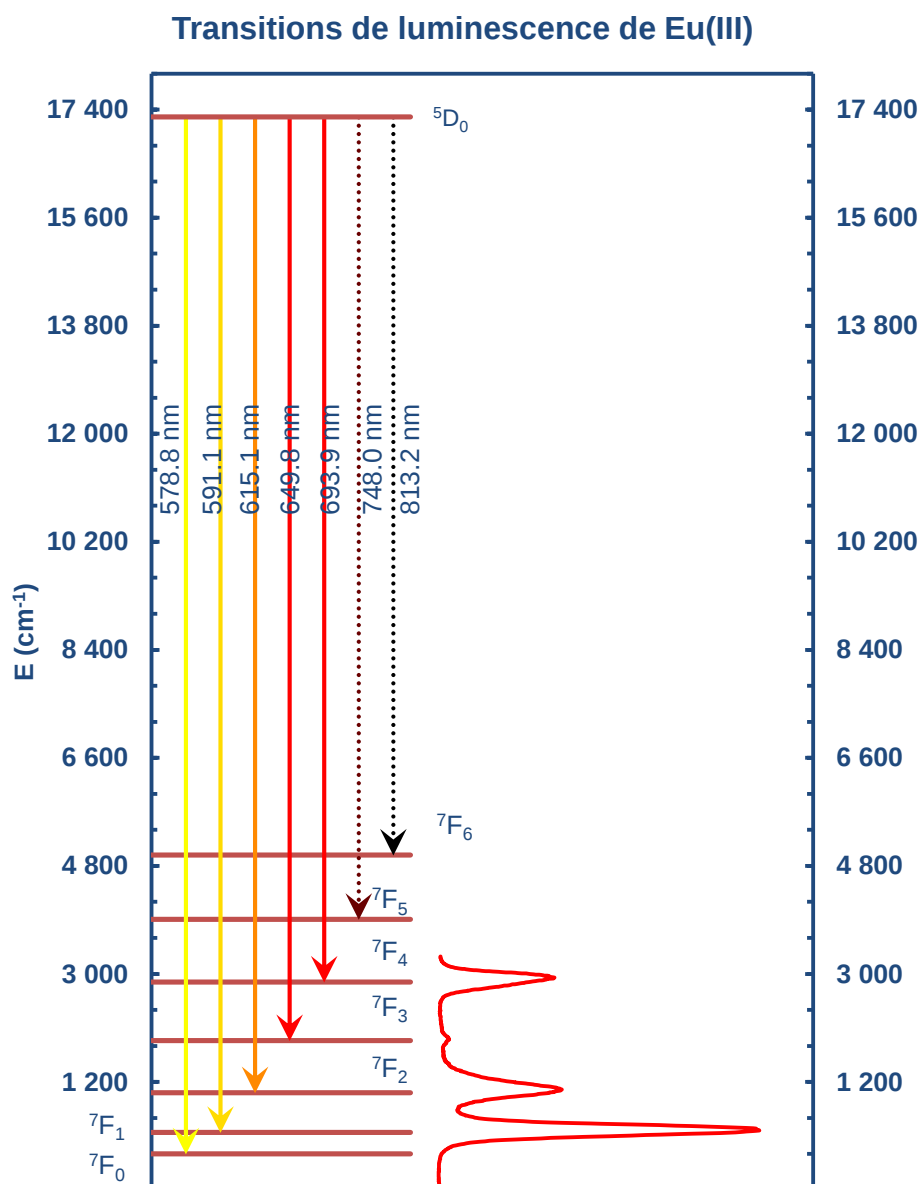


Figure 12. Diagramme de Jablonski des niveaux d'énergie et spectre de luminescence de Eu^{3+} (Carnall *et al.*, 1968). Les couleurs des flèches représentant les transitions sont approchées des couleurs réelles.

Dans le cas de la complexation de l'euprium(III) avec des substances humiques, les spectres de luminescence des solutions d' Eu(III) et d' Eu(III) -acide fulvique (Figure 13) illustrent bien l'effet du champ de ligand et de l'hypersensibilité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apparaît sur le spectre car l'euprium perd sa centro-symétrie et l'intensité de la transition hypersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ augmente fortement.

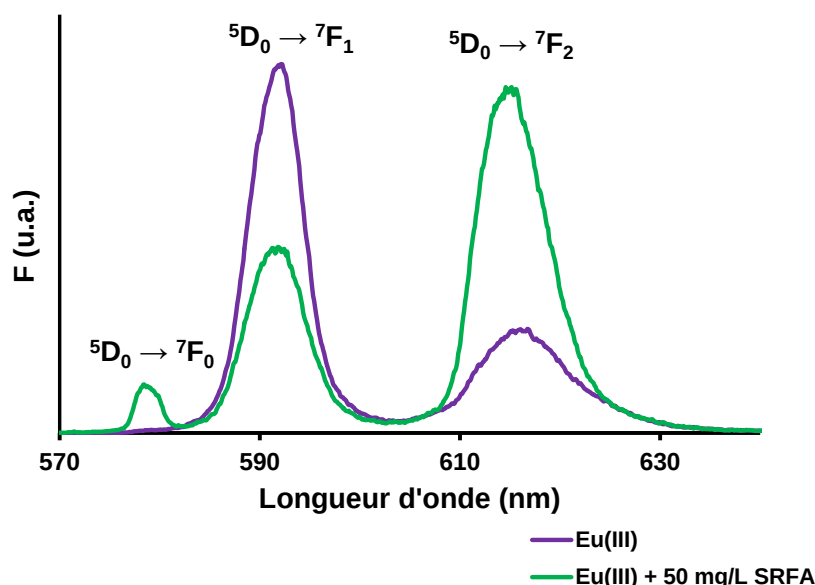


Figure 13. Spectres de luminescence de l'euprômium (III) seul et en présence d'un acide fulvique SRFA à pH 4, D = 10 μ s, L = 300 μ s, réseau de 600 traits/mm.

5. Spéciation de l'euprômium(III) dans l'environnement

5.1. Complexation avec les SH

Les questionnements soulevés par ces données nous poussent à continuer l'étude de la spéciation des Ln(III) avec la matière organique naturelle. De nombreuses techniques ont permis l'acquisition de données expérimentales sur la complexation de l'Eu(III) par des acides humiques (Maes *et al.*, 1988; Glaus *et al.*, 2000; Plancque *et al.*, 2003; Kautenburger *et al.*, 2006; Pourret *et al.*, 2007a, 2007c; Marang *et al.*, 2008; Marang *et al.*, 2009; Pourret & Martinez, 2009) et des acides fulviques (Ephraïm *et al.*, 1989; Shin *et al.*, 1996) :

- L'ultrafiltration (Caceci, 1985; Pourret *et al.*, 2007b).
- La SLRT (Dobbs *et al.*, 1989; Bidoglio *et al.*, 1991; Moulin *et al.*, 1999; Shin & Choppin, 1999; Plancque *et al.*, 2003; Marang *et al.*, 2008; Marang *et al.*, 2009; Janot *et al.*, 2013b).
- L'électrophorèse capillaire couplée à la spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif EC-ICP-MS (Kautenburger *et al.*, 2006; Sonke & Salters, 2006; Stern *et al.*, 2007).
- Les méthodes d'échanges d'ions (Maes *et al.*, 1991; Fairhurst *et al.*, 1995; Lead *et al.*, 1998), avec une analyse fondée sur la méthode de Schubert (1948).

Les études étant généralement limitées aux pH acides (Bidoglio *et al.*, 1991; Thomason *et al.*, 1996; Shin & Choppin, 1999; Planque *et al.*, 2003; Tan *et al.*, 2008; Brevet *et al.*, 2009; Reiller & Brevet, 2010) pour limiter les problèmes liés à l'hydrolyse et la solubilité, nous nous proposons dans notre étude de travailler sur une gamme de pH assez large pour pouvoir tenir compte des interactions de l'euporium avec des ligands inorganiques majoritaires dans les eaux naturelles, tels que les hydroxydes et les carbonates.

5.2. Considérations sur les paramètres NICA-Donnan pour les Ln et An(III)

Du fait de l'ubiquité des substances humiques, les lanthanides(III) et les actinides(III) vont pouvoir interagir avec elles dans les milieux naturels. La force de complexation des Ln(III) par les substances humiques peut être considérée comme relativement homogène au sein de la série (Sonke, 2006; Sonke & Salters, 2006; Pourret *et al.*, 2007a), ce qui est en accord avec la forte proportion d'oxygène des fonctionnalités des SH (Pearson, 1963; Sonke, 2006). Des paramètres de complexation ont pu être proposés à l'issue d'études de spéciation de Ln(III) et An(III) avec des SH, et sont fonctions du modèle utilisé – NICA-Donnan (Kinniburgh *et al.*, 1999), Model VI-VII (Tipping, 1998; Tipping *et al.*, 2011) ou le modèle de neutralisation de charge (Czerwinski *et al.*, 1994).

À partir des données génériques acido-basiques des acides humiques et fulviques (Milne *et al.*, 2001), Milne *et al.* (2003) ont proposé des données de complexation génériques pour les Ln(III) et An(III) dans le cadre du modèle NICA-Donnan. La grande diversité des études rapportées, et l'hétérogénéité des différents échantillons de SH utilisés dans ces études, conduit à certains problèmes, en particulier pour les An(III), mais aussi entre Ln(III). À titre d'exemple, Milne *et al.* (2003) ont proposé des constantes d'interaction $\log_{10} \tilde{K}$ pour Eu(III), Am(III) et Cm(III) très différentes (Figure 14), ce qui est relativement surprenant sachant la forte analogie entre les deux actinides trivalents, en particulier concernant les interactions avec les SH (Czerwinski *et al.*, 1996; Reiller, 2010b). La corrélation entre les paramètres NICA-Donnan et les premières constantes d'hydrolyse des métaux, $\log_{10}^* \beta_1$, illustrent également ce problème : Am(III) et Cm(III) sont censés avoir des valeurs de $\log_{10}^* \beta_1$ comparables, aux alentours de $\log_{10}^* \beta_1 \approx -7,5$ (Guillaumont *et al.*, 2003), alors que Cm(III) possède une valeur de $\log_{10}^* \beta_1$ proche de celui de UO_2^{2+} , à savoir $\log_{10}^* \beta_1 = -5.8$ dans la Figure 1 de Milne *et al.* (2003) et $\log_{10}^* \beta_1 = -5,25$ dans Guillaumont *et al.* (2003).

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

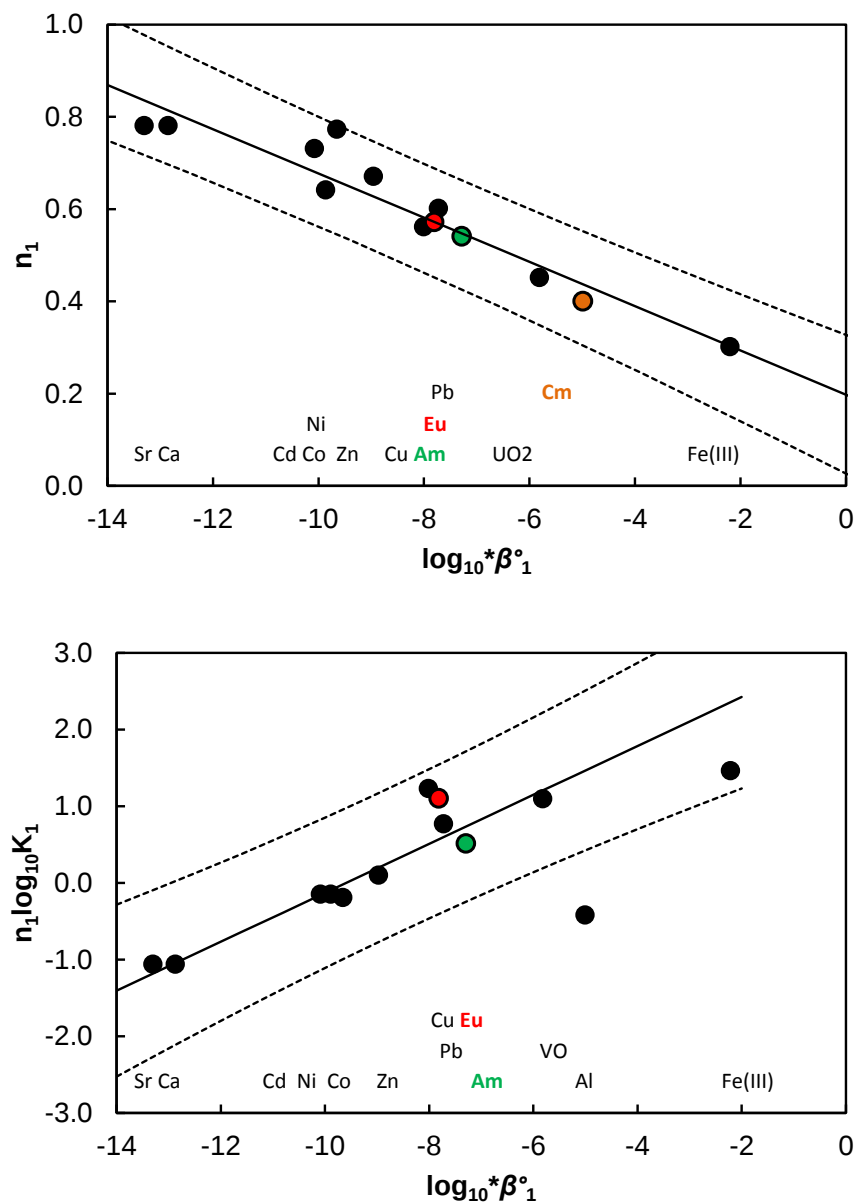


Figure 14. Corrélation entre $n_{i,1}$ et $\log_{10}^* \beta_1^o$ et entre $n_1 \log_{10} K_1$ et $\log_{10}^* \beta_1^o$ pour les acides humiques. Figure numérisée par Reiller (2010b) issue de Milne et al. (2003). Les traits pointillés correspondent aux hyperboles de confiance à 95% (2σ).

5.3. Systèmes ternaires

L'interaction particulière des SH avec des métaux en fonction du pH, des concentrations en carbonates a conduit à la proposition de formation de complexes ternaires (Dierckx *et al.*, 1994; Glaus *et al.*, 1995; Panak *et al.*, 1996; Moulin *et al.*, 1999; Morgenstern *et al.*, 2000; Tipping *et al.*, 2002; Reiller, 2005; Weber *et al.*, 2006; Reiller *et al.*, 2008; Szabó *et al.*, 2010). Dans le cas de l'interaction en fonction du pH, ces complexes ne sont pas toujours nécessaire pour interpréter les données expérimentales dans le cadre du modèle NICA-Donnan (Marang *et al.*, 2008; Marang *et al.*, 2009; Janot *et al.*, 2013a) ou de Model VI-VII (Pourret *et al.*, 2007c; Stockdale & Bryan, 2012; Stockdale *et al.*, 2013), mais a néanmoins parfois été proposé (Tipping *et al.*, 2002; Weber *et al.*, 2006).

Moulin *et al.*, 1999 proposent des spectres de SLRT de l'Eu(III) libre, et de solutions contenant des acides humiques et des carbonates (Figure 15). L'étude de ces spectres et des temps de vie tendent à appuyer la présence de complexes ternaires Eu(III)-AH-CO₃.

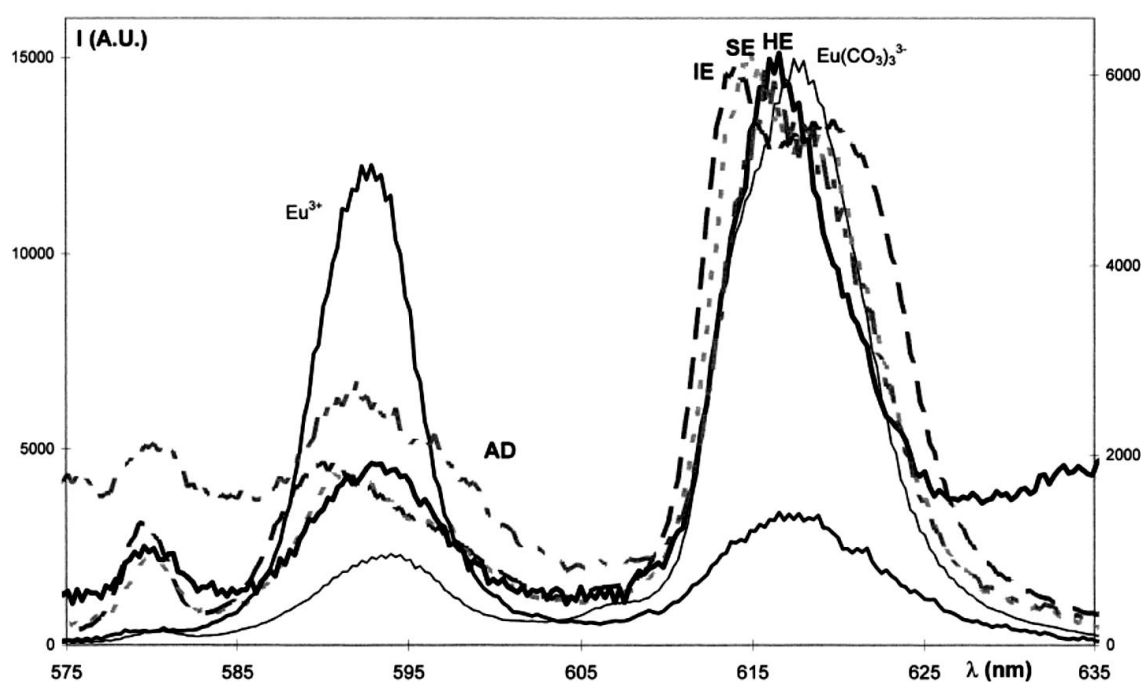


Figure 15. Spectres de fluorescence de l'euprécipité libre Eu^{3+} à pH 3, et de solutions composées de Eu(III) + AH (HE), Eu(III) + CO₃ (IE), Eu(III) + AH + CO₃ (SE) à pH 9,3 (issus de Moulin *et al.*, 1999).

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Les études de Panak *et al.* (1996) et de Morgenstern *et al.* (2000) mettent en évidence la présence de complexes ternaires des An(III) et proposent des constantes pour les complexes $An^{III}(OH)AH$, $An^{III}(OH)_2AH$ pour Am(III) et Cm(III) et $Cm^{III}(CO_3)AH$ dans le cadre du modèle de neutralisation de charge à partir de données spectroscopiques. On peut néanmoins remarquer que la prise en compte de ces complexes mixtes hydroxo est nécessaire pour expliquer la réactivité des An(III) au-delà de leur première hydrolyse et au-delà de la définition de la limite de la capacité d'échange de protons en pH définie dans le modèle de neutralisation de charge (Reiller, 2010b).

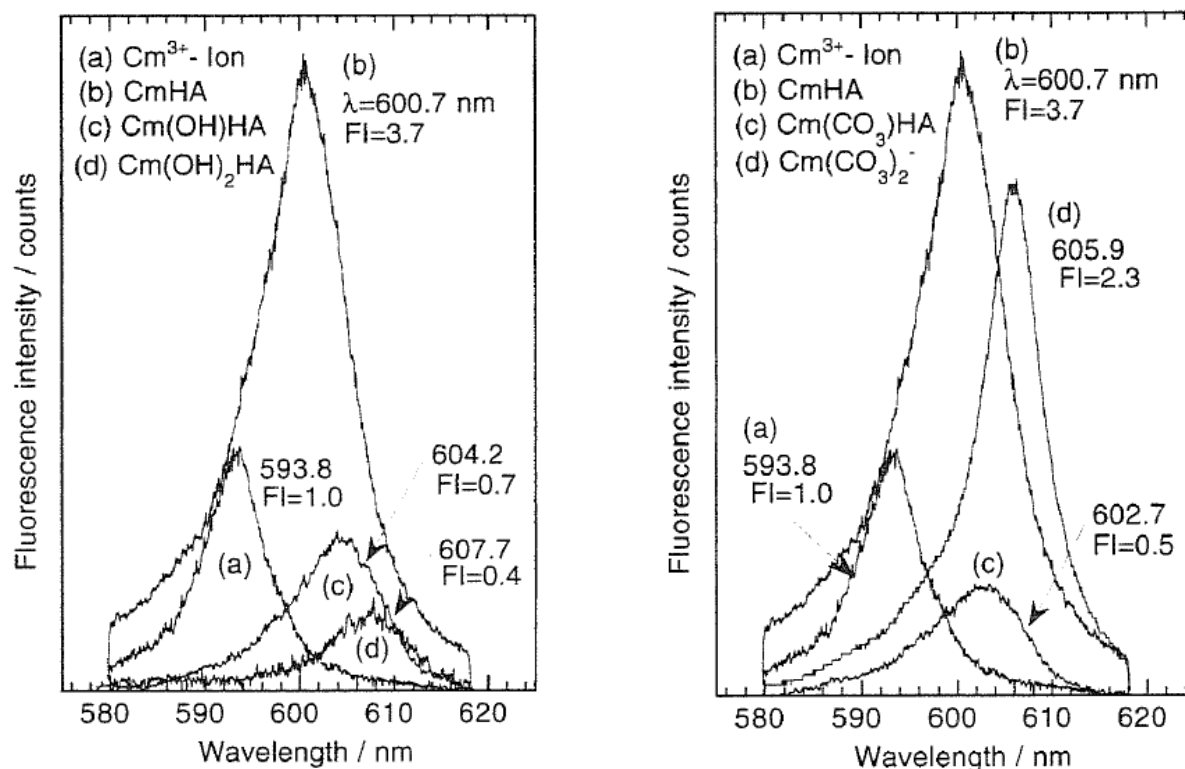


Figure 16. Spectres SLRT de complexes de Cm(III) en absence de CO₂ (à gauche) et sous une pression partielle de 1% en CO₂ (à droite) obtenus par décomposition de pics (issue de Panak *et al.*, 1996).

Du fait de la forte analogie entre Cm(III) et Eu(III), on s'attend à observer les mêmes complexes pour Eu(III). Pourret *et al.* (2007c) montrent que les terres rares restent majoritairement complexées aux SH pour des valeurs de pH ~ 7.5 et affirme ne pas mettre en évidence les complexes mixtes $Eu(CO_3)_2AH$ proposés par Dierckx *et al.* (1994). Cependant, l'analyse des données brutes de l'étude par Reiller (2010b, 2015) remet en cause les conclusions de l'étude sur la formation de ces complexes mixtes.

Des estimations faites avec le modèle de neutralisation de charge (CNM) en faisant l'analogie entre Cm(III) et Eu(III) permettraient d'expliquer qualitativement les résultats obtenus dans Pourret et al. (2007c).

6. Étude de la spéciation de l'Eu(III) : principe de la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT).

6.1. Description de la SLRT

La spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle permet d'étudier la spéciation de certains éléments luminescents tels que le curium(III), l'uranium(VI), et dans une moindre mesure l'américium(III) pour les actinides – la luminescence de l'uranium(IV) est anecdotique et difficile à observer (Kirishima *et al.*, 2003), le samarium(III), l'euporium(III), le gadolinium(III), le terbium(III), le dysprosium(III) et le thulium(III) pour les lanthanides. Certains autres lanthanides ont une luminescence parfois extrêmement faible, tel que Er(III) ou Ho(III). Cette technique non intrusive consiste en l'analyse de la luminescence de l'élément étudié suite à son excitation par absorption d'une lumière laser pulsée (Horrocks & Sudnick, 1979).

L'impulsion laser choisie est, de préférence, courte devant la durée de vie de la luminescence des lanthanides et actinides – de l'ordre de quelques ns contre plusieurs dizaines de μ s pour Eu(III). La luminescence peut être mesurée à partir de la fin de l'excitation laser t_0 , mais elle est généralement mesurée à partir d'un délai D (spécifique à chaque système étudié) et pendant une durée L correspondant à la largeur de la porte de mesure. Cette résolution temporelle permet de s'affranchir des fluorescences parasites, souvent à temps de vie plus court, des ligands présents dans le système et notamment de celles des molécules organiques (Berthoud *et al.*, 1989).

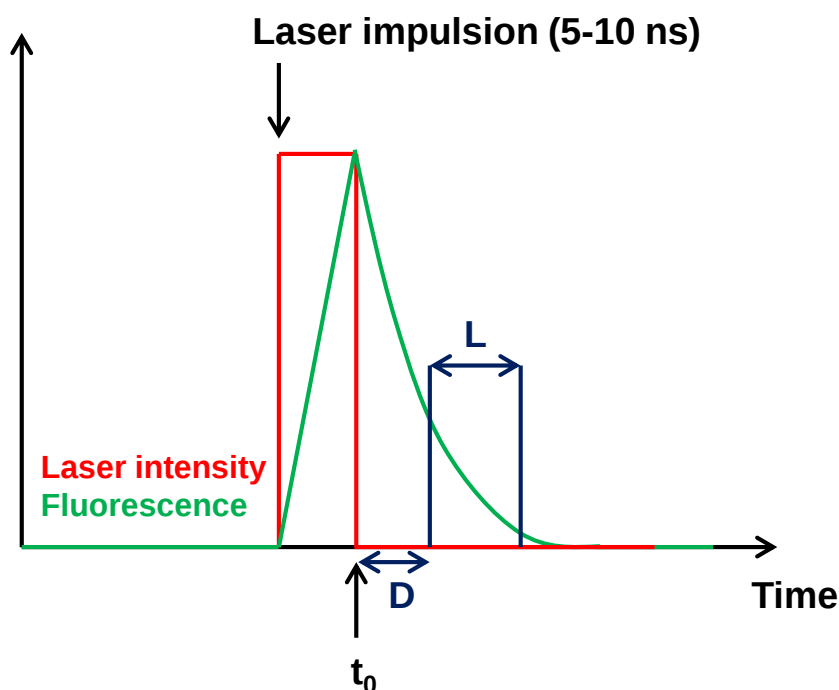


Figure 17. Schéma de principe de la SLRT.

Cette technique est très sensible et permet d'étudier la spéciation des lanthanides et actinides à des concentrations pertinentes pour l'environnement. Elle peut être utilisée pour déterminer des concentrations en solution dans un milieu exaltant la luminescence de l'élément – pour Eu(III), on utilise un milieu K_2CO_3 3M limite de détection de l'ordre d'une dizaine de nmol/L (Berthoud *et al.*, 1989) –, ou bien on peut tirer parti de l'étude du spectre – et du temps de vie – de l'élément en fonction de la concentration d'un ligand.

La caractérisation des formes chimiques d'un élément par SLRT est rendue possible par la triple sélectivité de cette technique :

1. Elle permet le choix de la longueur d'onde d'excitation qui va être une bande d'absorption spécifique de l'élément étudié – la transition $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ pour Eu(III) (Figure 11).
2. La résolution temporelle qui permet de s'affranchir des luminescences parasites à temps de vie court des molécules organiques en positionnant une porte de mesure après l'impulsion laser, ou de sélectionner une gamme de signal par le choix judicieux de la largeur de porte L . Le choix des paramètres D et L lors de l'analyse sont déterminants pour la discrimination des espèces en solution. Le spectre de luminescence d'une seule espèce dans une solution complexe peut être obtenu en choisissant une combinaison de délai D et de largeur de porte L . Dans le cas de la complexation de l'euprium par des

substances humiques, la résolution temporelle nous permet de séparer le signal du fluorophore d'intérêt – dans notre cas Eu(III) – de celui d'un signal autre potentiellement parasite de l'observation – dans notre cas les SH du fait de leurs fluorescence très intense mais de durée de vie courte. Le temps de vie de luminescence sont en effet très différents : de l'ordre de 110 μ s pour Eu(III) (Horrocks & Sudnick, 1979) contre quelques nanosecondes pour les SH. Les spectres de luminescence du système Eu-SH avec ou sans résolution temporelle sont présentés dans la Figure 18.

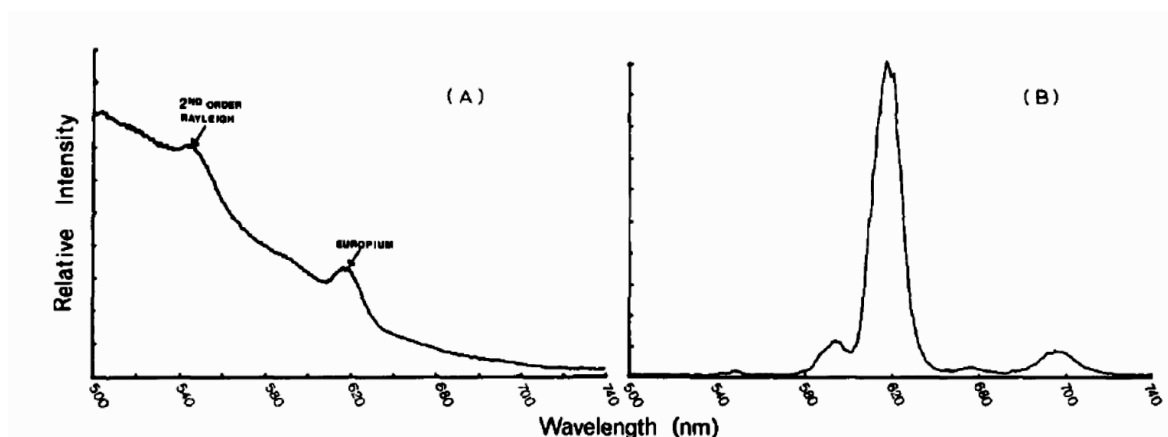


Figure 18. (A) Spectres de luminescence d'Eu(III) en présence de 10 mg/L d'acide humique sans résolution temporelle. (B) Spectre résolu en temps de la même solution (issue de Berthoud *et al.*, 1989).

- Elle permet l'acquisition de spectres et de temps de vie de luminescence de l'élément étudié. Les spectres sont composés de bandes plus ou moins sensibles à la spéciation et les temps de décroissance de luminescence τ (appelés également temps de vie) varient avec l'environnement chimique de l'élément en raison de couplages vibrationnels avec les ligands présents en solution qui affectent la vitesse de désexcitation. Ces données spectroscopiques permettent d'accéder à des données thermodynamiques de constantes de stabilité d'espèce.

La décroissance de luminescence est décrite par une cinétique d'ordre 1. Elle s'écrit pour l'espèce i :

$$-\frac{dF_i}{dt} = kt = \frac{t}{\tau_i}$$

$$F_i = F_i^o \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (8)$$

6.2. Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour étudier la spéciation de l'euprômium est décrit ci-après. La solution à analyser est placée dans une cuve en quartz à quatre bords polis et est ensuite soumise à excitation par un faisceau laser. La lumière laser est générée par un montage décrit dans la Figure 19. Un laser de pompe de type Nd:YAG^{††} est alimenté par des lampes flash émettant à une longueur d'onde de 1065 nm. Des cristaux doubleurs et tripleurs de fréquence en sortie du laser de pompe permettent d'obtenir des longueurs d'onde de 532 et 355 nm pendant une impulsion de 5 ns avec une fréquence de 10 Hz. L'énergie en sortie du laser de pompe (Surelite, Continuum) est de l'ordre de 170 mJ. Un miroir semi réfléchissant permet de dévier majoritairement la longueur d'onde 355 nm dans un oscillateur paramétrique optique (OPO) (Panther II, Continuum). Cet OPO permet d'ajuster la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon grâce à un système optique complexe. Le faisceau laser en sortie de l'OPO est partiellement diaphragmé et focalisé en arrière de l'échantillon par une lentille convergente afin d'obtenir une bonne efficacité d'excitation, et un faisceau d'excitation fin. L'énergie laser incidente – de l'ordre du milli Joule – est contrôlée par un Joule-mètre placé derrière l'échantillon. L'énergie est relevée pour chaque acquisition pour effectuer les normalisations nécessaires.

Suite à l'excitation, l'échantillon émet une luminescence, de façon isotrope, qui est collectée à 90° du faisceau incident par un système de détection composé d'un réseau^{§§} et d'une caméra CCD, composé de 1024 photodiodes refroidie par effet Peltier à -15°C, synchronisée avec les impulsions du laser de pompe. Le signal est ensuite traité sur ordinateur.

^{††} Pour neodymium-doped yttrium aluminium garnet (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme)

^{§§} Trois réseaux de 300, 600 et 1800 traits/mm sont disponibles

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

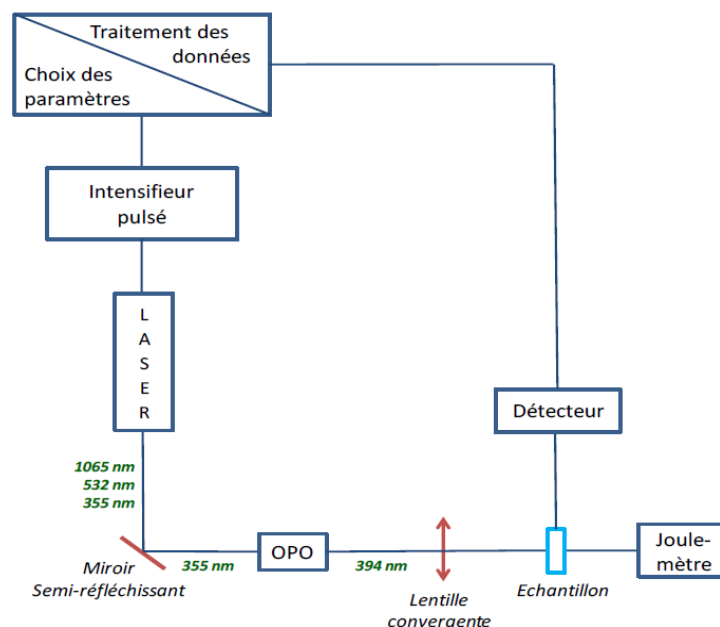


Figure 19. Montage expérimental de spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle. Schéma issu de Moreau (2012).

Ce montage permet l'accumulation du signal reçu par les photodiodes et constitue un système intégrateur. Le signal obtenu est donc représenté par l'intégrale de l'équation (8)

$$F_i = \int_D^{D+L} F_i^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) dt = \left[-F_i^0 \tau_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right]_D^{D+L} = F_i^0 \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{\tau_i}\right)\right] \quad (9)$$

avec F_i l'aire calculée du pic d'une transition, F^0 l'aire du pic à $D = 0$, D le délai, L la largeur de porte de mesure et τ_i le temps de vie de l'espèce i qui peut être calculé à partir de l'équation précédente.

Dans le cas où n états excités participent à la décroissance, on peut exprimer cette décroissance selon l'équation suivante :

$$F = F^0 \sum_{i=1}^n \left\{ x_i \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{\tau_i}\right)\right] \right\} \quad (10)$$

avec x_i , la proportion de chaque décroissance.

Les spectres ou les décroissances de luminescence sont exportées et traitées à l'aide du tableur Excel avec des feuilles de calculs dédiées. Elles permettent, dans le cas le plus complexe du calcul du temps de vie :

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

- de corriger les variations de lignes de base des spectres ;
- de corriger de la réponse du réseau en fonction de la longueur d'onde ;
- de corriger de l'énergie moyenne pendant la mesure ;
- de calculer les aires des transitions, de mettre en forme la décroissance de luminescence en fonction du délai pour les deux transitions généralement choisies ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) ;
- de choisir des bornes du calcul de temps de vie et d'afficher les spectres correspondant normalisés à l'aire totale du spectre afin de vérifier que le signal obtenu est bien significatif pour le délai le plus long (signal supérieur à environ 3 fois le bruit) ;
- de calculer les sommes des carrés des écarts de valeurs observées, les sommes des carrés des écarts entre les valeurs calculées et observées, le coefficient de détermination, le paramètre de Fisher.

Les paramètres F_i° , x_i et τ_i sont ajustés non-linéairement par la méthode des moindres carrés, et les incertitudes sur les paramètres, ainsi que les matrices de covariances et de corrélations sont calculées à l'aide de la macro Excel SolverAid (de Levie, 2005).

Les valeurs de temps de vie de luminescence τ peuvent être reliés au nombre de molécules d'eau en 1^{ère} sphère de coordination du métal (Kropp & Windsor, 1963). En effet, la désexcitation d'un ion, est due à une somme de contributions radiatives et non radiatives.

Dans le cas général, on peut écrire la somme des constantes cinétiques

$$\frac{1}{\tau} = k_F + k_{CI} + k_{ST} + k_j = k \quad (11)$$

où k_F est la constante radiative de luminescence, k_{CI} la constante de conversion interne, k_{ST} la constante de conversion singulet-triplet, et k_j la constante d'inhibition dynamique.

Le couplage entre l'état excité d'un élément et les niveaux vibroniques des molécules d'eau contribue à l'extinction de sa luminescence en solution (Horrocks & Sudnick, 1979; Kimura & Choppin, 1994). Les modifications de temps de vie de luminescence sont donc liées à des substitutions de molécules d'eau dans la première sphère de coordination de l'ion : le temps de décroissance de $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{8-9}^{3+}$ est d'environ 110 μs (Horrocks & Sudnick, 1979), et augmente si le nombre de molécules d'eau diminue, et donc augmente avec la complexation, si le ligand se substituant à la molécule d'eau n'est pas plus inhibant que l'eau elle-même.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Une relation linéaire entre la constante radiative $k = 1/\tau$ et le nombre de molécules d'eau d'hydratation a été proposée par Kimura & Choppin (1994).

$$n_{H_2O}(\pm 0,5) = \frac{1,07}{\tau} - 0,62 \quad (12)$$

Cette relation opérationnelle doit néanmoins être vérifiée pour chaque situation. Son application est notamment impossible dans le cas des acides hydroxybenzoïques (Moreau *et al.*, 2015), ou pour l'adsorption de lanthanide sur la montmorillonite (Takahashi *et al.*, 2000). Une approche liant la différence entre les constantes radiatives dans H_2O et D_2O – ($k_{H_2O} - k_{D_2O}$) = $f(n_{H_2O})$ – semble devoir être préférable (Horrocks & Sudnick, 1979; Beeby *et al.*, 1999; Supkowski & Horrocks, 2002).

Dans le cas de la complexation d'Eu(III) avec de la matière organique, une décroissance bi-exponentielle est observée comme illustrée dans la Figure 20 et est couramment observée dans la littérature (Chung *et al.*, 2005; Kumke *et al.*, 2005; Brevet *et al.*, 2009; Marang *et al.*, 2009; Reiller & Brevet, 2010; Janot *et al.*, 2013b). Cette décroissance bi-exponentielle présente un premier temps de vie τ_1 très court, de l'ordre de quelques dizaines de μs et donc plus rapide que Eu^{3+} , et un temps de vie τ_2 plus long que celui de Eu^{3+} – de l'ordre de plusieurs centaines de μs , dépendant de la concentration en MO (Brevet *et al.*, 2009) – qui est en accord avec l'augmentation attendue du temps de vie due à la complexation. Ce double temps de vie peut s'expliquer par la désexcitation de deux différents états excités, ou par l'excitation de deux espèces contenant de l'euprium (Reiller & Brevet, 2010).

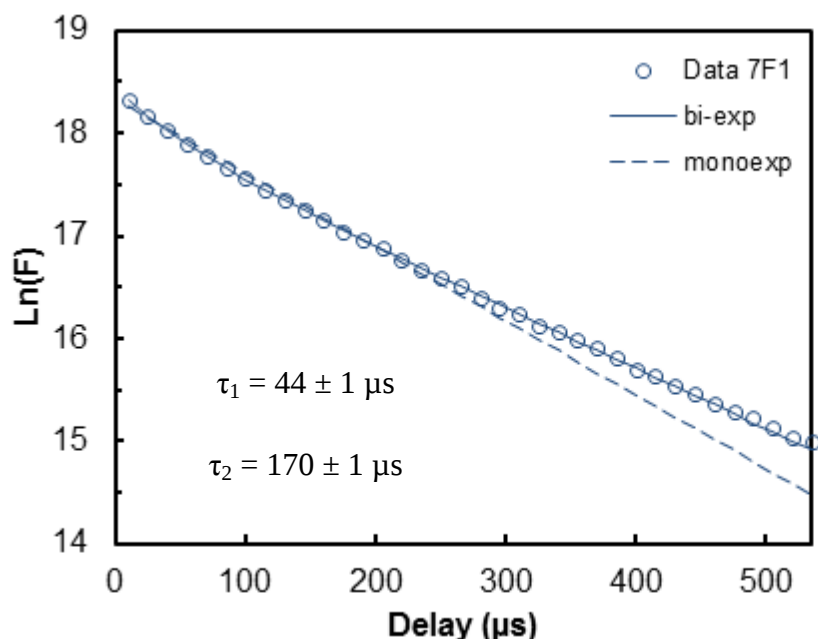


Figure 20. Décroissance du logarithme népérien de la luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l'euprécium(III) d'une solution à 10 μM en présence de 300 mg/L d'acide fulvique SRFA à pH 4 et $I = 0,1 M NaClO_4$, $D = 10 \mu s$, $L = 300 \mu s$, réseau 600 traits/mm.

7. Objectifs de la thèse

Au cours de cette thèse, nous avons étudié par spectroscopie le comportement d'un lanthanide, l'euprécium(III), en présence d'un acide fulvique de Suwannee River (SRFA). Cet acide fulvique est isolé d'une rivière noire en Géorgie (USA) par l'International Humic Substances Society et est couramment utilisé comme proxy pour la réactivité de la matière organique naturelle aquatique. Son absorbance plus faible que d'autres échantillons de substances humiques dans l'UV-Visible (Brevet *et al.*, 2009) permet des études sur une large gamme de concentration en minimisant aussi bien l'effet de pré-filtre sur le faisceau laser, que l'effet de post-filtre, ou d'auto absorption des transitions de Eu(III). L'objectif de cette étude est d'acquies et affiner les données de complexation pour la compréhension des systèmes Eu(III)/matière organique/carbonates pour une large gamme de concentration en matière organique afin mieux comprendre ce qui pourrait arriver en milieu environnemental réel où les concentrations en matière organique sont très variables. De plus, pour avoir une meilleure compréhension des systèmes ternaires Ln(III)/MON/carbonates, il est nécessaire d'effectuer une étude systématique des complexes Ln/MON pour des conditions environnementales pertinentes.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Nous détaillerons maintenant l'organisation de la suite du manuscrit. Dans le Chapitre II, l'étude spectroscopique du système Eu(III)-SRFA sera présentée. En effet, les SH contiennent une grande diversité de sites de liaison, ce qui rend difficile la détermination de constantes d'équilibre pour chaque réaction de complexation. Les modèles de complexations les plus évolués – dans cette étude seul le modèle NICA-Donnan est utilisé – permettent de rendre compte de l'hétérogénéité des SH en considérant une distribution continue des groupes de sites. Ce modèle tient compte des phénomènes électrostatiques puisque les SH sont considérées comme des gels de Donnan. Cependant les structures des SH en général, et la structure des complexes métaux-SH, demeurent largement en discussion. Les propriétés de luminescence de l'Eu(III) sont utilisées dans le Chapitre II pour obtenir des constantes de complexation dans le cadre du modèle NICA-Donnan d'une part, et pour obtenir des informations sur la structure des complexes d'autre part. Notre but dans ce chapitre étant de proposer une étude de la spéciation d'Eu(III) qui soit multiparamétrique – pH, force ionique, concentrations en acide fulvique et en europium variables – pour mieux comprendre les complexes Ln(III)-NOM et l'influence d'un métal trivalent sur la structure des SH.

Nous verrons que cette étude du système simple Eu(III)-SRFA soulève des questions quant à la pertinence des modèles utilisés pour décrire la complexation des cations avec la matière organique naturelle. L'une des conclusions de cette première étude est qu'il semble y avoir une organisation spatiale différente des complexes Eu(III)-SRFA avec la concentration en SRFA. L'environnement chimique d'Eu(III) avec C_{SRFA} est également dépendant de la force ionique. Ces observations suggèrent que, en plus des interactions classiques de complexation intra-particulaires, il pourrait également y avoir des répulsions inter-particulaires entre les SH qui complexent Eu(III). Ces répulsions auraient lieu d'après nos observations à de fortes concentrations en SH. Ces interactions entre les particules ne sont pas comptabilisées dans les modèles existants décrivant les interactions métalliques avec les SH.

Les interactions inter-particulaires observées aux fortes concentrations en SH avec la force ionique peuvent être dues à une diminution de volume de Donnan des SH. Saito *et al.* (2005) proposent des modèles tenant compte du rayon hydrodynamique des particules de SH contrairement au modèle NICA-Donnan, où le volume est calculé selon une relation semi empirique tenant compte uniquement de la force ionique. Ceci nous a poussés à étudier les tailles des complexes Eu-SRFA pour comprendre si le métal a une influence sur le volume de Donnan de l'acide fulvique.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

La détermination d'un volume de Donnan peut être effectuée par la mesure du rayon hydrodynamique moyen (R_H) du complexe. L'analyse en dispersion de Taylor (TDA) en utilisant une électrophorèse capillaire apparaît comme un outil efficace pour la caractérisation des échantillons de SH pour des conditions environnementales. Cette technique permet de déterminer les coefficients de diffusion, D , de solutés. Elle repose sur le profil de dispersion spécifique du soluté dans un écoulement laminaire soumis à l'effet combiné de la diffusion et de la convection. À partir des coefficients de diffusion, des valeurs de R_H de particules de SRFA et de complexes Eu(III)-SRFA peuvent être estimées pour différentes conditions en utilisant l'équation de Stokes-Einstein. Cette étude sera présentée dans le chapitre III.

Une meilleure compréhension du système simple Eu-SRFA nous a permis d'étudier les systèmes ternaires Eu-SRFA-carbonates qui sera par la suite présentée dans le Chapitre IV. La formation de complexes ternaires entre lanthanides(III), carbonates et substances humiques est toujours sujet à discussion. La SLRT est utilisée dans notre étude pour mettre en évidence la présence de complexes ternaires Eu(III)-CO₃-SRFA pour des conditions environnementales pertinentes. Les évolutions des spectres de luminescence d'Eu(III) entre les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ permettent de mettre en évidence la présence d'espèces autres qu'EuCO₃⁺ et Eu-SRFA. L'analyse de l'excitation indirecte du système Eu-CO₃-SRFA est utilisée pour construire des isothermes de complexation dans le cadre de la modélisation du système Eu(III)-SRFA par NICA-Donnan. Différentes formations de complexes sont considérées et discutées dans le Chapitre IV.

8. References

- Agapkina G. I., Tikhomirov F. A., Shcheglov A. I., Kracke W. & Bunzl K. (1995) Association of Chernobyl-derived $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr and ^{137}Cs with organic matter in the soil solution. *J. Environ. Radioact.* **29**, 257-269.
- Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L. & MacCarthy P. (1985) *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation and Characterization*. John Wiley & Sons. New-York, NY, USA. pp. 692.
- Aiken G. R. & Malcolm R. L. (1987) Molecular weight of aquatic fulvic acids by vapor pressure osmometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2177-2184.
- 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**, 261-275.
- Avena M. J., Koopal L. K. & van Riemsdijk W. H. (1999) Proton binding to humic acids: electrostatic and intrinsic interactions. *J. Colloid Interface Sci.* **217**, 37-48.
- Baalousha M. & Lead J. R. (2007) Characterization of natural aquatic colloids (< 5 nm) by flow-field flow fractionation and atomic force microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1111-1117.
- Balnois E., Wilkinson K. J., Lead J. R. & Buffle J. (1999) Atomic force microscopy of humic substances: effects of pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3911-3917.
- Beeby A., Clarkson I. M., Dickins R. S., Faulkner S., Parker D., Royle L., de Sousa A. S., Williams J. A. G. & Woods M. (1999) Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 493-503.
- Belfiore L. A., McCurdie M. P. & Ueda E. (1993) Polymeric coordination complexes based on cobalt, nickel, and ruthenium that exhibit synergistic thermal properties. *Macromolecules* **26**, 6908-6917.
- Benedetti M. F., Milne C. J., Kinniburgh D. G., van Riemsdijk W. H. & Koopal L. K. (1995) Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 446-457.
- Benedetti M. F., van Riemsdik W. H. & Koopal L. K. (1996) Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1805-1813.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Bernabei R., Belli P., Cappella F., Cerulli R., Dai C. J., Danevich F. A., d'Angelo A., Incicchitti A., Kobychhev V. V., Nagorny S. S., Nisi S., Nozzoli F., Prosperi D., Tretyak V. I. & Yurchenko S. S. (2007) Search for α decay of natural europium. *Nucl. Phys. A* **789**, 15-29.

Berthoud T., Decambox P., Kirsch B., Mauchien P. & Moulin C. (1989) Direct determination of traces of lanthanide ions in aqueous solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry. *Anal. Chim. Acta* **220**, 235-241.

Bidoglio G., Grenthe I., Qi P., Robouch P. & Omenetto N. (1991) Complexation of Eu and Tb with fulvic acids as studied by time-resolved laser-induced fluorescence. *Talanta* **38**, 999-1008.

Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y. X., Walton A. & Buchert M. (2013) Recycling of rare earths: a critical review. *J. Cleaner Prod.* **51**, 1-22.

Bouby M., Geckeis H., Lützenkirchen J., Mihai S. & Schäfer T. (2011) Interaction of bentonite colloids with Cs, Eu, Th and U in presence of humic acid: a flow field-flow fractionation study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3866-3880.

Brevet J., Claret F. & Reiller P. E. (2009) Spectral and temporal luminescent properties of Eu(III) in humic substance solutions from different origins. *Spectrochim. Acta, Part A* **74**, 446-453.

Buenzli J. C. G. & Yersin J. R. (1979) Fluorescence spectra and lifetime measurements of aqueous solutions of europium nitrate and perchlorate. *Inorg. Chem.* **18**, 605-607.

Buffle J. (1988) *Complexation Reactions in Aquatic Systems. An Analytical Approach*. Ellis Horwood Pub. Chichester, UK. pp. 700.

Burroughs S. E., Horrocks W. D., Ren H. & Klee C. B. (1994) Characterization of the lanthanide ion-binding properties of calcineurin-B using laser-induced luminescence spectroscopy. *Biochemistry* **33**, 10428-10436.

Caceci M. S. (1985) The interaction of humic acid with europium(III). Complexation strength as a function of load and pH. *Radiochim. Acta* **39**, 51-56.

Caceci M. S. & Moulin V. (1991) Investigation of humic acid samples from 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, Germany.

Carnall W., Fields P. & Rajnak K. (1968) Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} . *J. Chem. Phys.* **49**, 4450-4455.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Censi P., Zuddas P., Randazzo L. A., Saiano F., Mazzola S., Arico P., Cuttitta A. & Punturo R. (2010) Influence of dissolved organic matter on rare earth elements and yttrium distributions in coastal waters. *Chem. Ecol.* **26**, 123-135.

Censi P., Randazzo L. A., D'Angelo S., Saiano F., Zuddas P., Mazzola S. & Cuttitta A. (2013) Relationship between lanthanide contents in aquatic turtles and environmental exposures. *Chemosphere* **91**, 1130-1135.

Chauvin A.-S., Comby S., Song B., Vandevyver C. D. B., Thomas F. & Bünzli J.-C. G. (2007) A polyoxyethylene-substituted bimetallic europium helicate for luminescent staining of living cells. *Chem.-Eur. J.* **13**, 9515-9526.

Chen Y. & Schnitzer M. (1978) The surface tension of aqueous solutions of soil humic substances. *Soil Sci.* **125**, 7-15.

Chin Y.-P., Aiken G. & O'Loughlin E. (1994) Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1853-1858.

Chung K. H., Lee W., Cho Y., Choi G. S. & Lee C. W. (2005) Comparison of synchronous and laser-induced fluorescence spectroscopy applied to the Eu(III)-fulvate complexation. *Talanta* **65**, 389-395.

Colette S., Amekraz B., Madic C., Berthon L., Cote G. & Moulin C. (2004) Europium(III) interaction with a polyaza-aromatic extractant studied by time-resolved laser-induced luminescence: a thermodynamical approach. *Inorg. Chem.* **43**, 6745-6751.

Conte P. & Piccolo A. (1999) Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1682-1690.

Crançon P. & Van der Lee J. (2003) Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochim. Acta* **91**, 673-679.

Crançon P., Pili E. & Charlet L. (2010) Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Sci. Total Environ.* **408**, 2118-2128.

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**, 328-336.

Czerwinski K., Buckau G., Scherbaum F. & Kim J. (1994) Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid. *Radiochim. Acta* **65**, 111-120.

Czerwinski K. R., Kim J. I., Rhee D. S. & Buckau G. (1996) Complexation of trivalent actinides ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with humic acids: the effect of ionic strength. *Radiochim. Acta* **72**, 179-187.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

d'Orlyé F. & Reiller P. E. (2012) Contribution of capillary electrophoresis to an integrated vision of humic substances size and charge characterizations. *J. Colloid Interface Sci.* **368**, 231-240.

de Levie R. (2005) *Advanced Excel for Scientific Data Analysis*. Oxford University Press, USA. pp. 638.

de Wit J. C. M., van Riemsdijk W. H. & Koopal L. K. (1993a) Proton binding to humic substances. 1. Electrostatic effects. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2005-2014.

de Wit J. C. M., Van Riemsdijk W. H. & Koopal L. K. (1993b) Proton binding to humic substances. 2. Chemical heterogeneity and adsorption models. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2015-2022.

Dierckx A., Maes A. & Vancluysen J. (1994) Mixed complex formation of Eu^{3+} with humic acid and a competing ligand. *Radiochim. Acta* **66/67**, 149-156.

Dobbs J. C., Susetyo W., Knight F. E., Castles M. A., Carreira L. A. & Azarraga L. V. (1989) Characterization of metal-binding sites in fulvic-acids by lanthanide ion probe spectroscopy. *Anal. Chem.* **61**, 483-488.

Domingos R. F., Tufenkji N. & Wilkinson K. J. (2009) Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of a fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1282-1286.

Ephraim J. H., Marinsky J. A. & Cramer S. J. (1989) Complex-forming properties of natural organic acids - fulvic acid complexes with cobalt, zinc and europium. *Talanta* **36**, 437-443.

Everett D. H. (1972) *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part I*. Butterworths. London, UK. pp. 638.

Fairhurst A. J., Warwick P. & Richardson S. (1995) The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloids Surf., A* **99**, 187-199.

Fujikawa Y., Zheng J., Cayer I., Sugahara M., Takigami H. & Kudo A. (1999) Strong association of fallout plutonium with humic and fulvic acid as compared to uranium and ^{137}Cs in Nishiyama soils from Nagasaki, Japan. *J. of Radioanal. Nucl.Chem.* **240**, 69-74.

Ghosh K. & Schnitzer M. (1980) Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.* **129**, 266-276.

Giffaut E., Grivé M., Blanc P., Vieillard P., Colàs E., Gailhanou H., Gaboreau S., Marty N., Madé B. & Duro L. (2014) Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Appl. Geochem.* **49**, 225-236.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Glaus M. A., Hummel W. & Van Loon L. R. (1995) Stability of mixed-ligand complexes of metal ions with humic substances and low molecular weight ligands. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2150-2153.

Glaus M. A., Hummel W. & Van Loon L. R. (2000) Trace metal-humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants. *Appl. Geochem.* **15**, 953-973.

Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D. A. & Rand M. (2003) *Chemical Thermodynamics 5. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. North Holland Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, The Netherlands. pp. 918.

Hayes M. H. B., MacCarthy P., Malcolm R. L. & Swift R. S. (1989) *Humic Substances II. In Search of Structure*. John Wiley & Sons Ltd. pp. 764.

Heller A., Barkleit A. & Bernhard G. (2011) Chemical speciation of trivalent actinides and lanthanides in biological fluids: the dominant in vitro binding form of curium(III) and europium(III) in human urine. *Chem. Res. Toxicol.* **24**, 193-203.

Horrocks W. D., Jr. & Sudnick D. R. (1979) Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 334-340.

Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F. J. & Thoenen T. (2002) Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01. Rapport NAGRA, NTB 02-06, Parkland, FL, USA.

Janot N., Reiller P. E., Korshin G. V. & Benedetti M. F. (2010) Using spectrophotometric titrations to characterize humic acid reactivity at environmental concentrations. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 6782-6788.

Janot N., Benedetti M. F. & Reiller P. E. (2011) Colloidal α -Al₂O₃, europium(III) and humic substances interactions: a macroscopic and spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 3224-3230.

Janot N., Reiller P. E. & Benedetti M. F. (2013a) Modelling Eu(III) speciation in a Eu(III)/humic acid/ α -Al₂O₃ ternary system. *Colloids Surf., A* **435**, 9-15.

Janot N., Benedetti M. F. & Reiller P. E. (2013b) Influence of solution parameters on europium(III), α -Al₂O₃, and humic acid interactions: macroscopic and time-resolved laser-induced luminescence data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **123**, 35-54.

Jorgensen C. K. & Judd B. R. (1964) Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Mol. Phys.* **8**, 281-290.

Judd B. R. (1962) Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.* **127**, 750-761.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Kautenburger R., Nowotka K. & Beck H. P. (2006) Online analysis of europium and gadolinium species complexed or uncomplexed with humic acid by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **384**, 1416-1422.

Kimura T. & Choppin G. R. (1994) Luminescence study on determination of the hydration number of Cm (III). *J. Alloys Compd.* **213**, 313-317.

Kinniburgh D. & Cooper D. M. (2011) Creating graphical output with PHREEQC. Rapport. <http://www.phreeplot.org>.

Kinniburgh D. G., Milne C. J., Benedetti M. F., Pinheiro J. P., Filius J., Koopal L. K. & van Riemsdijk W. H. (1996) Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1687-1698.

Kinniburgh D. G., van Riemsdijk W. H., Koopal L. K., Borkovec M., Benedetti M. F. & Avena M. J. (1999) Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surf., A* **151**, 147-166.

Kirishima A., Kimura T., Tochiyama O. & Yoshida Z. (2003) Luminescence study of tetravalent uranium in aqueous solution. *Chem. Commun.*, 910-911.

Koopal L. K., Saito T., Pinheiro J. P. & van Riemsdijk W. H. (2005) Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA-Donnan model. *Colloids Surf., A* **265**, 40-54.

Korshin G. V., Li C.-W. & Benjamin M. M. (1997) Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Res.* **31**, 1787-1795.

Kropp J. L. & Windsor M. W. (1963) Enhancement of fluorescence yield of rare-earth ions by heavy water. *J. Chem. Phys.* **39**, 2769-2770.

Kumke M. U., Eidner S. & Krüger T. (2005) Fluorescence quenching and luminescence sensitization in complexes of Tb³⁺ and Eu³⁺ with humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9528-9533.

Kunhi Mouvenchery Y., Kučerík J., Diehl D. & Schaumann G. E. (2012) Cation-mediated cross-linking in natural organic matter: a review. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* **11**, 41-54.

Lead J. R., Hamilton-Taylor J., Peters A., Reiner S. & Tipping E. (1998) Europium binding by fulvic acids. *Anal. Chim. Acta* **369**, 171-180.

Lead J. R., Wilkinson K. J., Starchev K., Canonica S. & Buffle J. (2000) Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: role of solution conditions. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1365-1369.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Litaor M. I., Barth G., Zika E. M., Litus G., Moffitt J. & Daniels H. (1998) The behavior of radionuclides in the soils of Rocky Flats, Colorado. *J. Environ. Radioact.* **38**, 17-46.

MacCarthy P. & Rice J. (1985) Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterisation* (Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. & MacCarthy P., Eds.), p. 527-559. John Wiley and Sons. New York, NY, USA.

Maes A., de Brabandère J. & Cremers A. (1988) A modified Schubert method for the measurement of the stability of europium humic acid complexes in alkaline conditions. *Radiochim. Acta* **44-5**, 51-57.

Maes A., de Brabandère J. & Cremers A. (1991) Complexation of Eu^{3+} and Am^{3+} with humic substances. *Radiochim. Acta* **52-53**, 41-47.

Maloubier M., Michel H., Solari P. L., Moisy P., Tribalat M.-A., Oberhaensli F. R., Dechraoui Bottein M. Y., Thomas O. P., Monfort M., Moulin C. & Den Auwer C. (2015) Speciation of americium in seawater and accumulation in the marine sponge *Aplysina cavernicola*. *Dalton Trans.* **44**, 20584-20596.

Manning T. J., Bennett T. & Milton D. (2000) Aggregation studies of humic acid using multiangle laser light scattering. *Sci. Total Environ.* **257**, 171-176.

Marang L., Reiller P. E., Eidner S., Kumke M. U. & Benedetti M. F. (2008) Combining spectroscopic and potentiometric approaches to characterize competitive binding to humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5094-5098.

Marang L., Eidner S., Kumke M. U., Benedetti M. F. & Reiller P. E. (2009) Spectroscopic characterization of the competitive binding of Eu(III) , Ca(II) , and Cu(II) to a sedimentary originated humic acid. *Chem. Geol.* **264**, 154-161.

Marmodée B., de Klerk J. S., Ariese F., Gooijer C. & Kumke M. U. (2009) High-resolution steady-state and time-resolved luminescence studies on the complexes of Eu(III) with aromatic or aliphatic carboxylic acids. *Anal. Chim. Acta* **652**, 285-294.

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**, 3901-3906.

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**, 49-77.

Milne C. J., Kinniburgh D. G. & Tipping E. (2001) Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2049-2059.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

- 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**, 958-971.
- Moermond C. T. A., Tijink J., Van Wezel A. P. & Koelmans A. A. (2001) Distribution, speciation, and bioavailability of lanthanides in the Rhine-Meuse estuary, The Netherlands. *Environ. Toxicol. Chem.* **20**, 1916-1926.
- Mompeán F. J. & Wanner H. (2003) The OECD Nuclear Energy Agency thermochemical database project. *Radiochim. Acta* **91**, 617-621.
- Moreau P. (2012) Etude des interactions entre Eu(III) et des particules d'alumine en présence d'acides phénoliques Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France. pp. 263. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00789479>.
- Moreau P., Colette-Maatouk S., Vitorge P., Gareil P. & Reiller P. E. (2015) Complexation of europium(III) by hydroxybenzoic acids: a time-resolved luminescence spectroscopy study. *Inorg. Chim. Acta* **432**, 81-88.
- Moreau P., Colette-Maatouk S., Gareil P. & Reiller P. E. (soumise) Influence of hydroxybenzoic acids on the adsorption of Eu(III) onto α,γ -Al₂O₃ particles in mildly acidic conditions: a macroscopic and spectroscopic study. *Appl. Geochem.*
- Morgenstern M., Klenze R. & Kim J. I. (2000) The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range. *Radiochim. Acta* **88**, 7-16.
- Moulin C., Wei J., Van Iseghem P., Laszak I., Plancque G. & Moulin V. (1999) Europium complexes investigations in natural waters by time-resolved laser-induced fluorescence. *Anal. Chim. Acta* **396**, 253-261.
- Naber A., Plaschke M., Rothe J., Hofmann H. & Fanghänel T. (2006) Scanning transmission X-ray and laser scanning luminescence microscopy of the carboxyl group and Eu(III) distribution in humic acid aggregates. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **153**, 71-74.
- Nordberg M., Duffus J. H. & Templeton D. M. (2004) Glossary of terms used in toxicokinetics - (IUPAC Recommendations 2003). *Pure Appl. Chem.* **76**, 1033-1082.
- Ofelt G. (1962) Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.* **37**, 511-520.
- Österberg R. & Mortensen K. (1992) Fractal dimension of humic acids. *Eur. Biophys. J.* **21**, 163-167.
- Palmer N. E. & von Wandruszka R. (2001) Dynamic light scattering measurements of particle size development in aqueous humic materials. *Fresenius J. Anal. Chem.* **371**, 951-954.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

- Panak P., Klenze R. & Kim J. I. (1996) A study of ternary complexes of Cm(III) with humic acid and hydroxide or carbonate in neutral pH range by time resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **74**, 141-146.
- Pearson R. G. (1963) Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533-3539.
- Peuravuori J. & Pihlaja K. (1997) Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta* **337**, 133-149.
- Peuravuori J., Bursáková P. & Pihlaja K. (2007) ESI-MS analyses of lake dissolved organic matter in light of supramolecular assembly. *Anal. Bioanal. Chem.* **389**, 1559-1568.
- Piccolo A., Nardi S. & Concheri G. (1996) Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. *Chemosphere* **33**, 595-602.
- Piccolo A. (2002) The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Adv. Agron.* **75**, 57-134.
- Pinheiro J., Mota A., d'Oliveira J. & Martinho J. (1996) Dynamic properties of humic matter by dynamic light scattering and voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **329**, 15-24.
- Plancque G., Moulin V., Toulhoat P. & Moulin C. (2003) Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence. *Anal. Chim. Acta* **478**, 11-22.
- 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**, 245-256.
- Plaschke M., Rothe J., Denecke M. A. & Fanghänel T. (2004) Soft X-ray spectromicroscopy of humic acid europium(III) complexation by comparison to model substances. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **135**, 53-62.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G. & Dia A. (2007a) Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.* **243**, 128-141.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G. & Dia A. (2007b) Organic complexation of rare earth elements in natural waters: Evaluating model calculations from ultrafiltration data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2718-2735.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G. & Dia A. (2007c) Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *J. Colloid Interface Sci.* **305**, 25-31.
- Pourret O. & Martinez R. E. (2009) Modeling lanthanide series binding sites on humic acid. *J. Colloid Interface Sci.* **330**, 45-50.
- Ragoussi M. E. & Brassinnes S. (2015) The NEA thermochemical database project: 30 years of accomplishments. *Radiochim. Acta* **103**, 679-685.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Redwood P. S., Lead J. R., Harrison R. M., Jones I. P. & Stoll S. (2005) Characterization of humic substances by environmental scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1962-1966.

Reiller P. (2005) Prognosticating the humic complexation for redox sensitive actinides through analogy, using the charge neutralisation model. *Radiochim. Acta* **93**, 43-55.

Reiller P. (2010a) 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 CEA, CEA-R-6255 (ISSN 0429-3460) Gif-sur-Yvette, France. pp. 72. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.4293.5202>.

Reiller P. (2010b) Analyse Critique des Données de Complexation des Lanthanides et Actinides par la Matière Organique Naturelle : Cas des Substances Humiques. Rapport CEA, CEA-R-6240 (ISSN 0429-3460), Gif-sur-Yvette, France. pp. 184. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.3244.9447>.

Reiller P. (2015) Structure-Reactivity Relationships in the Interactions Between Humic Substances, Pollutants from the Nuclear Cycle, and Mineral Surfaces, Habilitation, Université Denis Diderot (Paris VII). pp. 113. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01193077>.

Reiller P. E., Evans N. D. M. & Szabó G. (2008) Complexation parameters for the actinides(IV)-humic acid system: a search for consistency and application to laboratory and field observations. *Radiochim. Acta* **96**, 345-358.

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, Part A* **75**, 629-636.

Ren S. Z., Tombacz E. & Rice J. A. (1996) Dynamic light scattering from power-law polydisperse fractals: application of dynamic scaling to humic acid. *Phys. Rev. E* **53**, 2980.

Rice J. A. & MacCarthy P. (1991) Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Org. Geochem.* **17**, 635-648.

Rice J. A. & Lin J. S. (1993) Fractal nature of humic materials. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 413-414.

Rice J. A., Tombacz E. & Malekani K. (1999) Applications of light and X-ray scattering to characterize the fractal properties of soil organic matter. *Geoderma* **88**, 251-264.

Ritchie J. D. & Perdue E. M. (2003) Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 85-96.

Saito T., Nagasaki S., Tanaka S. & Koopal L. K. (2005) Electrostatic interaction models for ion binding to humic substances. *Colloids Surf., A* **265**, 104-113.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Saito T., Koopal L. K., Nagasaki S. & Tanaka S. (2009) Electrostatic potentials of humic acid: fluorescence quenching measurements and comparison with model calculations. *Colloids Surf., A* **347**, 27-32.

Santschi P. H., Roberts K. A. & Guo L. D. (2002) Organic nature of colloidal actinides transported in surface water environments. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3711-3719.

Schaumann G., Lang F. & Frank J. (2006) Do multivalent cations induce cross-links in DOM precipitates. *Proceedings of the Humic Substances-Linking Structure to Functions, Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society*. p. 941-944.

Schubert J. (1948) The use of ion exchangers of the determination of physical-chemical properties of substances, particularly radiotracers, in solution. I. Theoretical. *J. Phys. Chem.* **52**, 340-350.

Scott A. I. (1964) *Interpretation of Ultraviolet Spectra of Natural Products*. Pergamon Press. New York, NY, USA.

Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751-767.

Shin H. S., Lee B. H., Yang H. B., Yun S. S. & Moon H. (1996) Bimodal normal distribution model for binding of trivalent europium by soil fulvic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **209**, 123-133.

Shin H. S. & Choppin G. R. (1999) A study of Eu(III)-humate complexation using Eu(III) luminescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **86**, 167-174.

Sigel H. (1973) Structural aspects of mixed-ligand complex formation in solution. In *Metal Ions in Biological Systems. Volume 2. Mixed-Ligand Complexes* (Sigel H., Ed.), p. 63-125. Marcel Dekker, Inc. New York, NY, USA.

Simpson A. J., Kingery W. L., Spraul M., Humpfer E., Dvortsak P. & Kerssebaum R. (2001) Separation of structural components in soil organic matter by diffusion ordered spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4421-4425.

Sips R. (1948) On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* **16**, 490-495.

Sips R. (1950) On the structure of a catalyst surface. II. *J. Chem. Phys.* **18**, 1024-1026.

Smith R. M., Martell A. E. & Motekaitis R. J. (2004) *NIST Standard Reference Database 46. NIST critically selected stability constants of metal complexes database. Version 8.0*. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD, USA.

Sonke J. E. (2006) Lanthanide-humic substances complexation. II. Calibration of humic ion-binding model V. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7481-7487.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

- Sonke J. E. & Salters V. J. M. (2006) Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1495-1506.
- Stern J. C., Sonke J. E. & Salters V. J. M. (2007) A capillary electrophoresis-ICP-MS study of rare earth element complexation by humic acids. *Chem. Geol.* **246**, 170-180.
- Stevenson F. J. (1982) *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley. New York, NY, USA.
- Stockdale A. & Bryan N. D. (2012) Uranyl binding to humic acid under conditions relevant to cementitious geological disposal of radioactive wastes. *Mineral. Mag.* **76**, 3391-3399.
- Stockdale A., Bryan N. D., Lofts S. & Tipping E. (2013) Investigating humic substances interactions with Th^{4+} , UO_2^{2+} , and NpO_2^+ at high pH: relevance to cementitious disposal of radioactive wastes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 214-228.
- Supkowski R. M. & Horrocks W. D., Jr. (2002) On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorg. Chim. Acta* **340**, 44-48.
- Suteerapataranon S., Bouby M., Geckeis H., Fanghänel T. & Grudpan K. (2006) Interaction of trace elements in acid mine drainage solution with humic acid. *Water Res.* **40**, 2044-2054.
- Szabó G., Guczi J., Reiller P. E., Miyajima T. & Bulman R. A. (2010) Effect of ionic strength on complexation of Pu(IV) with humic acid. *Radiochim. Acta* **98**, 13-18.
- Takahashi Y., Tada A., Kimura T. & Shimizu H. (2000) Formation of outer- and inner-sphere complexes of lanthanide elements at montmorillonite-water interface. *Chem. Lett.* 700-701.
- 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**, 6532-6537.
- Terashima M., Fukushima M. & Tanaka S. (2004) Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids Surf., A* **247**, 77-83.
- Thomason J. W., Susetyo W. & Carreira L. A. (1996) Fluorescence studies of metal humic complexes with the use of lanthanide ion probe spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **50**, 401-408.
- Thurman E. (1985) Aquatic humic substances. In *Organic Geochemistry of Natural Waters*, p. 273-361. Springer.
- Thurman E. M., Wershaw R., Malcolm R. & Pinckney D. (1982) Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochem.* **4**, 27-35.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Tipping E. (1998) Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochem.* **4**, 3-47.

Tipping E. (2002) *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press. Cambridge, UK. pp. 434.

Tipping E., Rey-Castro C., Bryan S. E. & Hamilton-Taylor J. (2002) Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3211-3224.

Tipping E., Lofts S. & Sonke J. (2011) Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environ. Chem.* **8**, 225-235.

Tschapek M. & Wasowski C. (1976) The surface activity of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1343-1345.

Vekshin N. L. (1987) Screening hypochromism in chromophore stacks. *Optics Spectrosc.* **63**, 517-519.

Vekshin N. L. (1999) Screening hypochromism in molecular aggregates and biopolymers. *J. Biol. Phys.* **25**, 339-354.

Vercouter T. (2005) Complexes aqueux de lanthanides(III) et actinides(III) avec les ions carbonate et sulfate. Etude thermodynamique par spectrofluorimétrie laser résolue en temps et spectrométrie de masse à ionisation électrospray., Université d'Evry Val d'Essonne.

Vercouter T., Vitorge P., Amekraz B., Giffaut E., Hubert S. & Moulin C. (2005) Stabilities of the aqueous complexes $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ in the temperature range 10-70 °C. *Inorg. Chem.* **44**, 5833-5843.

von Wandruszka R., Ragle C. & Engebretson R. (1997) The role of selected cations in the formation of pseudomicelles in aqueous humic acid. *Talanta* **44**, 805-809.

Wagoner D. & Christman R. (1998) Molar masses and radii of humic substances measured by light scattering. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **26**, 191-195.

Wanner H. (1988) The NEA thermochemical data-base project. *Radiochim. Acta* **44-45**, 325-329.

Weber T., Allard T., Tipping E. & Benedetti M. F. (2006) Modeling iron binding to organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7488-7493.

Wershaw R., Burcar P., Sutula C. & Wiginton B. (1967) Sodium humate solution studied with small-angle X-ray scattering. *Science* **157**, 1429-1431.

Wershaw R. (1993) Model for humus in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 814-816.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Wershaw R. L. (1999) Molecular aggregation of humic substances. *Soil Sci.* **164**, 803-813.

Wieder R. K. (1990) Metal cation binding to *sphagnum* peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. *Water, Air, Soil Pollut.* **53**, 391-400.

Wieser M. E. (2006) Atomic weight of the elements 2005 (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* **78**, 2051-2066.

Xu C., Zhang S., Sugiyama Y., Ohte N., Ho Y.-F., Fujitake N., Kaplan D. I., Yeager C. M., Schwehr K. & Santschi P. H. (2016) Role of natural organic matter on iodine and $^{239,240}\text{Pu}$ distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan. *J. Environ. Radioact.* **153**, 156-166.

Chapter II: Eu(III)-Fulvic Acid

Complexation: Evidence of Fulvic Acid

Concentration Dependent Interactions by

Time-Resolved Luminescence Spectroscopy

Yasmine Z. Kouhail^{†,‡}, Marc F. Benedetti[†], Pascal E. Reiller^{‡,§}

[†] Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot,
UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France.

[‡] Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives, CE Saclay, CEA, DEN,
DANS, DPC, Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Élémentaire,
and [§] Université Paris-Saclay, Département de Chimie, Centre d'Étude du CEA de Saclay,
Bâtiment 391 PC 33, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

Article published in

Environmental Science & Technology **2016**, 50 (7), 3706–3713.

DOI: [10.1021/acs.est.5b05456](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05456)

1. Résumé	72
2. Abstract.....	73
3. Introduction	74
4. Materials and methods.....	76
4.1. Reagents and Chemicals	76
4.2. Time-Resolved Luminescence Spectroscopy	76
4.3. Modeling.....	77
5. Results and discussion.....	77
5.1. Spectroscopic data.....	77
5.2. Decay time evolutions.....	80
5.3. Effect of ionic strength.....	81
5.4. Simulation and modeling	82
5.5. Eu(III)-SRFA interactions.....	84
6. References	88
7. Supporting information	96

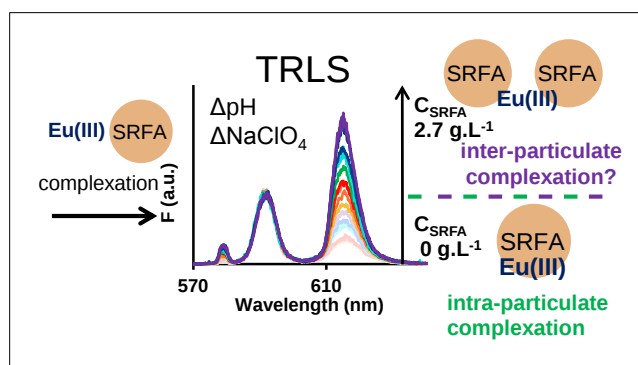
1. Résumé

La spéciation de l'euporium a été étudiée par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) en présence d'un acide fulvique de Suwannee river (SRFA). Deux comportements de luminescence d'Eu(III) ont été mis en évidence à partir des isothermes de complexations construites pour différentes concentrations en Eu(III), valeurs de pH, forces ioniques et concentrations en SRFA. Dans la première partie des isothermes, à faibles concentrations en SRFA, on observe l'évolution classique de la luminescence de l'euporium lors de la complexation par les substances humiques. Le ratio d'asymétrie entre les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ augmente jusqu'à atteindre un plateau et une décroissance de luminescence biexponentielle – avec un temps de vie très court de l'ordre de quelques μs et un second temps de vie plus long que celui d'Eu³⁺ – est observée. A de plus fortes C_{SRFA}, un second mode de luminescence est mis en évidence où le ratio d'asymétrie continue d'augmenter après le plateau, ce qui peut être un signe de la formation d'un autre type de complexe, ou cela peut également refléter une organisation spatiale différente des complexes Eu-SRFA. Les temps de vie de luminescence continuent d'augmenter mais leur lien avec le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination de l'ion Eu³⁺ n'est pas simple du fait des mécanismes de quenching. L'évolution de l'environnement chimique de l'euporium est également dépendante de la force ionique. Ces observations suggèrent qu'en plus d'interactions à courte distance – complexation intra-particulaire – il peut également y avoir des interactions à plus longue distance – répulsion inter-particulaire – entre les particules qui complexent l'euporium aux fortes concentrations en SRFA. Ces interactions inter-particulaires ne sont pas prises en compte dans les différents modèles de complexation existants.

2. Abstract

Europium speciation is investigated by time-resolved luminescence spectroscopy (TRLS) in the presence of Suwannee River fulvic acid (SRFA). From complexation isotherms built at different total Eu(III) concentrations, pH values, ionic strength, and SRFA concentrations, it appears that two luminescence behaviors of Eu(III) are occurring. The first part, at the lowest C_{SRFA} values, is showing the typical luminescence evolution of Eu(III) complexed by humic substances—*i.e.* the increase of the asymmetry ratio between the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transitions up to a plateau—, and the occurrence of a bi-exponential decay—the first decay being faster than free Eu^{3+} . At higher C_{SRFA} , a second luminescence mode is detected as the asymmetry ratio is increasing again after the previous plateau, and could correspond to the formation of another type of complex, and/or it can reflect a different spatial organization of complexed europium within the SRFA structure. The luminescence decay keeps on evolving but link to hydration number is not straightforward due to quenching mechanisms. The Eu(III) chemical environment evolution with C_{SRFA} is also ionic strength dependent. These observations suggest that in addition to short range interactions—intra-particulate complexation—, there might be interactions at longer range—inter-particulate repulsion—between particles that are complexing Eu(III) at high C_{SRFA} . These interactions are not yet accounted by the different complexation models.

TOC ART



3. Introduction

The use of rare earths, and particularly the lanthanides (Ln), is increasing in modern industry.¹ Their importance in the understanding of geochemical processes, the presence of radioisotopes of lanthanides in spent nuclear fuels and radioactive wastes, and their analogy with some actinides (An) under the +III oxidation state, justify a better understanding of their environmental chemistry in waters, soils, and sediments.

Humic substances (HS), mainly composed of humic (HA) and fulvic (FA) acids are one of the main component of aquatic and soil ecosystems and are known to play an important role in the binding and transport of trace metals such as Ln(III).²⁻⁴ Because of their strong interactions with surfaces⁵ and their colloidal properties,⁶ HS may affect Ln(III) either by supporting their mobility in water, or by limiting their migration in soils and sediments.

HS contain a great diversity of binding sites making it difficult to define equilibrium constants for each complexation reaction. This has led to a wide variety of models.⁷ The most advanced models that permit to account for heterogeneity of HS, metal loading, pH, and ionic strength effects consider HS either as a mixture of discrete groups of sites—with different degree of correlations between these groups of sites—, *e.g.*, Model VI-VII,^{8,9} or as a continuous distribution of groups of sites, *e.g.*, NICA-Donnan.¹⁰ These kinds of models consider electrostatic phenomena, but the descriptions are somewhat different—hard sphere with a Donnan potential at the interface vs. permeable Donnan gel, respectively—when the structure of HS in general, and the structure of the Ln(III)-HS complexes in particular, remains largely under discussion.

Some Ln(III) and An(III) show a remarkable luminescence that is linked both to symmetry of their chemical environment,¹¹ and to the amount of water molecules in the first hydration sphere.^{12,13} This information can be obtained both from the evolution of the luminescence spectrum and from the decay time. This has been the basis of a vast literature on the interaction between Ln-An(III) and HS.¹⁴⁻²⁷ Particularly, it has been shown that coordination structure around a metal ion is continuously modified by HS complexation when pH is varying.^{20,28} Time resolution of the luminescence signal, through time-resolved luminescence spectroscopy (TRLS), was used to obtain complexation constants as well as structural properties.

The complexation strength of Ln(III) by HS can be considered relatively homogeneous within the series,²⁹⁻³¹ in agreement with the strong proportion of oxygen containing functionalities of HS.^{30,32} Milne et al.^{33,34} proposed generic complexation data for Ln(III) and An(III) in the framework of the NICA-Donnan model, but the great diversity of the reported studies, and the inherent heterogeneity of the different HS samples used throughout these studies led to some problems, particularly the proposed parameters for An(III), but also between Ln(III). As an example, Milne et al.³⁴ proposed different median affinity constants, $\log_{10}\tilde{K}_{M^{n+},i}$, for Am(III) and Cm(III), which is relatively surprising knowing the strong analogy between these two actinides(III), particularly regarding HS interactions.¹⁸ The correlation between NICA-Donnan parameters—Figure 1 of Milne et al.³⁴—and the first hydrolysis constants of the metals, $\log_{10}^*\beta^{\circ}_1$, also exemplify this problem: Am(III) and Cm(III) are supposed to have comparable $\log_{10}^*\beta^{\circ}_1 \approx -7$,³⁵ when Am(III) appears close to UO_2^{2+} — $\log_{10}^*\beta^{\circ}_1$ viz. -5.8 in Figure 1 of Milne et al.³⁴ and $\log_{10}^*\beta^{\circ}_1 = -5.25$ in Guillaumont et al.³⁵. Furthermore, the particular interaction of HS with metals vs. pH, CO_3^{2-} and oxalate concentration, etc., led to the proposition of the formation of ternary complexes,^{20,36-40} which are not always necessary to interpret experimental data within the framework of NICA-Donnan^{23,25,41} or Model VI-VII,⁴²⁻⁴⁴ but was sometimes proposed nevertheless.^{39,40}

Cations are able to bridge two different polymer molecules,⁴⁵ and this supramolecular association increases with cation valence.⁴⁶ Supramolecular associations of HS are also known.⁴⁷ The effect of cations on these supramolecular structures was suggested⁴⁸ but needs further works.⁴⁹⁻⁵² Nevertheless, the effect of Eu(III) on the aggregation of HA was shown,⁵³⁻⁵⁵ but the effect of HS concentration received little attention. There is therefore still a need for systematic studies of Ln(III)-HS complexation at varying pH, HS concentration, and ionic strength with spectroscopic information on the chemical environment of the metal.

Our aim is to propose an as comprehensive as possible study of the speciation of a trivalent luminescent lanthanide, Eu(III), in a wide parametric space in term of pH values, ionic strength, and HS concentration to better understand Ln(III)-NOM interactions and structures of NOM complexes with these trivalent cations. Time-resolved luminescence spectroscopy could be a useful tool to evidence the effect of the supramolecular structures on Eu(III)-NOM complexes since it provides information on Eu(III) environment. We will use the Suwannee River fulvic acid (SRFA), considered as a proxy of natural aquatic organic matter reactivity,⁵⁶ the relatively low UV-Visible absorption properties of which permits to use rather high concentration of FA in TRLS experiments compared to other HS extracts.²⁴ We will take

advantage of the luminescence properties of Eu(III) to characterize the Eu(III)-FA complexation and to evaluate its chemical environment using TRLS.

4. Materials and methods

4.1. Reagents and Chemicals

Europium(III) stock solution (10^{-4} mol/L) is obtained from the dissolution of Eu_2O_3 (Johnson Matthey, 99.99%) in HClO_4 . All solutions are prepared using milli-Q water from a Direct Q3 Millipore. Suwannee river fulvic acid (2S101F) is purchased from the International Humic Substances Society and used as received. The ionic strength is fixed with NaClO_4 (Sigma Aldrich, >98%) at 0.02 M, 0.1 M and 0.5 M. The pH values are fixed at 4, 6, and 7 by the addition of small amounts of freshly prepared 0.1 M NaOH and/or HClO_4 . Measurements are done using a pH meter Seven Easy (Mettler Toledo) with a combined glass electrode Inlab micro, filled with NaClO_4 3M to avoid KClO_4 precipitation in the frit of the electrode with the original KCl filling. The electrode signal in mV is calibrated using commercial buffer solutions (pH 4.01, 7.01, and 10.00).

4.2. Time-Resolved Luminescence Spectroscopy

The experimental set-up and luminescence decay times fitting have already been described elsewhere.^{5,24,26,28} The 600 lines. mm^{-1} grating of the Acton spectrometer (slit 1 mm) is used. The luminescence signal is collected during a gate width (W) of 300 μs , at a gate delay (D) of 10 μs after the excitation by the laser flash. To increase the signal to noise ratio, 1,000 to 10,000 accumulations are performed for each spectrum, the background noise is subtracted, and the luminescence is divided by the average of 100 laser shots energy before and after the acquisition, and by the number of acquisitions (accumulations).

Because of the weak energy received by the system during the experiments, photochemical reactions of humic substances⁵⁷ can be excluded. The excitation wavelength is set at $\lambda_{\text{exc}} = 393.7$ nm, with an energy typically less than 2 mJ, which corresponds to the $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ transition of Eu(III). After inner conversion, the observed luminescence corresponds to the transitions from the $^5\text{D}_0$ excited state to the ground $^7\text{F}_j$ manifold.⁵⁸ We focus our attention on three transitions: the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition ($\lambda_{\text{max}} = 578.8$ nm), forbidden by the selection rules but apparent when Eu(III) chemical environment loses its centro-symmetry; the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition ($\lambda_{\text{max}} = 591.1$ nm), a magnetic dipole transition; and the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ electric dipole

transition ($\lambda_{\max} = 615.1$ nm), which is very sensitive to europium speciation,⁵⁹ and known as a hypersensitive transition. The peak area ratio between the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ and the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transitions, hereafter referred as the asymmetry ratio $^7F_2/^7F_1$, has often been used to estimate complexation constants,⁶⁰ and structural modifications.⁵

4.3. Modeling

Modeling of Eu-SRFA interactions is performed using ECOSAT software,⁶¹ which includes speciation with inorganic ligands and humic substances through the NICA-Donnan model.¹⁰ It merges the Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA) model with a continuous distribution of sites, and a Donnan potential description to account for electrostatic interactions within the structure of HS considered as a water-permeable gel. The model accounts for electrostatic interactions,⁶² sites heterogeneity, non-ideality of the metal-HS complexation, and competition between metals. Milne et al. proposed generic data for HA and FA complexation with protons,³³ and several metals of interest, including Ln(III) and An(III).³⁴ The inorganic side reactions of Eu(III) with OH^- are implemented in the ECOSAT database.⁶³

Site densities of the two distribution of sites of SRFA— $Q_{\max,1}$, and $Q_{\max,2}$ —, parameters representing the intrinsic heterogeneity—widths of the distributions of sites p_1 and p_2 —, and generic proton parameters—non-ideality parameter $n_{H^+,i}$, and median affinity constant $\log_{10} \tilde{K}_{H^+,i}$ —for low-affinity type of sites—so-called carboxylic S_1 —and high-affinity type of sites—so-called phenolic S_2 —proposed by Milne et al.^{33,34} are recalled in Table S1 of the Supporting Information (SI).

5. Results and discussion

5.1. Spectroscopic data

Eu(III) speciation is first studied at fixed pH values of 4, 6, and 7, fixed ionic strength of 0.1 M, and at varying $C_{Eu(III)}$ —0.5, 1, and 10 μM —and SRFA concentrations—from 0 to 2.8 g_{SRFA}/L . The obtained luminescence spectra shown in Figure S1 of the SI are normalized to the peak area of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition. The complexation of Eu(III) in the system is evidenced by the increase of both the forbidden $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ and the hypersensitive $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transitions. The $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition appears at pH above 5 in the absence of SRFA, or in the presence of a slight amount of SRFA at whatever pH value. This typically indicates a loss of

centro-symmetry compared to the aquo-complex $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ and the formation of $\text{Eu}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ —minor under these pH conditions—and Eu(III)-SRFA complexes.

The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition relative intensity is increasing with complexation⁵⁹—here with SRFA concentration—and shows a narrowing with metal complexation and a shift toward lower wavelengths (see Figure S1 of the SI). The variation of the relative intensity of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ area to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ area with C_{SRFA} , provides information on Eu(III) chemical environment. It is then possible to use this evolution as a spectral titration curve.⁶⁰

The evolutions of the asymmetry ratio $^7\text{F}_2/^7\text{F}_1$ vs. C_{SRFA} at different pH values, $C_{\text{Eu(III)}}$ (Figure 1) are showing unusual features. Two different Eu(III) luminescence behaviors are evidenced. First, the peak area ratio shows an increase with C_{SRFA} values— $C_{\text{SRFA}} < 100 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ at pH 4, $C_{\text{SRFA}} < 40 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ at pH 6, and $C_{\text{SRFA}} < 20 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ at pH 7—until a plateau seems to be reached. This evolution reflects the typical luminescence evolution of Eu(III) complexed by organic compounds.^{5,64-66} Second, after the plateau the asymmetry ratio keeps on increasing with C_{SRFA} . Chung et al.²¹ reported a decrease in the asymmetry ratio after the plateau with increasing $C_{\text{Eu(III)}}$ in the case of a soil FA, but we interpret this evolution as the saturation of their humic extracts and the increase of the proportion of free Eu in the system.

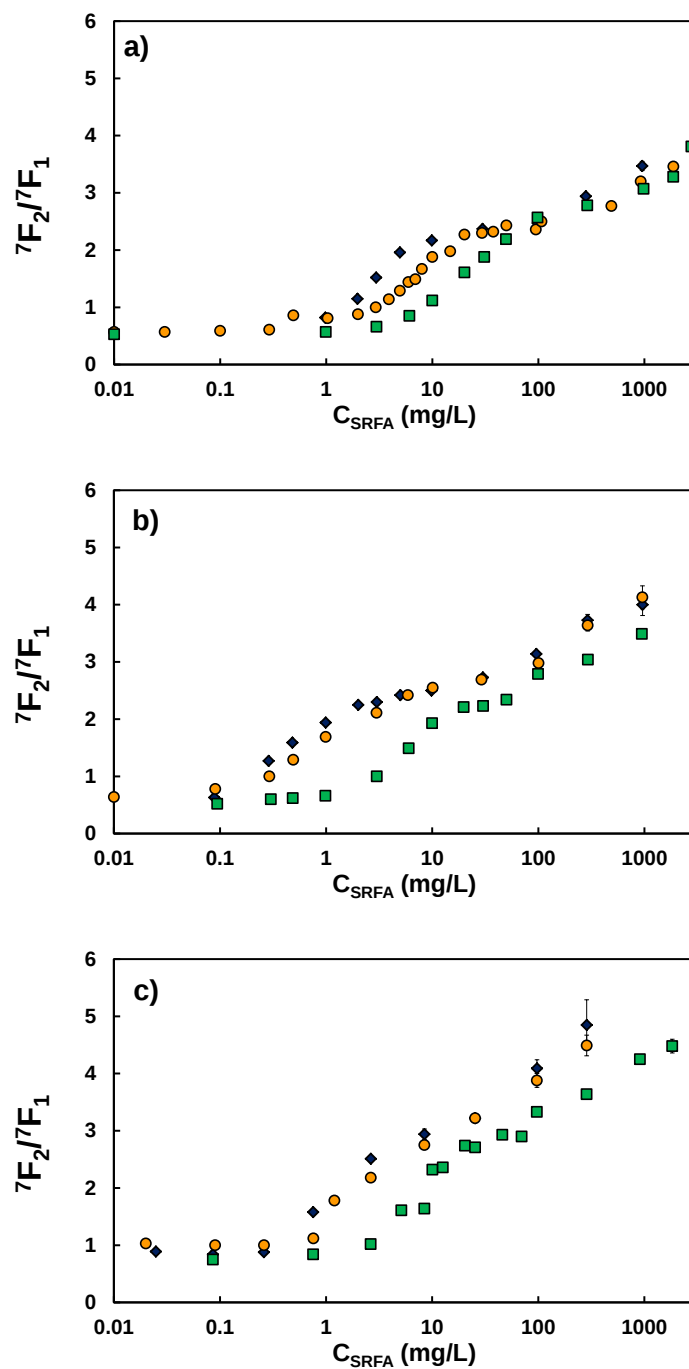


Figure 1. Evolution of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ area ratios vs. C_{SRFA} at $I = 0.1$ M, pH 4 (a); pH 6 (b), and pH 7 (c) for $C_{Eu(III)}$ of 0.5 (blue diamonds), 1 (orange circles), and 10 μ M (green squares): $\lambda_{exc} = 393.7$ nm, $D = 10$ μ s, $W = 300$ μ s, 600 lines.mm $^{-1}$ grating. Error bars represent 2σ of the area ratio using the trapezoid method.

5.2. Decay time evolutions

Eu(III) luminescence decay times were measured with an initial delay $D = 10 \mu\text{s}$, a gate step of $15 \mu\text{s}$, and a gate width $W = 300 \mu\text{s}$ for $C_{\text{Eu(III)}}$ of $1 \mu\text{M}$ and $10 \mu\text{M}$ at pH 4, 6 and 7 (Figure S2 of the SI)—the signal at $C_{\text{Eu(III)}} = 0.5 \mu\text{M}$ being too weak to obtain a reliable decay time analysis.

At pH 4 (Figure S2a of the SI), Eu(III) is showing a mono-exponential decay up $2.98 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$. The τ values do not differ from the free Eu^{3+} one, *i.e.* $\tau = 110 \mu\text{s}$.^{12,13} For C_{SRFA} higher than $2.98 \text{ mg}/\text{L}$, bi-exponential decays are obtained, which could be attributed to the presence of two radiative decay processes linked to two different excited species.²⁶ The first decay τ_1 is faster than free Eu^{3+} , and does not seem to vary strongly with SRFA concentration.^{5,28} The relationships that links the hydration number cannot be applied, as in the case of benzoic acids.^{64,66-68} The second decay, τ_2 , is slower than free Eu^{3+} , and is showing two different comportments as a function of $C_{\text{Eu(III)}}$. From 2.98 up to *ca.* $100 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ —*i.e.*, the C_{SRFA} value where all the ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ evolution are merging in Figure 1—, the τ_2 value is increasing up to *ca.* $180 \mu\text{s}$ whatever the $C_{\text{Eu(III)}}$. This is the typical comportment of Eu(III) complexed by HS, which can be interpreted as the substitution of inner-sphere water molecules by SRFA functionalities. The τ_2 value *ca.* $175 \mu\text{s}$ is in agreement with the evolution observed for Eu-HS complexes.²⁴ The application of the relationship from Kimura and Choppin¹³ is debatable, but would indicate the loss of *ca.* 3.6 ± 0.5 water molecules. At higher C_{SRFA} values, the decay time evolutions are more intricate to interpret. If τ_2 values keep on increasing for $C_{\text{Eu(III)}} = 1 \mu\text{M}$ —*i.e.*, τ_2 *ca.* $235 \mu\text{s}$ and a loss of *ca.* 5.2 ± 0.5 water molecules—they also seem to attain a plateau. Conversely, τ_2 seems to decrease for $C_{\text{Eu(III)}} = 10 \mu\text{M}$. The application of the relationship from Kimura and Choppin¹³ has no sense here as it would indicate a “gain” of *ca.* 1.4 ± 0.5 water molecules between 100 and $1000 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$, when the increases in both ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ area and asymmetry ratio (Figure 1) indicate a continuing change in the complexation environment of Eu(III). The combination of the apparent plateau for $C_{\text{Eu(III)}} = 1 \mu\text{M}$ and the decrease at $10 \mu\text{M}$, may lead to a possible dynamic quenching, the origin of which is not possible to determine and would require further investigations.

At pH 6 (Figure S2b of the SI), only mono-exponential decays can be fitted for C_{SRFA} lower than $30 \text{ mg}/\text{L}$. There is only a very slight increase in the τ values from *ca.* 100 to *ca.* $140 \mu\text{s}$ —loss of *ca.* 2.2 ± 0.5 water molecules. Bi-exponential decays are obtained for C_{SRFA} higher than $30 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ for $C_{\text{Eu(III)}}$ of 1 and $10 \mu\text{M}$ up to $1 \text{ g}_{\text{SRFA}}/\text{L}$. One also note the difference

between $C_{\text{Eu(III)}}$, which is reminiscent of the evolution at pH 4 and would also indicate a quenching mechanism. The final situation at $C_{\text{Eu(III)}}$ and $C_{\text{SRFA}} = 1 \text{ g}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ would indicate the loss of *ca.* 5.8 ± 0.5 water molecules.

At pH 7 (Figure S2c of the SI), mono-exponential decays are first obtained at lower C_{SRFA} . Bi-exponential decays are obtained for C_{SRFA} higher than $3 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ for $C_{\text{Eu(III)}}$ of 1 and $10 \text{ }\mu\text{M}$. The obtained decays are showing a slight increase in τ_1 and a stronger continuous increase in τ_2 up to $285 \text{ }\mu\text{s}$ for $C_{\text{Eu(III)}} = 10 \text{ }\mu\text{M}$ —loss of *ca.* 6.0 ± 0.5 water molecules. Both Eu(III) concentration seem to follow the same trend even if the τ_2 value for $C_{\text{Eu(III)}} = 10 \text{ }\mu\text{M}$ and $C_{\text{SRFA}} = 1 \text{ g}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ is clearly below the trend. The possible quenching mechanism seems to be less operant here.

Nevertheless, the decay time evolutions seem to confirm that different environments are present at different C_{SRFA} . The estimation of hydration sphere here is constrained by the relationship from Kimura and Choppin¹³, the validity of which has not been demonstrated up to now in these systems.

5.3. Effect of ionic strength

In order to improve the understanding of the second mode in the complexation isotherms, we performed experiments at pH 7 and various ionic strengths ($I = 0.02, 0.1, \text{ and } 0.5 \text{ M NaClO}_4$), which asymmetry ratios' evolutions are shown in Figure 2. First, before the plateau, *i.e.*, $< 10 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$, the complexation is decreasing as expected with ionic strength,^{10,69} whilst a reverse influence is shown at higher C_{SRFA} . This second part, where the peak area ratio is still increasing, means that the chemical environment of Eu(III) is ionic strength dependent. If one considers that the decrease of the asymmetry ratio with ionic strength at low C_{SRFA} indicates a typical weaker binding,^{18,69,70} then one can also consider that the increase in asymmetry ratio at higher C_{SRFA} with ionic strength indicates a stronger binding environment. This was never reported in previous studies focusing on metal-organic matter speciation.²⁴

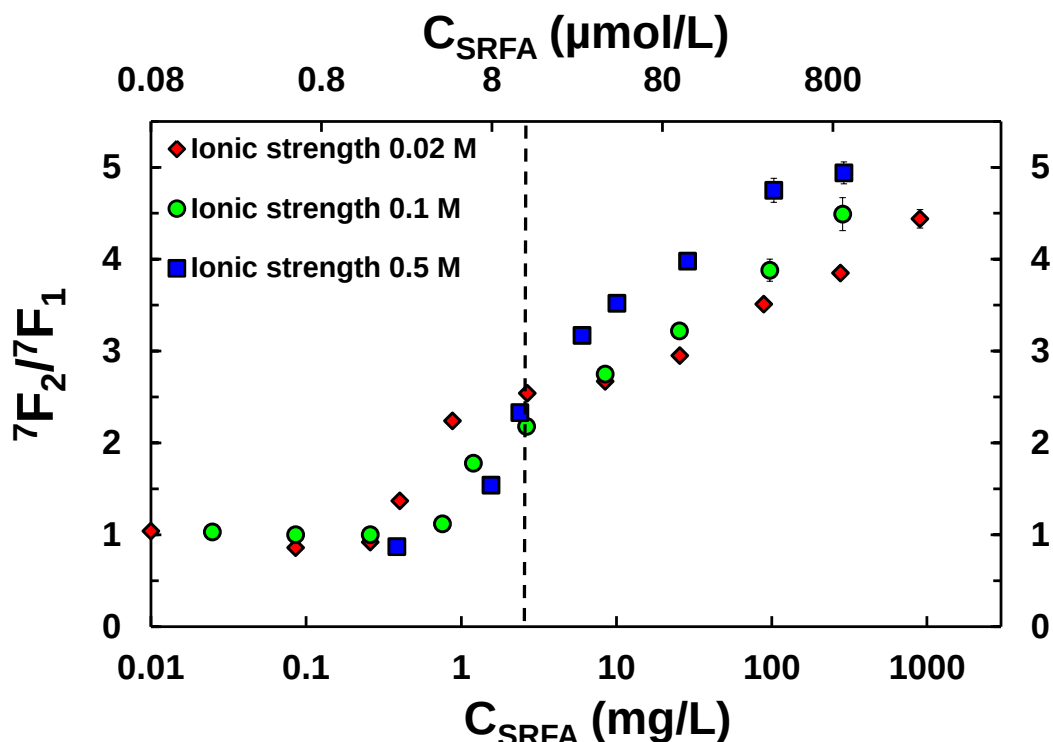


Figure 2. Evolution of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ area ratios vs. C_{SRFA} the ionic strength ($I = 0.02$ M, red diamonds; $I = 0.1$ M, green circles; $I = 0.5$ M, blue squares) at $C_{Eu(III)}$ of $1 \mu\text{M}$ and pH 7. Dashed line corresponds to the inversion of the ionic strength trend.

5.4. Simulation and modeling

For a better understanding of the second mode in complexation isotherms, simulations of Eu(III)-SRFA complexation are done using NICA-Donnan generic parameters³⁴ for $C_{Eu(III)}$ of 0.5, 1 and $10 \mu\text{M}$, at $I = 0.1$ M (Figure S3 of the SI). Eu(III) is increasingly fixed to SRFA, mostly to S_1 sites at pH 4. The proportion of Eu(III) bound to S_2 sites is increasing with pH. The total complexation is expected around $C_{SRFA} = 100 \text{ mg}_{SRFA}/\text{L}$ for pH 4, $C_{SRFA} = 40 \text{ mg}_{SRFA}/\text{L}$ for pH 6, and $C_{SRFA} = 20 \text{ mg}_{SRFA}/\text{L}$ for pH 7. No account for mixed $\text{Eu}(\text{OH})_n\text{FA}$ complexes is needed in these simulations vs. pH. Nevertheless, it can be recalled that mixed $\text{Fe}(\text{OH})\text{HA}$, and $\text{Al}(\text{OH})\text{HA}$ complexes was proposed in the framework of NICA-Donnan⁴⁰ or Model VI,³⁹ respectively. No further modification of the speciation is expected from the calculation at higher C_{SRFA} . Therefore, the further increase of asymmetry ratio should correspond to another complexation/fixation mode not accounted for by any available model, yet.

It is then possible to compare our dataset to the prediction of the NICA-Donnan model. First, the asymmetry ratios are used as indicators of the proportion of Eu(III) complexed to SRFA

(Figure S4 of the SI).⁶⁰ The asymmetry ratio evolves with the metal to SRFA concentration ratio. When SRFA is not present in the system, the asymmetry ratio is the one for the Eu(III) aquo-complex. When the asymmetry ratio is reaching a plateau at pH 4 (Figure S4 of the SI), this suggests that all of Eu(III) is complexed to SRFA. This evolution is used as a spectral titration curve to calculate proportions of Eu(III) bound to SRFA (Figure 3a).⁶⁰ At pH 6, the existence of a plateau is less clear (Figure 1b) but seems to occur for C_{SRFA} of 10 mg_{SRFA}/L for $C_{\text{Eu(III)}}$ of 0.5 μM and 1 μM , and for C_{SRFA} of 30 mg_{SRFA}/L for $C_{\text{Eu(III)}}$ of 10 μM . These values are supported by our previous simulations (*vide supra*, Figure S3 of the SI). At pH 6, Eu(III) is totally bound to the SRFA for concentrations *ca.* 10 mg_{SRFA}/L for $C_{\text{Eu(III)}}$ of 0.5 μM , and 1 μM , and for concentration *ca.* 30 mg_{SRFA}/L for $C_{\text{Eu(III)}}$ of 10 μM . At pH 7 (Figure 1c), the end of the first complexation mode is set as for pH 6, when Eu(III) is fully bound to SRFA in our previous simulations, for concentrations of 2.6 mg_{SRFA}/L for $C_{\text{Eu(III)}}$ of 0.5 and 1 μM and 10 mg_{SRFA}/L for $C_{\text{Eu(III)}}$ of 10 μM .

For a better fit, NICA-Donnan parameters for Eu(III)-SRFA binding are adjusted. The adjustment of Eu(III) binding parameters for S_1 sites is done at pH 4 only, because at higher pH values, due the presence of hydrolyzed species of Eu(III), the asymmetry ratio at low SFRA concentration could not correspond to free Eu^{3+} . Thus, the adjusted parameters for the low proton affinity sites S_1 at pH 4 are used at pH 6 and 7 to adjust the parameters for the high proton affinity sites S_2 .

The proportion of Eu(III)-SRFA complex for $C_{\text{Eu(III)}}$ of 0.5, 1, and 10 μM at pH 4, 6, and 7, and the modeling of Eu(III) bound to SRFA are shown in Figure 3. NICA-Donnan parameters for proton and Eu(III) binding to SRFA used in the model are presented in Table S1 of the SI. The model is slightly underestimating the complexation for $C_{\text{Eu(III)}} = 0.5 \mu\text{M}$ at pH 4, but it is still in fair agreement with experimental data. It is worthy to notice in Table S1 of the SI that compared to generic parameters, Eu(III) complexation by SRFA is less important—lower $\log_{10}\tilde{K}_{\text{Eu}^{3+},1}$ — and the distribution is more heterogeneous for S_1 sites—lower $n_{\text{Eu}^{3+},1}$ —, and that the complexation is stronger and less heterogeneous for S_2 sites—higher $\log_{10}\tilde{K}_{\text{Eu}^{3+},2}$, and higher $n_{\text{Eu}^{3+},2}$. Milne et al.³⁴ proposed correlation between $n_{\text{M}^{n+},i}$ and $n_{\text{M}^{n+},i} \times \log_{10}\tilde{K}_{\text{M}^{n+},i}$ vs. $\log_{10}^* \beta^{\circ}_1$. As it can be anticipated from the very little difference between the simulations using generic parameters³⁴ and the modeling of our data, it can be seen in Table S1 of the SI that $n_{\text{Eu}^{3+},1} \times \log_{10}\tilde{K}_{\text{Eu}^{3+},1}$ are in good agreement. Nevertheless, it seems that $n_{\text{Eu}^{3+},2} \times \log_{10}\tilde{K}_{\text{Eu}^{3+},2}$ is higher in our case leading to a slightly higher complexation than anticipated.

In the NICA-Donnan model, the ratio between the non-ideality parameter for metal and proton ($n_{M^{n+},i}/n_{H^+,i}$) for each type of sites gives information on the number of protons expelled for each metal bound to HS, and thus to stoichiometry. The values of $n_{Eu^{3+},1}/n_{H^+,1} = 0.80$ and $n_{Eu^{3+},2}/n_{H^+,2} = 0.52$ suggest that europium is mostly bound in monodentate and bidentate form, respectively, as it was previously seen for a sedimentary humic acid extract.²³

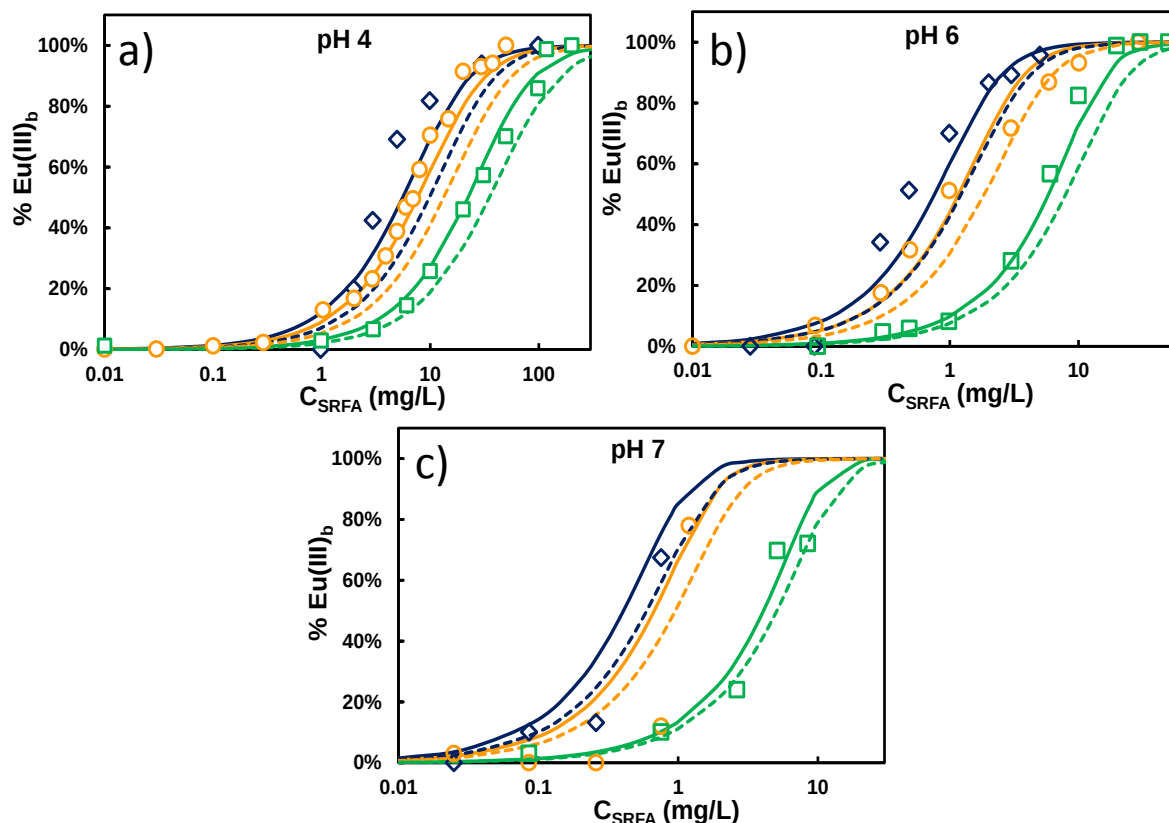


Figure 3. Proportion of Eu(III) bound to SRFA for Eu(III) concentrations of 0.5 μM (blue diamonds), 1 μM (orange circles) and 10 μM (green squares) at pH 4 (a), 6 (b), and 7 (c). The dashed lines are the simulations and the solid lines are the results of our modeling of Eu(III) bound to SRFA. Adjusted and generic NICA Donnan parameters are given in Table S1 of the SI.

5.5. Eu(III)-SRFA interactions

It was possible to satisfactorily describe Eu(III)-SRFA interactions that occur in the first parts of the isotherms with the NICA-Donnan model. The increase in asymmetry ratio at higher C_{SRFA} with ionic strength (Figure 2), which indicates a change in the complexation environment, still needs to be cleared. The influence of varying metal concentration with constant HS concentration—see Hummel et al.⁷⁰ and references therein—is directly accounted for within the NICA-Donnan model,⁷¹ and is not in play here. Assumptions are made, which

may not necessarily exclude each other, regarding this original asymmetry ratio evolution at the higher C_{SRFA} : (i) it may correspond to the formation of another type of complex, *e.g.*, strong sites vs. weak sites or a 1:2 complex⁷²⁻⁷⁴; (ii) and/or it can reflect a different spatial organization of the complexed europium constrained by a change in the SRFA structure. As the UV-Visible absorption of HS decreases rather monotonously with wavelength, one may also propose higher auto absorption of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition wavelength span compared to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition one with C_{SRFA} . The fact that the second increase occurs at lower C_{SRFA} with pH permits to exclude this hypothesis.

A possible explanation may rely in the influence of ionic strength on complexation and adsorption. Following the Debye-Hückel theory, the decrease in complexation with ionic strength at low C_{SRFA} is in line with the evolution of the activity coefficient with the reciprocal of the Debye length (κ).⁷⁵ This indicates that at low C_{SRFA} the complexation occurs with rather isolated functional groups in the SRFA structure. At higher C_{SRFA} one can consider the interaction between SRFA entities as supramolecular associations of fulvic acid particles.^{47,49} The variation of the hydrodynamic radius (R_{H}) with ionic strength of the smallest entities of HS, including SRFA, has given contrasted results.^{76,77} When d'Orlyé and Reiller⁷⁷ did not evidence a clear increase in R_{H} with ionic strength at pH 10 in Taylor dispersion analysis, Domingos et al.⁷⁶ reported a small decrease of diffusion coefficient of SRFA—small increase in R_{H} —with ionic strength between pH 2 and 8 in fluorescence correlation spectroscopy. This latter result was interpreted as a reduction of both intramolecular and intermolecular repulsion. Decreasing intramolecular repulsion will lead to molecular compression, while decreasing intermolecular repulsion can increase aggregation. It has also been shown that contrary to simple organics—and commonly to polyelectrolytes^{78,79}—, adsorption of humic substances onto minerals is increasing with ionic strength.^{5,80} Even if this effect is much weaker for FA compared to HA,⁸¹ this means that HS entities in general can approach at shorter distances to each other in solution with increasing ionic strength. Following the Gouy-Chapman theory, Eu(III)-bearing SRFA entities can more easily approach each other with increasing ionic strength. The second part of the asymmetry ratio increase could therefore be due to the formation of complexes with higher stoichiometry between complexation sites that are not located on the same HS entity or “particle”. This suggests that there might be electrostatic driven interactions between fulvic acid sites in particles that are typically complexing Eu(III)—intra-particulate complexation mode—, and form Eu(III)-bridged complexes in the second part of the asymmetry ratio evolution—inter-

particulate complexation mode. We can also notice that in complexation isotherms at pH 7 and various ionic strengths (Figure 2) the metal to ionized FA sites concentration ratio equals 10 at the boundary between the two-luminescence modes. In the second mode, we can assume that Eu(III)-bridged complexes are formed because of the decreasing metal to ionized FA sites concentration ratio.

The formation of 1:2 stoichiometry complexes was suggested by Bertha and Choppin⁷³ who studied interactions of HS (HA and FA) with Eu(III) and Am(III). Their results, using Schubert's method to determine binding constants, suggest the formation of 1:1 and 1:2 Eu-HS complexes from slope analyses of the variation of the distribution coefficient with humic acid concentration. At pH 4.5 Bertha and Choppin⁷³ proposed that Eu(III) is bound simultaneously by one or two carboxylate groups. In our study we could interpret our spectroscopically observed evolutions as the successive formation of the 1:1 and 1:2 Eu(III)-SRFA complexes. The ionic strength effect in complexation isotherms suggests that complexation sites may not be located on the same fulvic acid particle. Such interactions are not yet accounted for in any model describing metal-HS interactions, and would require either complete rewriting of the models, or adaptation of the existing models to this not yet noticed effect.

Within the NICA-Donnan model framework, the Donnan volume V_D is optimized to build the acid-base titration master curves. It decreases with ionic strength following an empirical relationship.⁶² The Donnan potential ψ_D inside this volume is assumed negative and constant inside, and nil outside the particle—or water-permeable Donnan gel. It can be calculated from the ratio of the activity of ions inside and outside the Donnan gel, and from the charge density inside the gel, so that the decrease in complexation with ionic strength is linked to a decrease in the negative value of q/V_D and ψ_D .¹⁰ One could then think that the increase of Eu(III) association at high C_{SRFA} with ionic strength could be linked to an apparent increase in the negative value q/V_D and ψ_D . The verification of this hypothesis implies the determination of the size of Eu(III)-SRFA complexes at varying pH, Eu and SRFA concentrations, and ionic strength. It is nevertheless, worthy to recall that, as already discussed in Benedetti *et al.*,⁶² the Donnan model seems not to be very realistic for FA because the changes in Donnan volumes as a function of ionic strength are too large.

Another possibility is the account of an interfacial potential, as a double layer spreading outside the Donnan gel as proposed by Saito *et al.*,^{82,83} which should be implemented to be

effective at high C_{SRFA} and should mostly be ineffective at low C_{SRFA} in order to represent the already successful modeling obtained up to now within the framework of NICA-Donnan.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The supporting information contains four Figures and one Table. One Figure shows Eu(III)-SRFA normalized luminescence spectra to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition at 0.1 M NaClO_4 and $C_{\text{Eu(III)}} = 1 \mu\text{M}$ at pH 4, 6 and 7. One Figure shows luminescence decay times of Eu(III) at pH 4, 6 and 7 depending on fulvic concentration for Eu(III) concentrations of 1 μM and 10 μM . One Figure shows the simulation of Eu bound to SRFA and NICA-Donnan parameters using generic parameters. One Figure shows the transformation of asymmetry ration in proportion of Eu(III) bound to the fulvic acid. One Table is showing the NICA-Donnan generic parameters for simulation, and the NICA-Donnan parameters obtained from modeling. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

ACKNOWLEDGMENT

Pr. Jose Paulo Pinheiro and Dr. Rute Domingos are acknowledged for useful conversations and suggestions. This work was partly financed by the inner RCHIM project within the RSTB program from CEA.

6. References

1. Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; van Gerven, T.; Yang, Y. X.; Walton, A.; Buchert, M. Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.* **2013**, *51*, 1-22; DOI 10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
2. McCarthy, J. F.; Czerwinski, K. R.; Sanford, W. E.; Jardine, P. M.; Marsh, J. D. Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *J. Contam. Hydrol.* **1998**, *30* (1-2), 49-77; DOI 10.1016/S0169-7722(97)00032-6.
3. McCarthy, J. F.; Sanford, W. E.; Stafford, P. L. Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (24), 3901-3906; DOI 10.1021/es971004f.
4. Bryan, N. D.; Abrahamsen, L.; Evans, N.; Warwick, P.; Buckau, G.; Weng, L. P.; van Riemsdijk, W. H. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms. *Appl. Geochem.* **2012**, *27* (2), 378-389; DOI 10.1016/j.apgeochem.2011.09.008.
5. Janot, N.; Benedetti, M. F.; Reiller, P. E. Influence of solution parameters on europium(III), α -Al₂O₃, and humic acid interactions: macroscopic and time-resolved laser-induced luminescence data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, *123*, 35-54; DOI 10.1016/j.gca.2013.08.038.
6. Jones, M. N.; Bryan, N. D. Colloidal properties of humic substances. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *78* (1), 1-48; DOI 10.1016/S0001-8686(98)00058-X.
7. Hummel, W., Binding models for humic substances. In *Modelling in Aquatic Chemistry*, Grenthe, I.; Puigdomènech, I., Eds. OECD's Nuclear Energy Agency: Paris, France, 1997; pp 153-206.
8. Tipping, E. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* **1998**, *4* (1), 3-48; DOI 10.1023/A:1009627214459.
9. Tipping, E.; Lofts, S.; Sonke, J. E. Humic ion-binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environ. Chem.* **2011**, *8* (3), 225-235; DOI 10.1071/EN11016.
10. Kinniburgh, D. G.; van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K.; Borkovec, M.; Benedetti, M. F.; Avena, M. J. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surf. A* **1999**, *151* (1-2), 147-166; DOI 10.1016/S0927-7757(98)00637-2.
11. Bünzli, J.-C. G., Luminescent probes. In *Lanthanides Probe in Life, Chemical and Earth Sciences - Theory and Practice*, Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R., Eds. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1989; pp 219-293.

12. Horrocks, W. D., Jr.; Sudnick, D. R. Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water-molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (2), 334-340; DOI 10.1021/ja00496a010.
13. Kimura, T.; Choppin, G. R. Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III). *J. Alloys Compd.* **1994**, *213-214*, 313-317; DOI 10.1016/0925-8388(94)90921-0.
14. Bidoglio, G.; Grenthe, I.; Qi, P.; Robouch, P.; Omenetto, N. Complexation of Eu and Tb with fulvic acids as studied by time-resolved laser-induced fluorescence. *Talanta* **1991**, *38* (9), 999-1008; DOI 10.1016/0039-9140(91)80316-R.
15. Moulin, C.; Decambox, P.; Mauchien, P.; Moulin, V.; Theyssier, M. On the use of laser-induced time-resolved spectrofluorometry for interaction studies between organic matter and actinides: application to curium. *Radiochim. Acta* **1991**, *52-53*, 119-125; DOI 10.1524/ract.1991.5253.1.119.
16. Kim, J. I.; Wimmer, H.; Klenze, R. A study of curium(III) humate complexation by time resolved laser induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Radiochim. Acta* **1991**, *54* (1), 35-41; DOI 10.1524/ract.1991.54.1.35.
17. Yoon, T. H.; Moon, H.; Park, Y. J.; Park, K. K. Investigation of metal binding sites on soil fulvic acid using Eu(III) luminescence spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28* (12), 2139-2146; DOI 10.1021/es00061a023.
18. Czerwinski, K. R.; Kim, J. I.; Rhee, D. S.; Buckau, G. Complexation of trivalent actinides ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with humic acids: the effect of ionic strength. *Radiochim. Acta* **1996**, *72* (4), 179-187; DOI 10.1524/ract.1996.72.4.179.
19. Moulin, C.; Wei, J.; van Iseghem, P.; Laszak, I.; Plancque, G.; Moulin, V. Europium complexes investigations in natural waters by time-resolved laser-induced fluorescence. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *396* (2-3), 253-261; DOI 10.1016/S0003-2670(99)00427-4.
20. Morgenstern, M.; Klenze, R.; Kim, J. I. The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range. *Radiochim. Acta* **2000**, *88* (1), 7-16; DOI 10.1524/ract.2000.88.1.007.
21. Chung, K. H.; Lee, W.; Cho, Y.; Choi, G. S.; Lee, C. W. Comparison of synchronous and laser-induced fluorescence spectroscopy applied to the Eu(III)-fulvate complexation. *Talanta* **2005**, *65* (2), 389-395; DOI 10.1016/j.talanta.2004.06.026.
22. Kumke, M. U.; Eidner, S.; Kruger, T. Fluorescence quenching and luminescence sensitization in complexes of Tb^{3+} and Eu^{3+} with humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (24), 9528-9533; DOI 10.1021/es051437f.

23. Marang, L.; Reiller, P. E.; Eidner, S.; Kumke, M. U.; Benedetti, M. F. Combining spectroscopic and potentiometric approaches to characterize competitive binding to humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42 (14), 5094-5098; DOI 10.1021/es702858p.
24. Brevet, J.; Claret, F.; Reiller, P. E. Spectral and temporal luminescent properties of Eu(III) in humic substance solutions from different origins. *Spectrochim. Acta, Part. A* **2009**, 74 (2), 446-453; DOI 10.1016/j.saa.2009.06.042.
25. Marang, L.; Eidner, S.; Kumke, M. U.; Benedetti, M. F.; Reiller, P. E. Spectroscopic characterization of the competitive binding of Eu(III), Ca(II), and Cu(II) to a sedimentary originated humic acid. *Chem. Geol.* **2009**, 264 (1-4), 154-161; DOI 10.1016/j.chemgeo.2009.03.003.
26. Reiller, P. E.; Brevet, J. Bi-exponential decay of Eu(III) complexed by Suwannee River humic substances: spectroscopic evidence of two different excited species. *Spectrochim. Acta, Part. A* **2010**, 75 (2), 629-636; DOI 10.1016/j.saa.2009.11.029.
27. Lukman, S.; Saito, T.; Aoyagi, N.; Kimura, T.; Nagasaki, S. Speciation of Eu³⁺ bound to humic substances by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC). *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, 88, 199-215; DOI 10.1016/j.gca.2012.04.023.
28. Janot, N.; Benedetti, M. F.; Reiller, P. E. Colloidal α -Al₂O₃, europium(III) and humic substances interactions: a macroscopic and spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45 (8), 3224-3230; DOI 10.1021/Es102592a.
29. Sonke, J. E.; Salters, V. J. M. Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, 70 (6), 1495-1506; DOI 10.1016/j.gca.2005.11.017.
30. Sonke, J. E. Lanthanide-humic substances complexation. II. Calibration of humic ion-binding Model V. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40 (24), 7481-7487; DOI 10.1021/es060490g.
31. Pourret, O.; Davranche, M.; Gruau, G.; Dia, A. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.* **2007**, 243 (1-2), 128-141; DOI 10.1016/j.chemgeo.2007.05.018.
32. Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85 (22), 3533-3539; DOI 10.1021/ja00905a001.
33. Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; Tipping, E. Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35 (10), 2049-2059; DOI 10.1021/es000123j
34. Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; van Riemsdijk, W. H.; Tipping, E. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37 (5), 958-971; DOI 10.1021/es0258879.

35. Guillaumont, R.; Fanghänel, T.; Fuger, J.; Grenthe, I.; Neck, V.; Palmer, D. A.; Rand, M., *Chemical Thermodynamics 5. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. North Holland Elsevier Science Publishers B. V.: Amsterdam, The Netherlands, 2003; Vol. 5, p 918.
36. Dierckx, A.; Maes, A.; Vancluysen, J. Mixed complex formation of Eu^{3+} with humic acid and a competing ligand. *Radiochim. Acta* **1994**, 66/67, 149-156; DOI 10.1524/ract.1994.6667.special-issue.149.
37. Glaus, M. A.; Hummel, W.; van Loon, L. R. Stability of mixed-ligand complexes of metal ions with humic substances and low molecular weight ligands. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29 (8), 2150-2153; DOI 10.1021/es00008a039.
38. Panak, P.; Klenze, R.; Kim, J. I. A study of ternary complexes of Cm(III) with humic acid and hydroxide or carbonate in neutral pH range by time resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **1996**, 74 (Issue s1), 141-146; DOI 10.1524/ract.1996.74.special-issue.141.
39. Tipping, E.; Rey-Castro, C.; Bryan, S. E.; Hamilton-Taylor, J. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, 66 (18), 3211-3224; DOI 10.1016/S0016-7037(02)00930-4.
40. Weber, T.; Allard, T.; Tipping, E.; Benedetti, M. F. Modeling iron binding to organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40 (24), 7488-7493; DOI 10.1021/es0607077.
41. Janot, N.; Reiller, P. E.; Benedetti, M. F. Modelling Eu(III) speciation in a Eu(III)/humic acid/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ternary system. *Colloids Surf. A* **2013**, 435, 9-15; DOI 10.1016/j.colsurfa.2013.02.052.
42. Pourret, O.; Davranche, M.; Gruau, G.; Dia, A. Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 305 (1), 25-31; DOI 10.1016/j.jcis.2006.09.020.
43. Stockdale, A.; Bryan, N. D. Uranyl binding to humic acid under conditions relevant to cementitious geological disposal of radioactive wastes. *Miner. Mag.* **2012**, 76 (8), 3391-3399; DOI 10.1180/minmag.2012.076.8.52.
44. Stockdale, A.; Bryan, N. D.; Lofts, S.; Tipping, E. Investigating humic substances interactions with Th^{4+} , UO_2^{2+} , and NpO_2^{+} at high pH: relevance to cementitious disposal of radioactive wastes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, 121, 214-228; DOI 10.1016/j.gca.2013.07.009.
45. Belfiore, L. A.; McCurdie, M. P.; Ueda, E. Polymeric coordination complexes based on cobalt, nickel, and ruthenium that exhibit synergistic thermal properties. *Macromolecules* **1993**, 26 (25), 6908-6917; DOI 10.1021/ma00077a031.

46. Wieder, R. K. Metal cation binding to *sphagnum* peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. *Water, Air, Soil Pollut.* **1990**, 53 (3-4), 391-400; DOI 10.1007/BF00170751.
47. Piccolo, A. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Adv. Agron.* **2002**, 75, 57-134; DOI 10.1016/S0065-2113(02)75003-7.
48. Schaumann, G. E.; Lang, F.; Frank, J. *Do multivalent cations induce cross-links in DOM precipitates?* In Humic Substances-Linking Structure to Functions, Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society. Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Germany. July 30 - August 4, 2006; pp 941-944.
49. Kunhi Mouvenchery, Y.; Kučerík, J.; Diehl, D.; Schaumann, G. E. Cation-mediated cross-linking in natural organic matter: a review. *Rev. Environ. Sci Biotechnol.* **2012**, 11 (1), 41-54; DOI 10.1007/s11157-011-9258-3.
50. Engebretson, R. R.; von Wandruszka, R. The effect of molecular size on humic acid associations. *Org. Geochem.* **1997**, 26 (11), 759-767; DOI 10.1016/S0146-6380(97)00057-0.
51. Engebretson, R. R.; von Wandruszka, R. Kinetic aspects of cation-enhanced aggregation in aqueous humic acids. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32 (4), 488-493; DOI 10.1021/es970693s.
52. von Wandruszka, R.; Engebretson, R. R., Kinetics of humic acid associations. In *Humic Substances and Chemical Contaminants*, Clapp, C. E.; Hayes, M. H. B.; Senesi, N.; Bloom, P. R.; Jardine, P. M., Eds. Soil Science Society of America: Madison, WI, USA, 2001; pp 119-126.
53. Plaschke, M.; Rothe, J.; Schäfer, T.; Denecke, M. A.; Dardenne, K.; Pompe, S.; Heise, K. H. Combined AFM and STXM in situ study of the influence of Eu(III) on the agglomeration of humic acid. *Colloids Surf. A* **2002**, 197 (1-3), 245-256; DOI 10.1016/S0927-7757(01)00901-3.
54. Plaschke, M.; Rothe, J.; Denecke, M. A.; Fanghänel, T. Soft X-ray spectromicroscopy of humic acid europium(III) complexation by comparison to model substances. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **2004**, 135 (1), 53-62; DOI 10.1016/j.elspec.2003.12.007.
55. Naber, A.; Plaschke, M.; Rothe, J.; Hofmann, H.; Fanghänel, T. Scanning transmission X-ray and laser scanning luminescence microscopy of the carboxyl group and Eu(III) distribution in humic acid aggregates. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **2006**, 153 (3), 71-74; DOI 10.1016/j.elspec.2006.06.005.
56. MacCarthy, P. The principles of humic substances. *Soil Sci.* **2001**, 166 (11), 738-751; DOI 10.1097/00010694-200111000-00003.
57. Monsallier, J.-M.; Scherbaum, F. J.; Buckau, G.; Kim, J.-I.; Kumke, M. U.; Specht, C. H.; Frimmel, F. H. Influence of photochemical reactions on the complexation of humic acid

with europium (III). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 138 (1), 55-63; DOI S1010-6030(00)00380-4.

58. Carnall, W. T.; Fields, P. R.; Rajnak, K. Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} . *J. Chem. Phys.* **1968**, 49 (10), 4450-4455; DOI 10.1063/1.1669896.

59. Jørgensen, C. K.; Judd, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Mol. Phys.* **1964**, 8 (3), 281-290; DOI 10.1080/00268976400100321.

60. Dobbs, J. C.; Susetyo, W.; Knight, F. E.; Castles, M. A.; Carreira, L. A.; Azarraga, L. V. A novel-approach to metal-humic complexation studies by lanthanide ion probe spectroscopy. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1989**, 37 (1), 1-17; DOI 10.1080/03067318908026880.

61. Keizer, M. G.; van Riemsdijk, W. H. *A Computer Program for the Calculation of Chemical Speciation and Transport in Soil-Water Systems (ECOSAT 4.7)*; Wageningen Agricultural University: Wageningen, The Netherlands, 1994.

62. Benedetti, M. F.; van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K. Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30 (6), 1805-1813; DOI 10.1021/es950012y.

63. Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F. J.; Thoenen, T. *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*; NTB 02-06; NAGRA: Parkland, FL, USA, 2002.

64. Plancque, G.; Maurice, Y.; Moulin, V.; Toulhoat, P.; Moulin, C. On the use of spectroscopic techniques for interaction studies, Part I: complexation between europium and small organic ligands. *Appl. Spectrosc.* **2005**, 59 (4), 432-441.

65. Barkleit, A.; Kretzschmar, J.; Tsushima, S.; Acker, M. Americium(III) and europium(III) complex formation with lactate at elevated temperatures studied by spectroscopy and quantum chemical calculations. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (29), 11221-11232; DOI 10.1039/C4DT00440J.

66. Moreau, P.; Colette-Maatouk, S.; Vitorge, P.; Gareil, P.; Reiller, P. E. Complexation of europium(III) by hydroxybenzoic acids: a time-resolved luminescence spectroscopy study. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 432, 81-88; DOI 10.1016/j.ica.2015.03.036.

67. Marmodée, B.; de Klerk, J. S.; Ariese, F.; Gooijer, C.; Kumke, M. U. High-resolution steady-state and time-resolved luminescence studies on the complexes of Eu(III) with aromatic or aliphatic carboxylic acids. *Anal. Chim. Acta* **2009**, 652 (1-2), 285-294; DOI 10.1016/j.aca.2009.06.006.

68. Kuke, S.; Marmodée, B.; Eidner, S.; Schilde, U.; Kumke, M. U. Intramolecular deactivation processes in complexes of salicylic acid or glycolic acid with Eu(III). *Spectrochim. Acta, Part. A* **2010**, 75 (4), 1333-1340; DOI 10.1016/j.saa.2009.12.080.

69. Szabó, G.; Guczi, J.; Reiller, P. E.; Miyajima, T.; Bulman, R. Effect of ionic strength on complexation of Pu (IV) with humic acid. *Radiochim. Acta* **2010**, 98 (1), 13-18; DOI 10.1524/ract.2010.1683.
70. Hummel, W.; Glaus, M.; van Loon, L. Trace metal-humate interactions. II. The “conservative roof” model and its application. *Appl. Geochem.* **2000**, 15 (7), 975-1001; DOI 10.1016/S0883-2927(99)00100-6.
71. Kinniburgh, D. G.; Milne, C. J.; Benedetti, M. F.; Pinheiro, J. P.; Filius, J.; Koopal, L. K.; van Riemsdijk, W. H. Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30 (5), 1687-1698; DOI 10.1021/es950695h.
72. Caceci, M. S. The interaction of humic acid with europium (III). Complexation strength as a function of load and pH. *Radiochim. Acta* **1985**, 39 (1), 51-56; DOI 10.1524/ract.1985.39.1.51.
73. Bertha, E. L.; Choppin, G. R. Interaction of humic and fulvic acids with Eu(III) and Am(III). *J. Inorg. Chem.* **1978**, 40 (4), 655-658; DOI 10.1016/0022-1902(78)80382-0.
74. Torres, R. A.; Choppin, G. R. Europium(III) and americium(III) stability constants with humic acid. *Radiochim. Acta* **1984**, 35 (3), 143-148; DOI 10.1524/ract.1984.35.3.143.
75. Lyklema, J., *Fundamentals of Colloid and Interface Science, Volume I: Fundamentals*. Academic Press Ltd: London, UK, 1995; Vol. I.
76. Domingos, R. F.; Tufenkji, N.; Wilkinson, K. J. Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of a fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (5), 1282-1286; DOI 10.1021/es8023594.
77. d’Orlyé, F.; Reiller, P. E. Contribution of capillary electrophoresis to an integrated vision of humic substances size and charge characterizations. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 368 (1), 231-240; DOI 10.1016/j.jcis.2011.11.046.
78. Blaakmeer, J.; Böhmer, M. R.; Cohen Stuart, M. A.; Fleer, G. J. Adsorption of weak polyelectrolytes on highly charged surfaces: poly(acrylic acid) on polystyrene latex with strong cationic groups. *Macromolecules* **1990**, 23 (8), 2301-2309; DOI 10.1021/ma00210a028.
79. Böhmer, M. R.; Evers, O. A.; Scheutjens, J. M. H. M. Weak polyelectrolytes between 2 surfaces: adsorption and stabilization. *Macromolecules* **1990**, 23 (8), 2288-2301; DOI 10.1021/ma00210a027.
80. Weng, L. P.; van Riemsdijk, W. H.; Hiemstra, T. Adsorption of humic acids onto goethite: effects of molar mass, pH and ionic strength. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 314 (1), 107-118; DOI 10.1016/j.jcis.2007.05.039.

81. Weng, L. P.; van Riemsdijk, W. H.; Hiemstra, T. Adsorption free energy of variable-charge nanoparticles to a charged surface in relation to the change of the average chemical state of the particles. *Langmuir* **2006**, 22 (1), 389-397; DOI 10.1021/la051730t.
82. Saito, T.; Nagasaki, S.; Tanaka, S.; Koopal, L. K. Electrostatic interaction models for ion binding to humic substances. *Colloids Surf. A* **2005**, 265 (1-3), 104-113; DOI 10.1016/j.colsurfa.2004.10.139.
83. Saito, T.; Koopal, L. K.; Nagasaki, S.; Tanaka, S. Electrostatic potentials of humic acid: fluorescence quenching measurements and comparison with model calculations. *Colloids Surf. A* **2009**, 347 (1-3), 27-32; DOI 10.1016/j.colsurfa.2008.10.038.

7. Supporting information

The supporting information contains four Figures and one Table. One Figure shows Eu(III)-SRFA normalized luminescence spectra to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition at 0.1 M NaClO₄ and [Eu]_{tot} = 1 μ M at pH 4, 6 and 7. One Figure shows luminescence decay times of Eu(III) at pH 4, 6 and 7 depending on fulvic concentration for Eu(III) concentrations of 1 μ M and 10 μ M. One Figure shows the simulation of Eu bound to SRFA and NICA-Donnan parameters using generic parameters. One Figure shows the transformation of asymmetry ration in proportion of Eu(III) bound to the fulvic acid. One Table is showing the NICA-Donnan generic parameters for simulation, and the NICA-Donnan parameters obtained from modeling.

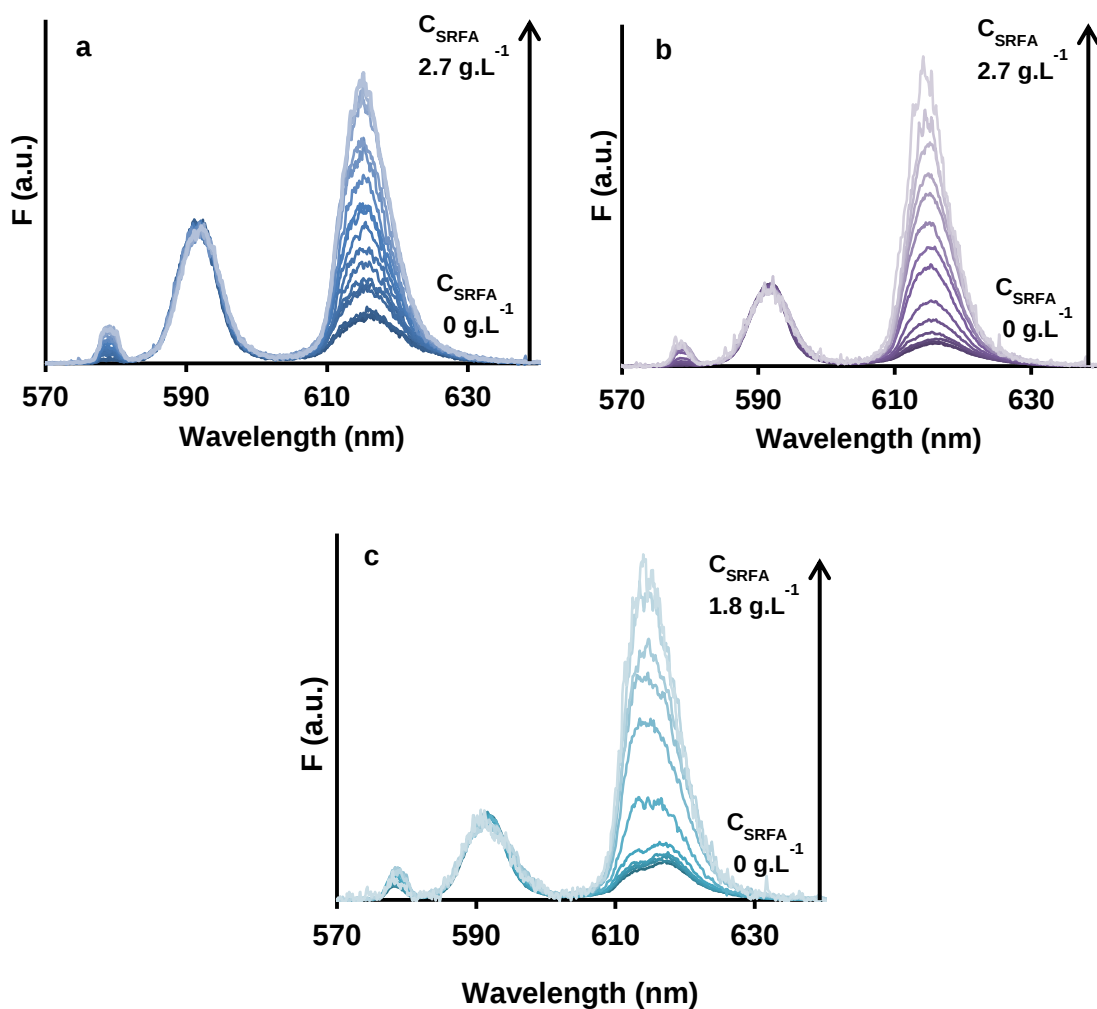


Figure S1. Eu(III)-SRFA normalized luminescence spectra to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition at 0.1 M NaClO_4 and $C_{\text{Eu(III)}} = 1 \mu\text{M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 393.7 \text{ nm}$, $D = 10 \mu\text{s}$, $W = 300 \mu\text{s}$, $600 \text{ lines.mm}^{-1}$ grating, pH 4 (a), pH 6 (b), pH 7 (c).

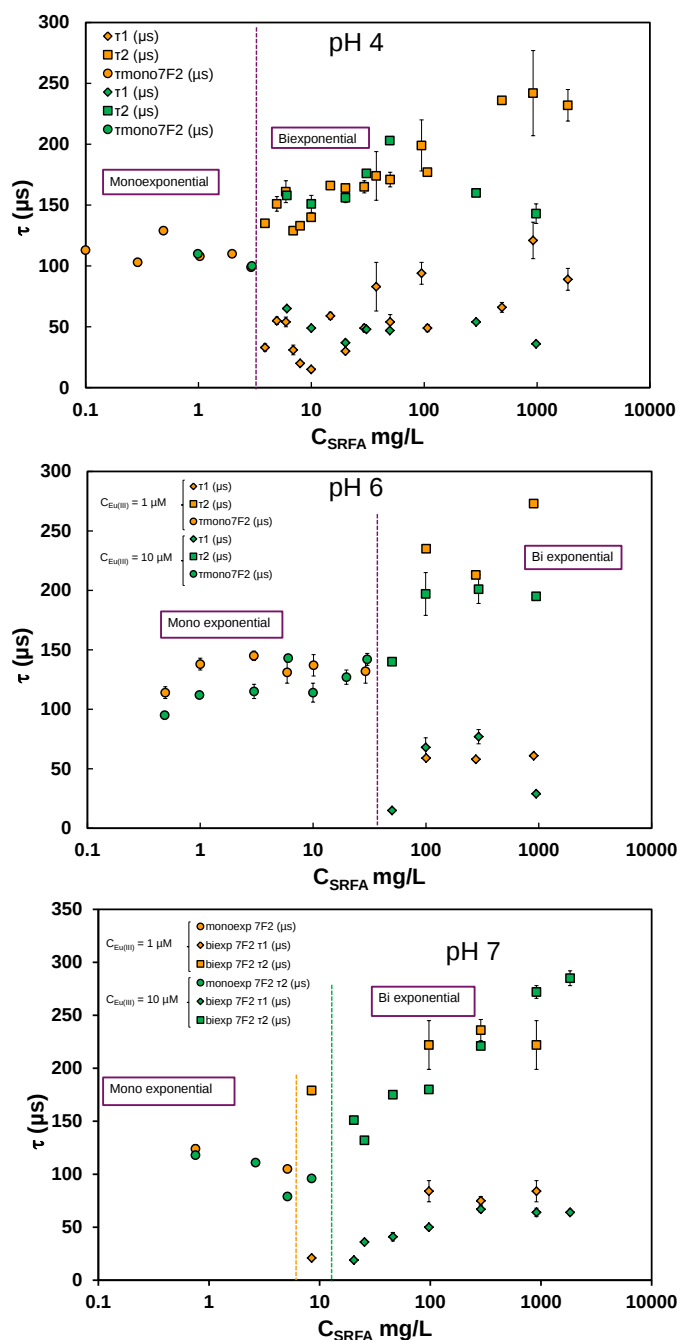


Figure S2. Luminescence decay times of Eu(III) at pH 4 (a), 6 (b) and 7 (c) depending on C_{SRFA} concentration for $C_{\text{Eu(III)}}$ of 1 μM (orange symbols), and 10 μM (green symbols) and $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$. Circles symbols correspond to mono exponential decay times, diamonds and squares correspond to bi-exponential decay times. Dashed lines correspond to the transition between mono and bi exponential decay times (in purple when the transition is the same for the two $C_{\text{Eu(III)}}$, in orange for the transition of $C_{\text{Eu(III)}}$ of 1 μM , and in green for the transition of $C_{\text{Eu(III)}}$ of 10 μM).

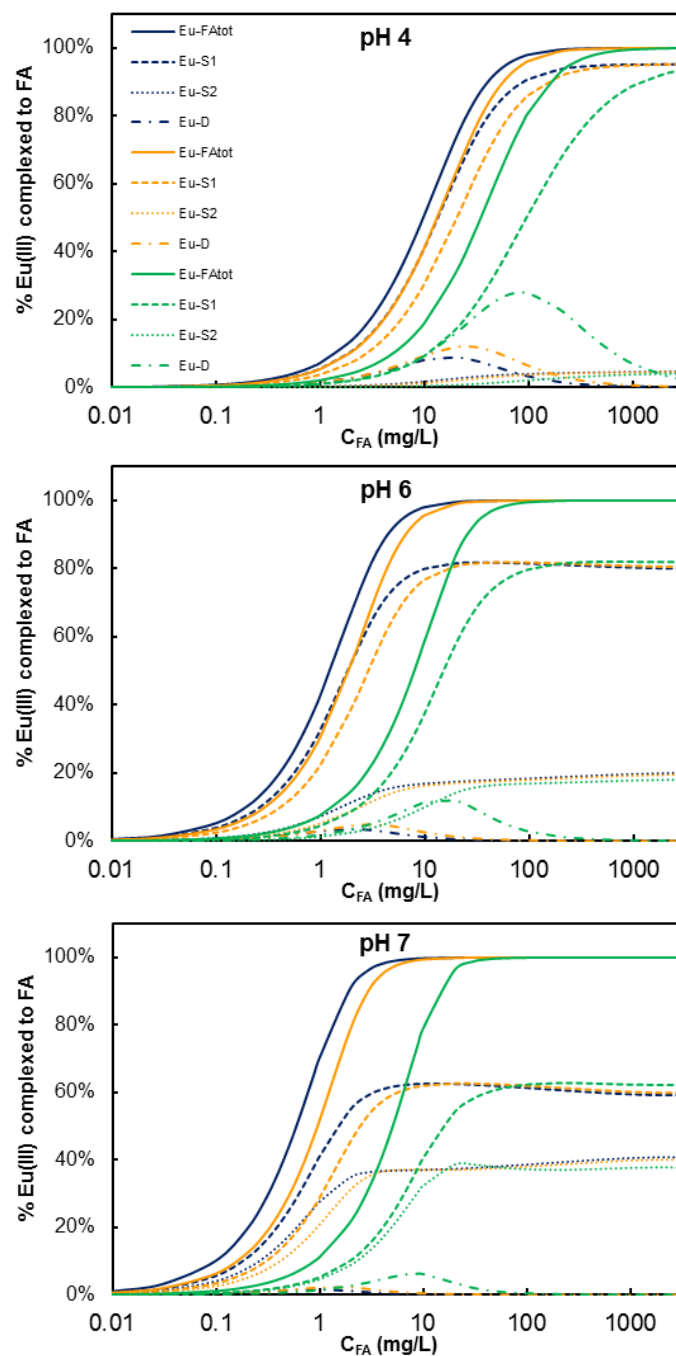


Figure S3. Simulation of the proportion of Eu(III) bound to a generic fulvic acid for $C_{Eu(III)}$ of 0.5 μ M (blue lines), 1 μ M (orange lines) and 10 μ M (green lines) at pH 4 (a), 6 (b), and 7 (c). Simulation of Eu(III) distribution on S_1 sites (dashed lines) and S_2 sites (dotted lines) of SRFA. Solid lines are the sum of S_1 and S_2 sites. Generic NICA-Donnan parameters are given in Table S1.

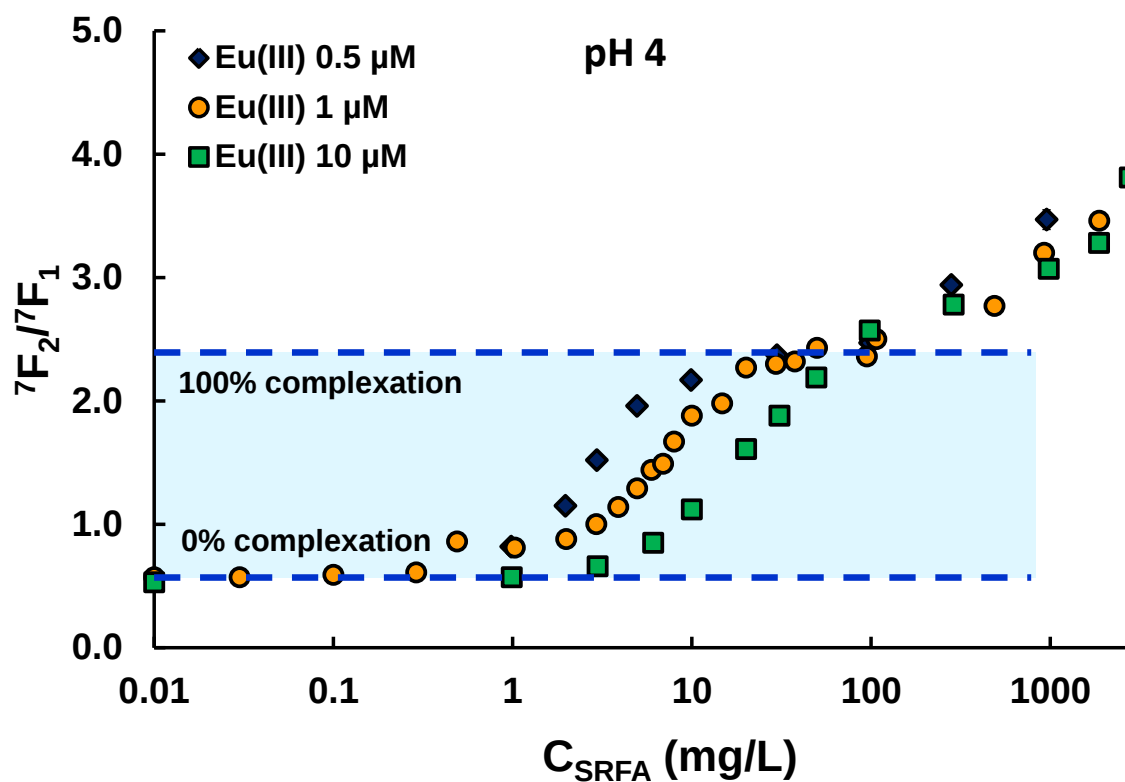


Figure S4. Evolution of asymmetry ratio of Eu(III)-SRFA spectra at pH 4 depending on C_{SRFA} for $C_{Eu(III)}$ of 0.5 (blue diamonds), 1 (orange circles), and 10 μM (green squares) and $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$.

Table S1. NICA-Donnan parameters for proton and Eu(III) binding to a fulvic acid.

	$Q_{max,1}$ (mol.kg _{FA} ⁻¹)	$n_{M,1}$	$\log_{10}\tilde{K}_{M,1}$	$n_1 \times \log_{10}\tilde{K}_{M,1}$	p_1	$Q_{max,2}$ (mol.kg _{FA} ⁻¹)	$n_{M,2}$	$\log_{10}\tilde{K}_{M,2}$	$n_{M,2} \times \log_{10}\tilde{K}_{M,2}$	p_2	b	Ref.
H⁺	5.88	0.66	2.34		0.59	1.86	0.76	8.60		0.70	0.57	(1)
Eu³⁺		0.47	-1.92	-0.90			0.45	5.87	2.64			(1)
Eu³⁺		0.53	-1.11	-0.83			0.40	6.92	2.77			This work

REFERENCES

- (1) Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; Van Riemsdijk, W. H.; Tipping, E. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 958-971.

Chapter III: Size Evolution of Eu(III)-Fulvic Acid Complexes with pH, metal and SRFA concentrations by Taylor Dispersion Analysis

Yasmine Z. Kouhail^{†,‡}, Laurent Vio[‡], Pascal E. Reiller[‡], Marc F. Benedetti[†]

[†] Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot,
UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France.

[‡] Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA,
Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette, France.

Article en préparation pour soumission dans Langmuir.

1. Résumé	106
2. Abstract	107
3. Introduction	108
4. Materials and methods.....	109
4.1. Reagents and chemicals	109
4.2. CE instrument.....	109
4.3. TDA data treatment.....	110
4.4. NICA Donnan model.....	111
5. Results and discussion.....	113
5.1. Estimated R_H with TDA.....	113
5.2. Donnan volume calculations	117
5.3. NICA-Donnan Calculations	120
5.4. Environmental implications.....	122
6. Conclusions	124
7. References	125

1. Résumé

Les substances humiques (SH) sont les principales composantes de la matière organique naturelle dans les systèmes aquatiques et dans les sols et sont connues pour jouer un rôle important dans la complexation et le transport des éléments traces métalliques tels que les lanthanides, Ln(III). En raison de leurs propriétés colloïdales, les SH peuvent affecter la géochimie des Ln(III) dans les eaux, les sols et les sédiments. La spéciation de l'euporium(III) est étudiée en présence d'acide fulvique de Suwannee River (SRFA), considéré comme un proxy de la réactivité de la matière organique naturelle. Des répulsions inter-particulaires ont été mises en évidence dans le Chapitre II entre les particules d'acides fulviques qui sont complexantes de Eu(III) à forte concentration en SRFA ($C_{\text{SRFA}} > 100$; 30 et 10 $\text{mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$, aux pH de 4, 6 et 7 respectivement). De telles interactions ne sont pas encore représentées dans les différents modèles de complexation. La prise en compte d'un volume de Donnan dépendant du rayon hydrodynamique (R_H) de SRFA a été proposée et investiguée dans notre étude. Nous proposons de caractériser les tailles des complexes Eu(III)-SRFA par analyse en dispersion de Taylor (TDA) en utilisant un instrument d'électrophorèse capillaire. La TDA permet de mesurer les coefficients de diffusion des complexes Eu-SRFA et de calculer des valeurs de R_H à l'aide de l'équation de Stokes Einstein. Les expériences montrent que les R_H sont d'environ 0,9 nm et diminuent avec C_{Eu} quand $C_{\text{SRFA}} < 100 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$. Les R_H sont constants aux C_{SRFA} supérieures quels que soient le pH et les valeurs de C_{Eu} . Des simulations ont été réalisées avec le modèle NICA-Donnan en utilisant des V_D calculés à partir des expériences de TDA et des considérations ont été apportées sur les paramètres du modèle NICA-Donnan.

2. Abstract

Humic substances (HS) are one of the main component of organic matter in aquatic and soil systems and are known to play an important role in the transport and binding of trace metal elements such as lanthanides, Ln(III). Because of their colloidal properties, HS may affect Ln(III) geochemistry in water, soils and sediments. Eu(III) speciation is studied in presence of Suwannee river fulvic acid (SRFA), used as a proxy for natural organic matter reactivity. Inter-particulate repulsions were highlighted between fulvic acid particles that are complexing Eu(III) at high $C_{\text{SRFA}} > 100$; 30 and 10 $\text{mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ at pH 4, 6, and 7 respectively. Such interactions are not yet accounted within the different complexation models. The account of a Donnan volume depending on the hydrodynamic radius (R_{H}) of SRFA was proposed and investigated in our study. We propose to characterize the size of Eu(III)-SRFA complexes by Taylor dispersion analysis (TDA) using a capillary electrophoresis instrument. TDA allows measuring Eu-SRFA complexes diffusion coefficients and calculating R_{H} values. The experiments show that R_{H} are about 0.9 nm and decrease with C_{Eu} when $C_{\text{SRFA}} < 100 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$. The R_{H} are constant at higher C_{SRFA} regardless of pH and C_{Eu} values. Simulations were done with the NICA Donnan model using V_{D} calculated from TDA experiments and considerations were made about NICA Donnan parameters.

3. Introduction

Humic substances (HS), mainly composed of humic (HA) and fulvic (FA) acids, are ubiquitous in the environment and are known to play an important role in the binding and transport of trace metals such as lanthanides at their +III redox state, Ln(III).¹⁻³ Because of HS heterogeneity, it is very difficult to determine their structure, which is strongly related to their reactivity. A wide variety of models⁴⁻⁸ can describe metal-HS interactions. One of the most advanced one, i.e. NICA-Donnan model,^{4,6} permits to account for heterogeneity of HS, metal loading, pH, and ionic strength effects considering HS as a continuous distribution of groups of sites.

Cations, mostly divalent and trivalent cations, are known to play a role in supramolecular associations of humic substances,⁹⁻¹³ thus they can impact the size of HS complexes. The effect of Eu(III) on the aggregation of HA was shown,¹⁴⁻¹⁶ but the effect of HS concentration received little attention. Our previous study on Suwannee River fulvic acid (SRFA) interactions with Eu(III)¹³ raised some issues on supramolecular associations of FA, and the role of europium in these associations. One of the conclusions is that there might be a different spatial organization of Eu-SRFA complexes with C_{SRFA} . The Eu(III) chemical environment evolution with C_{SRFA} was also proved to be ionic strength dependent. These observations suggested that in addition to short range interactions, i.e. intra-particulate complexation, there might be interactions at a longer range, i.e. inter-particulate repulsion, between particles that are complexing Eu(III) at high C_{SRFA} . Such inter-particulate interactions are not yet accounted for in the existing models describing metal interactions with HS.

Within the NICA-Donnan model framework,^{4,6} the Donnan volume, V_D , is optimized to build the acid-base titration master curves (MCs), and decreases with ionic strength following an empirical relationship.⁴ The Donnan potential, ψ_D , inside this volume is assumed to be negative and constant inside the particle and nil outside. It can be calculated from the ratio of the activity of ions inside and outside the Donnan gel, and from the charge density inside the gel.⁴ The increase of Eu(III) association at high C_{SRFA} with ionic strength could then be linked to an apparent decrease of V_D and/or ψ_D .¹³ Since ψ_D cannot be easily measured, the variation on Donnan volumes vs. pH, HS and metal concentrations should be investigated. The verification of this hypothesis implies the determination of Donnan volumes of Eu(III)-SRFA

complexes for varying experimental conditions. Determination of V_D can be approached through the measurement of an average hydrodynamic radius, R_H , of the complex.

Taylor dispersion analysis (TDA) using a capillary electrophoresis (CE) apparatus appears as an efficient tool for the characterization of HS samples under environmental conditions.¹⁷ This technique allows to determine the diffusion coefficients, D , of solutes. It relies on the specific dispersion profile of a solute plugged in a laminar Poiseuille flow, subjected to the combined effect of diffusion and convection. From the diffusion coefficients, R_H values of SRFA particles and Eu(III)-SRFA complexes can be estimated using the Stokes-Einstein equation. As in our previous study,¹³ we use SRFA as a proxy for HS reactivity and we propose to determine the size of Eu(III)-SRFA complexes at varying pH, Eu(III) and SRFA concentrations.

4. Materials and methods

4.1. Reagents and chemicals

Europium(III) stock solution (10^{-4} mol/L) was obtained from the dissolution of Eu_2O_3 (Johnson Matthey, 99.99%) in HClO_4 . All solutions were prepared using milli-Q water from a Direct Q3 Millipore. Suwannee River fulvic acid (2S101F) was purchased from the International Humic Substances Society (IHSS, St. Paul, MN, USA) and used as received. The ionic strength was fixed with NaClO_4 (Sigma Aldrich, >98%) at 0.1 M. The pH values were fixed at 4, 6, and 7 by the addition of small amounts of freshly prepared 0.1 M NaOH and/or HClO_4 . Measurements were done using a pH meter Seven Easy (Mettler Toledo) with a combined glass electrode Inlab micro, filled with NaClO_4 3M to avoid KClO_4 precipitation in the frit of the electrode with the original KCl filling. The electrode was calibrated using commercial buffer solutions (pH 4.01, 7.01, and 10.00).

4.2. CE instrument

Taylor dispersion analysis (TDA) on a capillary electrophoresis was used to determine diffusion coefficients and R_H values of SRFA particles and Eu(III)-SRFA complexes at pH 4, 6 and 7; at $C_{\text{Eu(III)}}$ of 1 and 10 μM . TDA was performed on a 7100 Agilent CE instrument (Agilent, Germany). Capillaries used were bare silica tubing with dimensions of 60.8 cm $\times$ 50 μm and a detection window at 52.6 cm. New capillaries were conditioned by successive flushes: 1 M NaOH for 30 min; 0.1 M NaOH for 30 min; deionized water for 30 min.

Between each run, capillaries were rinsed with 0.1 M HCl for 6 min; 0.1 M NaOH for 6 min; 0.1 M NaClO₄ for 6 min. The inlet end of the capillary was moved into the vial containing the sample. Experiments were done using a mobilization pressure of 50 mbar and the mobile phase was composed of the same electrolyte as in the HS sample (0.1 M NaClO₄ at pH equals to pH sample). The temperature of the coolant liquid was set at 25 °C and the detection wavelength for the UV-absorbance detector was set at 214 nm. All samples were run 3 times and diffusion coefficients and R_H were reported.

4.3. TDA data treatment

TDA theory has already been described elsewhere.¹⁸ The convection diffusion equation for a front concentration profile is defined by the following equation, assuming diffusion along the axis of the capillary to be negligible:

$$\frac{\bar{C}}{\bar{C}_0} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{(t - t_R)}{\sqrt{2\sigma^2}} \right] \quad (1)$$

with $\bar{C}$ the mean solute concentration across the cross-section of the capillary as function of time at a fixed position along the capillary axis, $\bar{C}_0$ the concentration of the front, t_R is the mean residence time of the solute in the capillary until it reaches the detector and σ^2 is the temporal variance of the elution profile. The σ^2 value is usually calculated by fitting the elution peak; σ^2 is related to the dispersion coefficient, k , and to the mean velocity of the fluid u .

$$\sigma^2 = \frac{2kt_R}{u^2} \quad (2)$$

The dispersion coefficient, k , can be determined by Taylor's theory,¹⁹ extended later by Aris,²⁰

$$k = D + \frac{R_c^2 u^2}{48D} \quad (3)$$

where D is the analyte diffusion coefficient and R_c is the capillary radius.

The previous equation is valid if Taylor's conditions are satisfied:

1. t_R , has to be higher than the characteristic diffusion time of the solute in the cross section of the capillary as shown in the following equation:

$$\tau = \frac{Dt_R}{R_C^2} > 1.4 \quad (4)$$

where τ is a dimensionless residence time;

2. Axial diffusion has to be negligible compared to convection (the Peclet number, P_e , has to be higher than 69).

$$P_e = \frac{uR_C}{D} > 69 \quad (5)$$

When Taylor's conditions are satisfied, the diffusion coefficient can be determined using the following equation:

$$D = \frac{R_C^2 t_R}{24\sigma^2} \quad (6)$$

where t_R and σ^2 are obtained by non-linear fitting of the UV detector signal at 214 nm to Eq. (1) using the Solver from Microsoft Excel software. The uncertainties on the fitting parameters were obtained using the SolverAid macro.²¹

The R_H values for SRFA are then calculated using the Stokes-Einstein equation:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (7)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T is the temperature (in K), η is the fluid viscosity ($\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$) and R_H is the Stokes radius. It is worthy to remind that the use of the Stokes-Einstein equation implies the assumption of a compact and spherical particle.

4.4. NICA Donnan model

The NICA-Donnan model merges the Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA) model with a continuous distribution of sites, and a Donnan potential description to account for electrostatic interactions within the structure of HS. The model accounts for sites heterogeneity, non-ideality of the metal-HS complexation, competition between metals (Eq 8 and electrostatic interactions (Eq 9, 10).⁴

$$Q_i = Q_{\max,1} \frac{n_{i,1}}{n_{H^+,1}} \frac{(\tilde{K}_{i,1} C_{D,i})^{n_{i,1}}}{\sum_j (\tilde{K}_{j,1} C_{D,j})^{n_{j,1}}} \frac{[\sum_j (\tilde{K}_{j,1} C_{D,j})^{n_{j,1}}]^{p_1}}{1 + [\sum_j (\tilde{K}_{j,1} C_{D,j})^{n_{j,1}}]^{p_1}} \quad (8)$$

$$+ Q_{\max,2} \frac{n_{i,2}}{n_{H^+,2}} \frac{(\tilde{K}_{i,2} C_{D,i})^{n_{i,2}}}{\sum_j (\tilde{K}_{j,2} C_{D,j})^{n_{j,2}}} \frac{[\sum_j (\tilde{K}_{j,2} C_{D,j})^{n_{j,2}}]^{p_2}}{1 + [\sum_j (\tilde{K}_{j,2} C_{D,j})^{n_{j,2}}]^{p_2}}$$

Where $Q_{\max,1}$, and $Q_{\max,2}$ are site densities of the two distribution of sites of SRFA, p_1 and p_2 are the widths of the distributions of sites and are representing the intrinsic heterogeneity, n_i is the non-ideality parameter, and $\tilde{K}_{i,1}$ is the median affinity for low-affinity type of sites—so-called carboxylic S_1 —and $\tilde{K}_{i,2}$ is the median affinity for high-affinity type of sites—so-called phenolic S_2 .

Within the NICA-Donnan model framework,^{4,6} the Donnan volume V_D is optimized to build the acid-base titration master curves and it decreases with ionic strength, I , following an empirical relationship.⁴ The Donnan potential ψ_D inside this volume is assumed to be negative and constant inside and nil outside the particle. It can be calculated from the activity of ions inside ($a_{i,D}$) and outside (a_i) the Donnan gel – related by a Boltzmann factor χ – and from the charge density, q , inside the gel.

$$a_{i,D} = \chi^{z_i} a_i = a_i \exp\left(-\frac{e\psi_D}{kT}\right) = a_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \psi_D\right) \quad (9)$$

$$\frac{q}{V_D} + \sum_i z_i (a_{i,D} - a_i) = 0 \quad (10)$$

For monovalent salts, it follows from Eq. (9) that

$$\chi^- = \frac{1}{\chi^+} \quad (11)$$

The combination of Eqs. (9), (10), and (11) gives

$$\frac{q}{V_D} = c_s \left(\chi^+ - \frac{1}{\chi^+} \right) \quad (12)$$

where c_s is the salt concentration.

The latter equation can also be written as

$$(\chi^+)^2 + \left(-\frac{q}{V_D c_s} \right) \chi^+ - 1 = 0 \quad (13)$$

which has only one physically realistic solution since χ^+ can only be positive.

Modeling of Eu-SRFA interactions was performed using ECOSAT software,²² which includes speciation with inorganic ligands and humic substances through the NICA-Donnan model.⁶ Milne *et al.* proposed generic data for HA and FA complexation with protons,²³ and several metals of interest, including Ln(III).²⁴ The inorganic side reactions of Eu(III) with OH⁻ are implemented in the ECOSAT database.²⁵ Site densities of the two distribution of sites of SRFA, parameters representing the intrinsic heterogeneity, and generic proton parameters for low-affinity type of sites and high-affinity type of sites¹³ proposed by Milne *et al.*^{23,24} are recalled in Table 1.

Table 1. NICA Donnan parameters for proton and Eu(III) binding to a fulvic acid.

	Q ₁ (mol.kg _{FA} ⁻¹)	n _{1,M}	log ₁₀ $\tilde{K}_{1,M}$	p ₁	Q ₂ (mol.kg _{FA} ⁻¹)	n _{2,M}	log ₁₀ $\tilde{K}_{2,M}$	p ₂	b	Ref.
H ⁺	5.88	0.66	2.34	0.59	1.86	0.76	8.60	0.70	0.57	²⁴
Eu ³⁺		0.47	-1.92			0.45	5.87			²⁴

5. Results and discussion

5.1. Estimated R_H with TDA

The coupling of CE with TDA is used to determine the average diffusion coefficients of SRFA and Eu(III)-SRFA complexes for pH 4, 6, and 7, C_{Eu} of 1 and 10 μ M and C_{SRFA} between 30 and 500 mg_{SRFA}/L. Non-linear least-square fitting of Eq (1) are done for the front concentration profiles considering mono-modal diffusion coefficient distributions (Figure 1). For different HS samples, it was pointed out that the fitting of the front concentration profile can be improved by considering a bi-modal diffusion coefficient distribution (same retention time t_R , but different proportions x_1 and x_2 , with $x_1+x_2=100\%$, and different temporal variances σ_1 and σ_2) for HS samples except for SRFA samples.¹⁷ In this work, we corroborate this observation since a bi-modal distribution is not improving the fitting, and that statistical parameters (F) are not different using either a mono or a bi-modal distribution for our SRFA samples. From D mean values, R_H values of Eu(III)-SRFA complexes are then estimated using Eq (7).

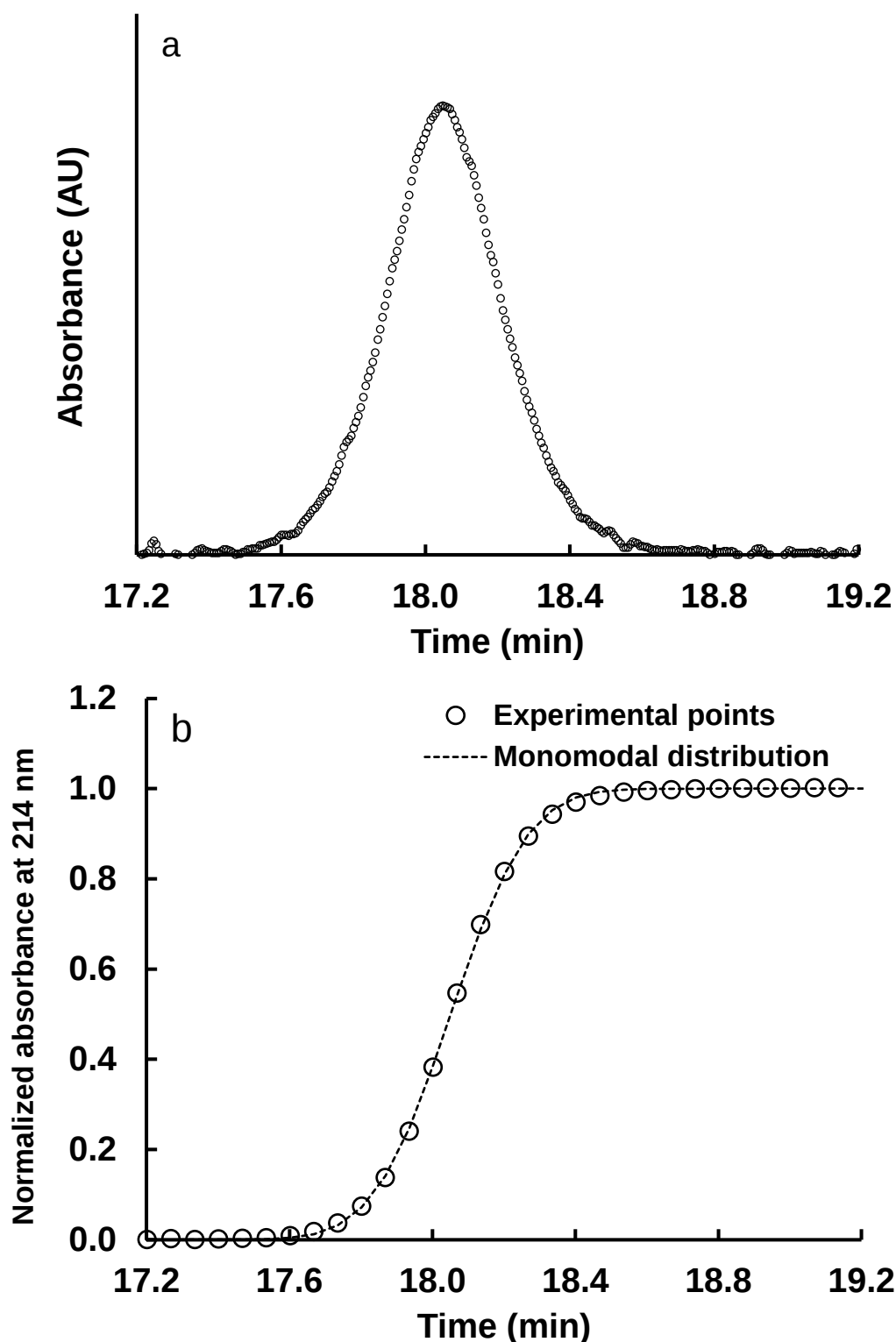


Figure 1. (a) Taylogram of Eu-SRFA complex at pH 4, $C_{Eu} = 1 \mu M$ and $C_{SRFA} = 100 mg_{SRFA}/L$ and (b) Experimental front concentration profile (one-tenth of the experimental points are represented); dotted line is the fit of the analytical solution to the convection-diffusion Eq (1) assuming a mono-modal distribution: Experimental conditions: fused-silica capillary, $50 \mu m$ id $\times$ 60.8 cm (detection length 52.6 cm); mobilization pressure 50 mbar; temperature 25 °C; UV detection 214 nm.

The obtained R_H values vs. C_{SRFA} at pH 4, 6, and 7, for SRFA particles and for Eu-SRFA complexes with C_{Eu} of 1 and 10 μM (Figure 2), are between 0.78 and 1.03 nm. These R_H values are very close to the ones determined for the same SRFA sample with TDA, i.e. $R_H = 0.88$ nm for C_{SRFA} of 500 mg_{SRFA}/L at pH 10 and different ionic strengths.¹⁷ This suggests that there seems to be no major changes in R_H with pH at quite high C_{SRFA} . Almost all techniques for size determinations have been applied for HS samples, but each technique is limited by their observation volumes, which are not necessarily comparable with each other. However, these nanometric sizes were commonly observed for various HS samples using TDA,¹⁷ vapour pressure osmometry,²⁶⁻²⁹ small angle neutron (SANS) or X-ray scattering (SAXS),^{30,31} flow field flow fractionation (FFFF),^{32,33} fluorescence correlation spectroscopy (FCS),^{34,35} or atomic force microscopy (AFM).³⁶ We can also notice that SRFA R_H calculated with the master curve approach in Benedetti *et al.*⁴ is also consistent with these experimental data since it was estimated at 0.8 nm. At pH 4 and $C_{Eu(III)} = 1 \mu M$, we could not evidence a significant change in R_H values with C_{SRFA} for SRFA particles and for Eu(III)-SRFA complexes. Conversely, at pH 6 and 7 there is a small, but significant, decrease in R_H values with C_{SRFA} , which was not observed in Lead *et al.*³⁷ study. For C_{SRFA} between 30 and 100 mg_{SRFA}/L , R_H seem to be higher at pH 6 and 7 than at pH 4. It could be explained by molecular expansion due to repulsive forces amongst charged groups with pH. At $C_{Eu(III)} = 10 \mu M$, a quite different comportment is observed for Eu(III)-SRFA complexes: R_H values increase with C_{SRFA} between 30 and 300 mg_{SRFA}/L , and then seem to decrease for C_{SRFA} of 500 mg_{SRFA}/L . The R_H values are almost identical at 500 mg_{SRFA}/L , regardless of pH and C_{Eu} . These small decreases in R_H observed with increasing C_{Eu} are most likely indicating a change in the complex's structures that can be molecular compression due to a decrease in intramolecular repulsions.

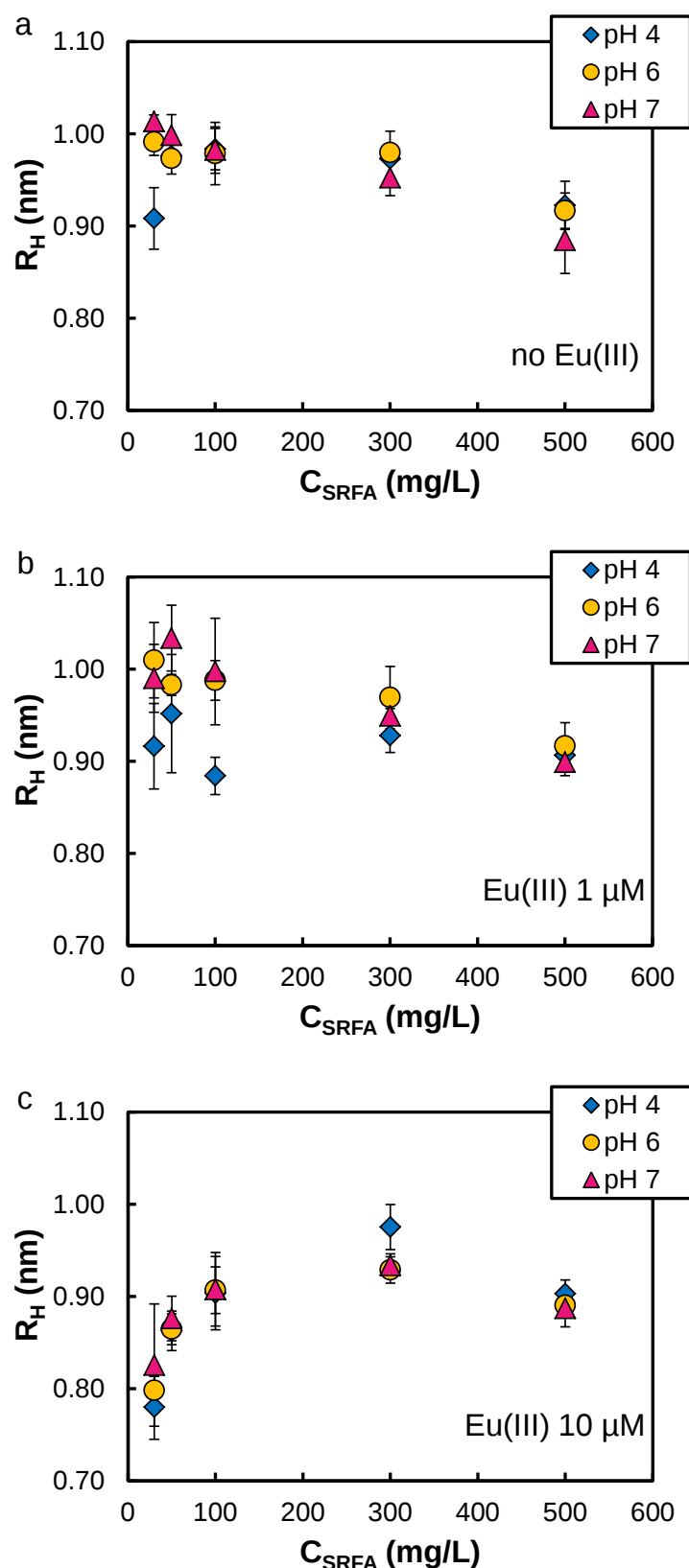


Figure 2. Hydrodynamic radii (R_H) as function of C_{SRFA} for SRFA samples (a) and Eu(III)-SRFA complexes, for C_{Eu} of 1 (b) and 10 μ M (c), at pH 4 (blue diamonds), 6 (yellow circles), and 7 (pink triangles). Error bars represent 2σ on 3 runs of the sample.

5.2. Donnan volume calculations

Donnan volumes are calculated using R_H obtained from TDA experiments with Eq. (14),

$$V_D = \frac{4\pi R^3 N_a}{3M_w} - \frac{1}{\rho_{HS}} \quad (14)$$

where M_w is an average molecular weight, N_a is the Avogadro's number and ρ_{HS} is the dry bulk density. We choose a M_w of 829 g/mol for the calculations.^{4,38-41}

Avena et al.⁴² studied the possibility to use the measured R_H as Donnan radius and came to the conclusion that the obtained Donnan volumes were too small and are not satisfying for the master curve approach.⁴³ The Donnan model is valid when the size of the gel is large compared to the Debye length but experimentally, R_H of HS are close to the Debye length or even smaller. Saito et al.^{44,45} compared the empirical relationship used in the NICA-Donnan model with the option of a Donnan radius equals to the sum of the calculated R_H value and the Debye length κ^{-1} ,

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2N_a e^2 I}} \quad (15)$$

with I the ionic strength, ϵ_0 the permittivity of free space, ϵ_r the water dielectric constant, k_B is the Boltzmann constant, T the temperature, N_a the Avogadro number and e the elementary charge.

These two options to account for V_D in models gave adequate MCs.

Donnan volumes of SRFA particles and Eu-SRFA complexes calculated using Eq. (14) are presented in Table 2.

Table 2. Donnan volumes of SRFA particles ($^{SRFA}V_D$) and Eu-SRFA ($^{Eu-SRFA}V_D$) complexes calculated using Eq. (14) with $R = R_H$ (Table 2a) or $R = R_H + \kappa^{-1}$ (Table 2b), and $\rho_{HS} = 2.17$ and $M_w = 829$ g/mol.⁴

(a) $V_D (R_H) \text{ L/kg}$

	$C_{SRFA} \text{ (mg/L)}$	SRFA $V_D \text{ (L/kg)}$	Eu _{1 μM} -SRFA $V_D \text{ (L/kg)}$	Eu _{10 μM} -SRFA $V_D \text{ (L/kg)}$
pH 4	30	1.82	1.88	0.98
	50	2.37	2.16	1.49
	100	2.43	1.64	1.78
	300	2.34	1.97	2.36
	500	1.92	1.80	1.78
pH 6	30	2.50	2.67	1.08
	50	2.34	2.43	1.50
	100	2.39	2.47	1.81
	300	2.40	2.31	1.97
	500	1.88	1.88	1.68
pH 7	30	2.70	2.49	1.25
	50	2.56	2.90	1.58
	100	2.42	2.56	1.81
	300	2.17	2.14	2.01
	500	1.64	1.75	1.66

(b) $V_D (R_H + \kappa^{-1}) \text{ L/kg}$

	$C_{SRFA} \text{ (mg/L)}$	SRFA $V_D \text{ (L/kg)}$	Eu _{1 μM} -SRFA $V_D \text{ (L/kg)}$	Eu _{10 μM} -SRFA $V_D \text{ (L/kg)}$
pH 4	30	19.7	20.0	15.9
	50	22.0	21.1	18.3
	100	22.2	18.9	19.6
	300	21.9	20.4	22.0
	500	20.2	19.7	19.5
pH 6	30	22.5	23.2	16.4
	50	21.9	22.2	18.3
	100	22.1	22.4	19.7
	300	22.1	21.7	20.4
	500	20.0	20.0	19.1
pH 7	30	23.3	22.5	17.2
	50	22.8	24.0	18.7
	100	22.2	22.7	19.7
	300	21.2	21.1	20.6
	500	19.0	19.4	19.0

The V_D values calculated from TDA experiments with $R = R_H$ are ranging from 0.98 to 2.90 L/kg. These values are in agreement with the V_D calculated with the empirical relationship⁴ ($b = 0.57$ for a generic fulvic acid²³ leading to $V_D = 1.38$ L/kg). The V_D values calculated with $R = R_H + \kappa^{-1}$ are ranging from 15.9 to 24.0 L/kg which seems unlikely for fulvic acids. Fulvic acids intrinsic viscosities $[\eta]$ measurements support this point since they are related to R_H according to (16).⁴⁶

$$[\eta] = 2.5 \times \left(\frac{4\pi R_H^3 N_a}{3M_w} \right)^{1/3} \quad (16)$$

Avena et al.⁴² reported intrinsic viscosities of FA equals to 5-10 L/kg for $I = 0.1$ M (meaning R_H of 0.87-1.1 nm and V_D of 1.5-3.5 L/kg). Ghosh and Schnitzer⁴⁷ reported values in the same order of magnitude, i.e. $[\eta] = 5.4$ L/kg for $I = 0.1$ M, when Visser⁴⁸ reported smaller intrinsic viscosities for FA, i.e. $[\eta]$ values around 1-2 L/kg for $I = 0.1$ M.

Ratios $\Delta V_D/V_D$ of the means of the difference between $^{SRFA}V_D$ and $^{Eu(III)-SRFA}V_D$ over the mean $^{SRFA}V_D$ as a function of C_{SRFA} are presented in Figure.

$$\frac{\Delta V_D}{V_D} = \frac{\overline{^{SRFA}V_D} - \overline{^{Eu-SRFA}V_D}}{\overline{^{SRFA}V_D}} \quad (17)$$

The $\Delta V_D/V_D$ ratio can be seen as a compression factor. One can clearly see that there is no significant change in V_D with C_{SRFA} for Eu(III)-SRFA at $C_{Eu(III)} = 1$ μ M compared to SRFA. In contrast, a $C_{Eu(III)}$ of 10 μ M lead to a significant decrease in V_D values for C_{SRFA} smaller than 100 mg_{SRFA}/L – compression factor reaches 50% for 30 mg_{SRFA}/L.

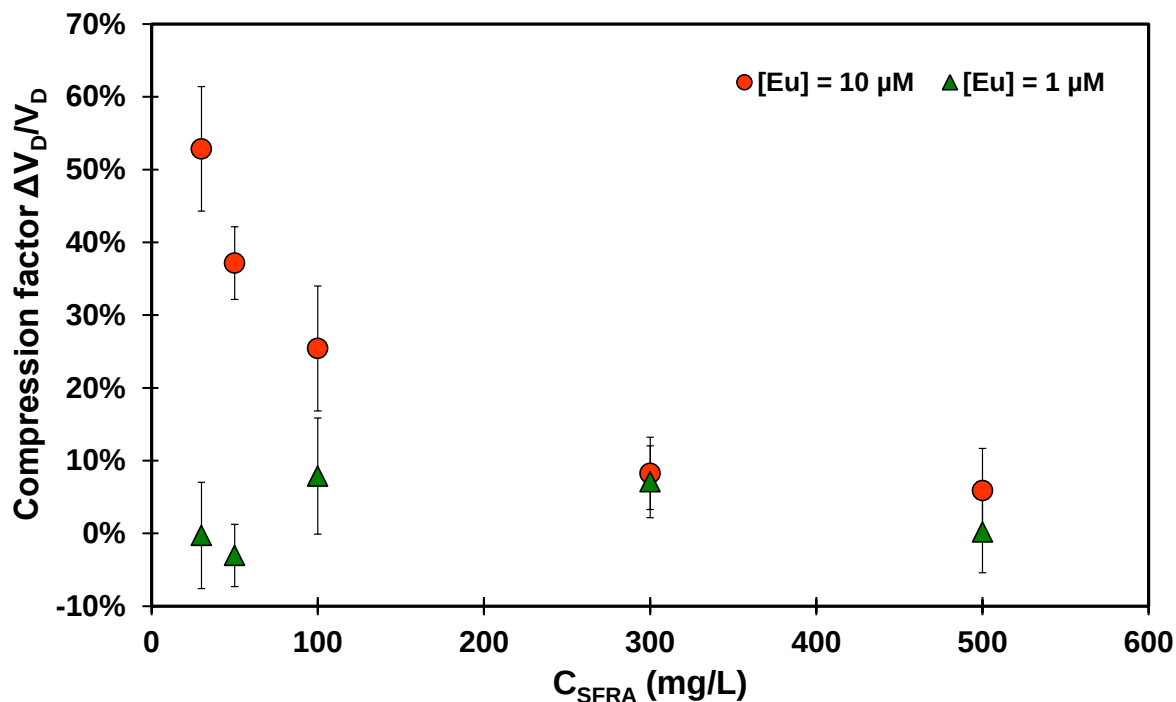


Figure 3. Evolution of the compression factor $\Delta V_D/V_D$ as function of C_{SRFA} for $[Eu] = 10 \mu M$ (orange circles) and $[Eu] = 1 \mu M$ (green triangles).

5.3. NICA-Donnan Calculations

Calculations are done using ECOSAT with mean values of V_D (Table 2a) calculated from TDA experiments in order to appreciate the sensitivity of this size parameter on NICA Donnan parameters. The values of χ and ψ_D are calculated using respectively Eq (13) and Eq (9) for each C_{SRFA} (Figure 4). The χ_0 value, corresponding to SRFA particles, increases slightly from 24 to 32 for SRFA concentrations ranging from 30 to 500 mg_{SRFA}/L . In contrast, χ_{10} , corresponding to $Eu(III)_{10 \mu M}$ -SRFA complexes, is decreasing with C_{SRFA} from 44 to 27 for SRFA concentrations ranging from 30 to 300 mg_{SRFA}/L . For higher C_{SRFA} , χ_{10} values are close to χ_0 ones. Donnan potentials, ψ_D , calculated with χ_0 and χ_{10} , are also showing different evolutions. For SRFA, ψ_D is increasing from -97 to -84 mV with C_{SRFA} between 30 and 300 mg_{SRFA}/L , and then ψ_D decreases for C_{SRFA} of 500 mg_{SRFA}/L – $\psi_D = -90$ mV. The ψ_D values are higher for $Eu(III)_{10 \mu M}$ -SRFA complexes than for SRFA particles. For C_{SRFA} ranging from 30 to 300 mg_{SRFA}/L , ψ_D values are constant – ψ_D approx. -82 mV – and decrease to -89 mV for 500 mg_{SRFA}/L . In the presence of a metal, FA particles behave in a very different way.

In presence of Eu(III), ϕ_D increases with C_{SRFA} so SRFA particles could approach and interact with each other. We can consider these interactions between SRFA entities as supramolecular associations of fulvic acid particles.^{10,12}

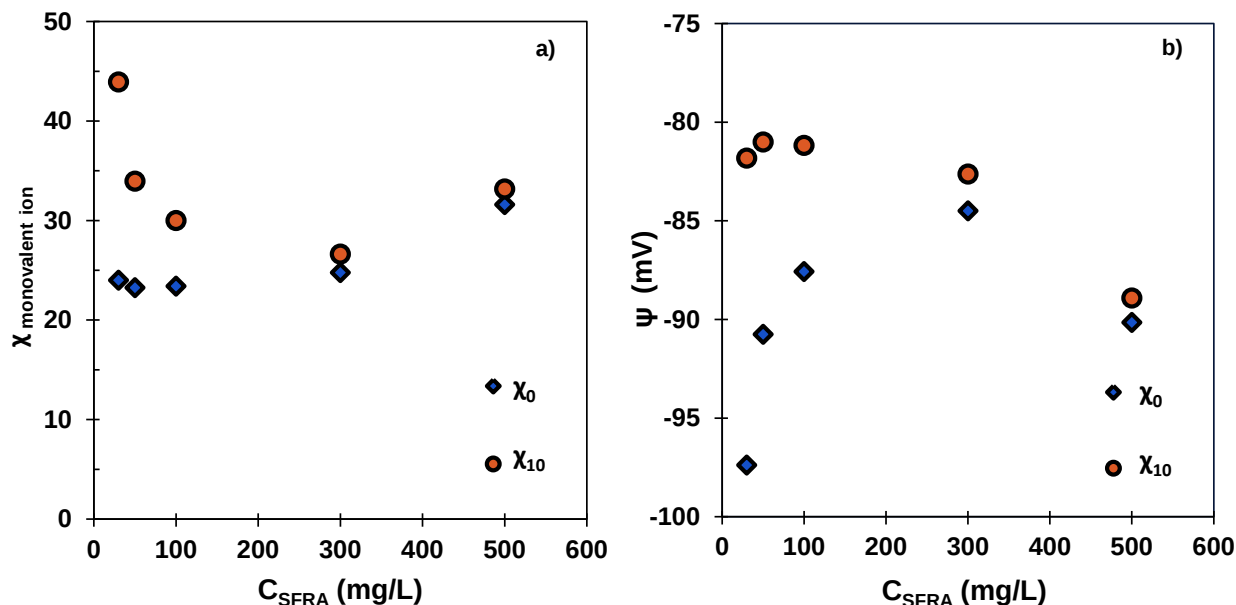


Figure 4. Boltzmann factor χ (a) calculated with ECOSAT for a monovalent ion, and Donnan potential ψ (b), for SRFA particles (χ_0) in blue diamonds and for Eu(III)_{10μM}-SRFA complexes (χ_{10}) in orange circles as function of C_{SRFA} .

Ratios χ_0/χ_{10} for monovalent, divalent and trivalent cations calculated with ECOSAT are presented in Figure 5. These ratios are close to unity for C_{SRFA} of 300 and 500 mg_{SRFA}/L, which mean that the Boltzmann factors are the same for SRFA particles and for SRFA complexes involving a mono, di or trivalent cation. When C_{SRFA} decreases, χ_0/χ_{10} ratio increases – the greater increase is seen for SRFA complexes involving trivalent cations. The Boltzmann factor of Me^{3+} -SRFA complexes is 6 times higher than the one of SRFA particles for a C_{SRFA} of 30 mg_{SRFA}/L. Since the Donnan volume is the only variable parameter to solve Eq (13), the apparent small variations in V_D for low C_{SRFA} , seen in Figure 2, actually impact strongly χ and therefore ϕ_D .

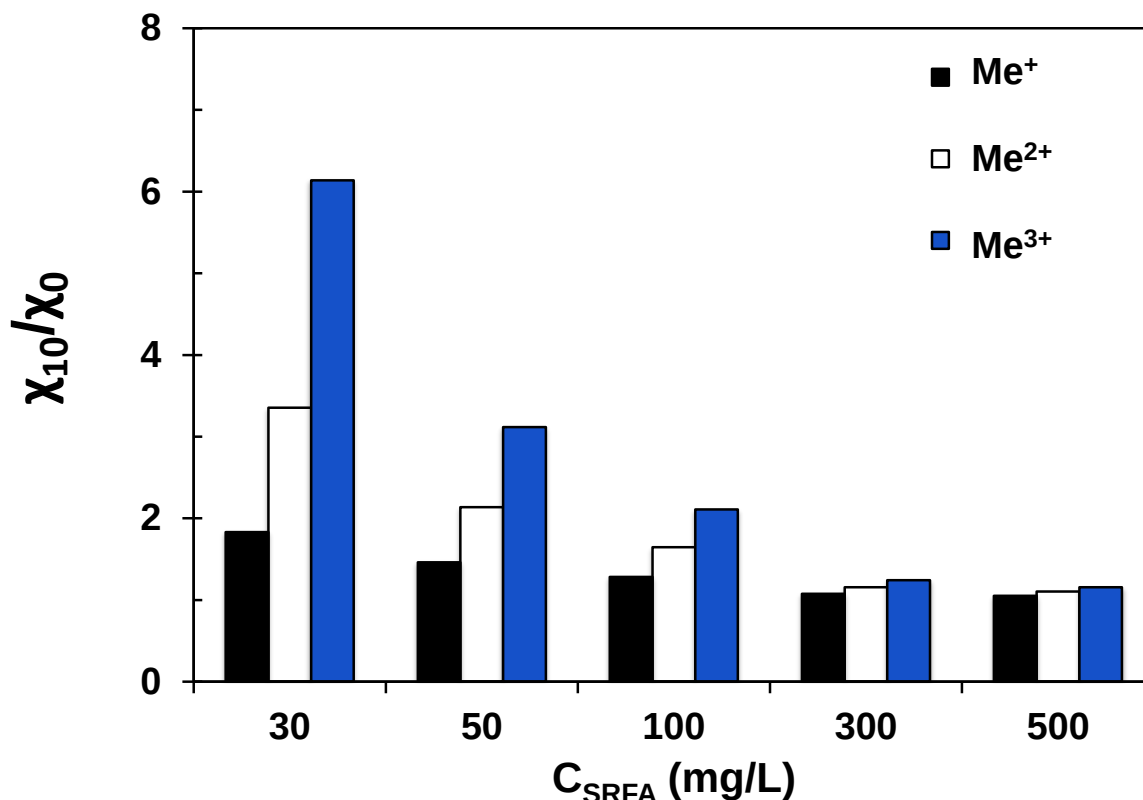


Figure 5. Ratio of the Boltzmann factor χ_{10} calculated with ECOSAT for $Eu(III)_{10\mu M}$ -SRFA complexes on the Boltzmann factor χ_0 for SRFA particles as function of SRFA concentration for monovalent (in black), divalent (in white) and trivalent (in blue) cations.

5.4. Environmental implications

We evidence that $Eu(III)$ interactions with natural organic matter impact the size and the electrostatic description of SRFA particles. One can suppose that other trivalent cations, e.g. Fe^{3+} and Al^{3+} , can impact NOM in the same way. Iron is a major component at the surface of Earth and therefore plays a central role in environmental surface systems. The speciation of Fe is an important issue in environmental science since this element is involved in many biogeochemical cycles.^{50,51} Nuzzo et al.⁵² evidenced conformational changes of fulvic acid structure with iron complexation – molecular size distribution measured by HPSEC was increasing for FA with progressive iron complexation. One can expect that $Fe(III)$ at $10\mu M$ should have the same effect as $Eu(III)$ on HS. Calculations were done with Visual Minteq⁵³ to evidence the impact of dissolved organic matter (DOM) on iron speciation. Since the concentration of Fe^{3+} in natural waters is controlled by ferrihydrite solubility, we calculate the proportion of Fe^{3+} bound to DOM when ferrihydrite being dissolved (Figur). $Fe(III)$ bound with DOM decreases with pH and increases with DOM concentration. We can see that for

relevant environmental conditions – pH values between 6 and 8, DOM concentrations of 10-20 mg/L – Fe(III) concentration bound to DOM is about 10 to 20 μM . This latter result confirms that effects of trivalent cations on NOM size observed in laboratory at 10 μM could happen in natural aquatic systems (mostly in bog waters and tropical rivers) since this value of concentration is found to be bound to DOM. These effects should be taking in account for in modeling of natural environments.

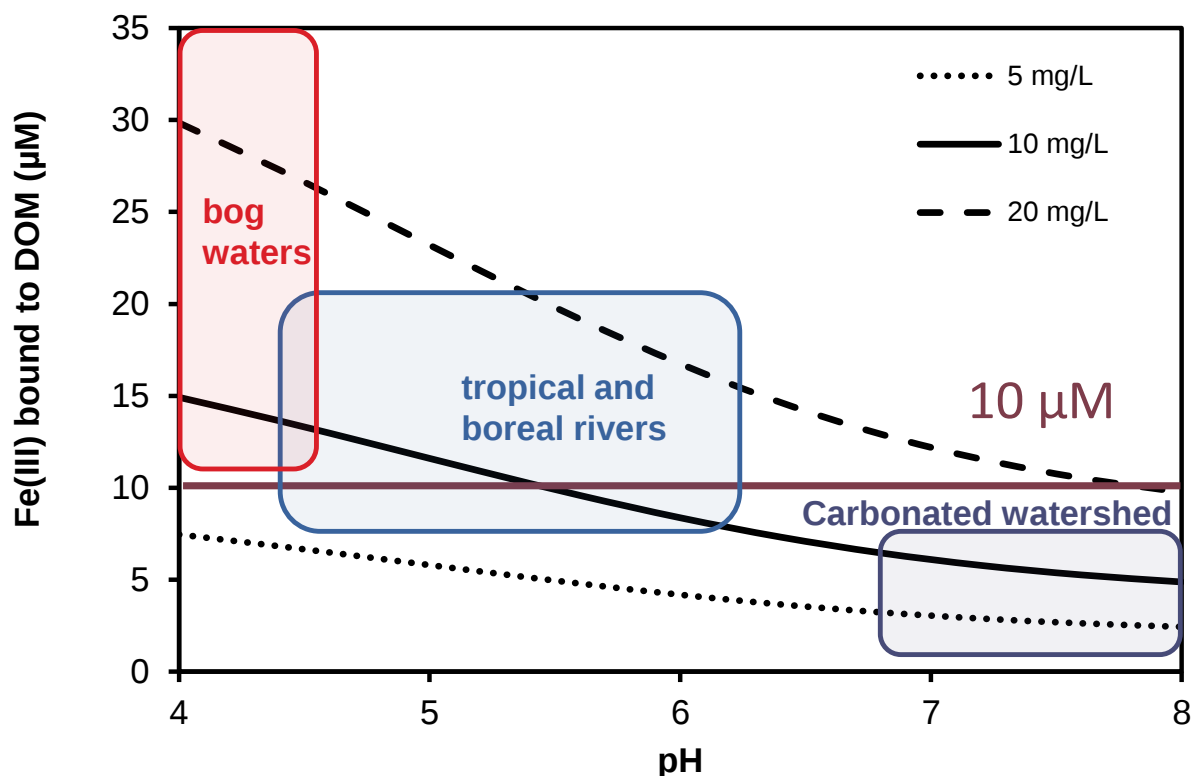


Figure 6. Fe(III) bound to DOM as function of pH for ferrihydrite dissolution in water containing dissolved organic matter (DOM) at 5 mg/L (dotted line), 10 mg/L (solid line) and 20 mg/L (dashed line) at $I = 0.1$ M. Calculations are done using Visual Minteq (ferrihydrite: $\log K_S = 3.2$). Blue, green and red areas correspond to pH and DOM values found respectively in bog waters, tropical rivers and anthropogenic rivers.

6. Conclusions

Sizes of SRFA and Eu(III)-SRFA complexes are on the nanometric scale and seem to depend on metal and SRFA concentrations. This is a quite important observation since a Donnan volume in the NICA-Donnan model is determined by a relationship depending on ionic strength and b , which is an empirical parameter determined from acid/base titrations. These titrations are done at quite high HS concentration (about 1 to 4 g/L).^{42,53} Since these concentrations are not relevant of environmental conditions – about 1 to 10 mg/L of HS in lakes and rivers – and since the size of HS appears to be depending on HS concentration, and to decrease in the presence of a metal, the particle radius should be introduced in the model as an adjustable parameter. However, we cannot explain the different spatial organization of Eu-SRFA complexes perceived with SRFA concentration¹³ by a variation in SRFA size. No important variations in R_H and NICA-Donnan parameters were seen for Eu(III)-SRFA complexes with a C_{Eu} of 1 μ M while the asymmetry ratio evolution in our previous study evidence the supramolecular associations of SRFA for these complexes. The supramolecular structures of SRFA perceived for Eu(III)-SRFA complexes with $C_{Eu(III)}$ of 1 and 10 μ M cannot be evidence directly by R_H variations, but a comprehensive study of other NICA-Donnan parameters – i.e. the Boltzmann factor χ and the Donnan potential ψ_D – brings new information on the structure of complexes. The possibility of an interfacial potential, as a double layer spreading outside the Donnan gel, should be investigated and implemented within the framework of NICA-Donnan.

7. References

1. McCarthy, J. F.; Czerwinski, K. R.; Sanford, W. E.; Jardine, P. M.; Marsh, J. D., Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *J. Contam. Hydrol.* **1998**, 30, (1-2), 49-77.
2. McCarthy, J. F.; Sanford, W. E.; Stafford, P. L., Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, (24), 3901-3906.
3. Bryan, N. D.; Abrahamsen, L.; Evans, N.; Warwick, P.; Buckau, G.; Weng, L. P.; van Riemsdijk, W. H., The effects of humic substances on the transport of radionuclides: recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms. *Appl. Geochem.* **2012**, 27, (2), 378-389.
4. Benedetti, M. F.; van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K., Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, (6), 1805-1813.
5. Tipping, E., Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochem.* **1998**, 4, (1), 3-47.
6. Kinniburgh, D. G.; van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K.; Borkovec, M.; Benedetti, M. F.; Avena, M. J., Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surf. A* **1999**, 151, (1-2), 147-166.
7. Hummel, W.; Glaus, M. A.; van Loon, L. R., Trace metal-humate interactions. II. The “conservative roof” model and its application. *Appl. Geochem.* **2000**, 15, (7), 975-1001.
8. Tipping, E.; Lofts, S.; Sonke, J. E., Humic ion-binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environ. Chem.* **2011**, 8, (3), 225-235.
9. von Wandruszka, R.; Ragle, C.; Engebretson, R., The role of selected cations in the formation of pseudomicelles in aqueous humic acid. *Talanta* **1997**, 44, 805-809.
10. Piccolo, A., The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Adv. Agron.* **2002**, 75, 57-134.
11. Sutton, R.; Sposito, G., Molecular structure in soil humic substances: the new view. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, (23), 9009-9015.
12. Kunhi Mouvenchery, Y.; Kučerík, J.; Diehl, D.; Schaumann, G. E., Cation-mediated cross-linking in natural organic matter: a review. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* **2012**, 11, (1), 41-54.

13. Kouhail, Y. Z.; Benedetti, M. F.; Reiller, P. E., Eu(III)-fulvic acid complexation: evidence of fulvic acid concentration dependent interactions by time-resolved luminescence spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, (7), 3706-3713.
14. Plaschke, M.; Rothe, J.; Schäfer, T.; Denecke, M. A.; Dardenne, K.; Pompe, S.; Heise, K. H., Combined AFM and STXM in situ study of the influence of Eu(III) on the agglomeration of humic acid. *Colloids Surf., A* **2002**, *197*, (1-3), 245-256.
15. Plaschke, M.; Rothe, J.; Denecke, M. A.; Fanghänel, T., Soft X-ray spectromicroscopy of humic acid europium(III) complexation by comparison to model substances. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2004**, *135*, (1), 53-62.
16. Naber, A.; Plaschke, M.; Rothe, J.; Hofmann, H.; Fanghänel, T., Scanning transmission X-ray and laser scanning luminescence microscopy of the carboxyl group and Eu(III) distribution in humic acid aggregates. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2006**, *153*, (3), 71-74.
17. d'Orlyé, F.; Reiller, P. E., Contribution of capillary electrophoresis to an integrated vision of humic substances size and charge characterizations. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *368*, (1), 231-240.
18. d'Orlyé, F.; Varenne, A.; Gareil, P., Determination of nanoparticle diffusion coefficients by Taylor dispersion analysis using a capillary electrophoresis instrument. *J. Chrom. A* **2008**, *1204*, (2), 226-232.
19. Taylor, G., Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. R. Soc. London Ser. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **1953**, *219*, (1137), 186-203.
20. Aris, R., On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc. R. Soc. London Ser. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **1956**, *235*, (1200), 67-77.
21. de Levie, R., *Advanced Excel for Scientific Data Analysis*. Oxford University Press, USA: 2004.
22. Keizer, M. G.; van Riemsdijk, W. H. *A computer program for the calculation of chemical speciation and transport in soil-water systems (ECOSAT 4.7)*; Wageningen Agricultural University: Wageningen, The Netherlands, 1994.
23. Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; Tipping, E., Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, (10), 2049-2059.
24. Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; van Riemsdijk, W. H.; Tipping, E., Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, (5), 958-971.
25. Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F. J.; Thoenen, T. *Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01*; NTB 02-06; NAGRA: Parkland, FL, USA, 2002.

26. Aiken, G. R.; Malcolm, R. L., Molecular weight of aquatic fulvic acids by vapor pressure osmometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, (8), 2177-2184.
27. Chin, Y.-P.; Aiken, G.; O'Loughlin, E., Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, (11), 1853-1858.
28. Peuravuori, J.; Pihlaja, K., Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *337*, (2), 133-149.
29. Peuravuori, J.; Bursáková, P.; Pihlaja, K., ESI-MS analyses of lake dissolved organic matter in light of supramolecular assembly. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, (5), 1559-1568.
30. Österberg, R.; Szajdak, L.; Mortensen, K., Temperature-dependent restructuring of fractal humic acids: a proton-dependent process. *Environ. Int.* **1994**, *20*, (1), 77-80.
31. Diallo, M. S.; Glinka, C. J.; Goddard III, W. A.; Johnson Jr, J. H., Characterization of nanoparticles and colloids in aquatic systems 1. Small angle neutron scattering investigations of Suwannee River fulvic acid aggregates in aqueous solutions. *J. Nanopart. Res.* **2005**, *7*, (4-5), 435-448.
32. Bouby, M.; Ngo Manh, T.; Geckeis, H.; Scherbaum, F. J.; Kim, J.-I., Characterization of aquatic colloids by a combination of LIBD and ICP-MS following the size fractionation. *Radiochim. Acta* **2002**, *90*, (9-11/2002), 727-732.
33. Bouby, M.; Geckeis, H.; Lützenkirchen, J.; Mihai, S.; Schäfer, T., Interaction of bentonite colloids with Cs, Eu, Th and U in presence of humic acid: a flow field-flow fractionation study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, (13), 3866-3880.
34. Hosse, M.; Wilkinson, K. J., Determination of electrophoretic mobilities and hydrodynamic radii of three humic substances as a function of pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, (21), 4301-4306.
35. Domingos, R. F.; Tufenkji, N.; Wilkinson, K. J., Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of a fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, (5), 1282-1286.
36. Baalousha, M.; Lead, J. R., Characterization of natural aquatic colloids (< 5 nm) by flow-field flow fractionation and atomic force microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, (4), 1111-1117.
37. Lead, J. R.; Wilkinson, K. J.; Starchev, K.; Canonica, S.; Buffle, J., Determination of Diffusion Coefficients of Humic Substances by Fluorescence Correlation Spectroscopy: Role of Solution Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, (7), 1365-1369.
38. Benedetti, M.; Ranville, J. F.; Ponthieu, M.; Pinheiro, J. P., Field-flow fractionation characterization and binding properties of particulate and colloidal organic matter from the Rio Amazon and Rio Negro. *Org. Geochem.* **2002**, *33*, (3), 269-279.

39. Plancque, G.; Amekraz, B.; Moulin, V.; Toulhoat, P.; Moulin, C., Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, (10), 827-835.
40. Moulin, V.; Reiller, P.; Amekraz, B.; Moulin, C., Direct characterization of iodine covalently bound to fulvic acids by electrospray mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, (24), 2488-2496.
41. Piccolo, A.; Spiteller, M., Electrospray ionization mass spectrometry of terrestrial humic substances and their size fractions. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, (6), 1047-1059.
42. Avena, M. J.; Koopal, L. K.; van Riemsdijk, W. H., Proton binding to humic acids: electrostatic and intrinsic interactions. *J. Colloid Interface Sci* **1999**, *217*, (1), 37-48.
43. De Wit, J. C. M.; Van Riemsdijk, W. H.; Nederlof, M. M.; Kinniburgh, D. G.; Koopal, L. K., Analysis of ion binding on humic substances and the determination of intrinsic affinity distributions. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *232*, 189-207.
44. Saito, T.; Nagasaki, S.; Tanaka, S.; Koopal, L. K., Electrostatic interaction models for ion binding to humic substances. *Colloids Surf., A* **2005**, *265*, (1-3), 104-113.
45. Saito, T.; Koopal, L. K.; Nagasaki, S.; Tanaka, S., Electrostatic potentials of humic acid: Fluorescence quenching measurements and comparison with model calculations. *Colloids Surf., A* **2009**, *347*, (1-3), 27-32.
46. Kawahigashi, M.; Sumida, H.; Yamamoto, K., Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight. *J. Colloid Interface Sci* **2005**, *284*, (2), 463-469.
47. Ghosh, K.; Schnitzer, M., Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.* **1980**, *129*, (5), 266-276.
48. Visser, S., Viscosimetric studies on molecular weight fractions of fulvic and humic acids of aquatic, terrestrial and microbial origin. *Plant Soil* **1985**, *87*, (2), 209-221.
49. Boyd, P. W.; Ellwood, M. J., The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nat. Geosci.* **2010**, *3*, (10), 675-682.
50. Raiswell, R.; Canfield, D. E., The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochem. Perspect.* **2012**, *1*, (1), 1-2.
51. Nuzzo, A.; Sánchez, A.; Fontaine, B.; Piccolo, A., Conformational changes of dissolved humic and fulvic superstructures with progressive iron complexation. *J. Geochem. Explor.* **2013**, *129*, 1-5.
52. Gustafsson, J. *Visual Minteq, a free equilibrium speciation model*; KTH, Department of Land and Water Resources Engineering: 2012.

53. Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; Dewit, J. C. M.; van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K., Analysis of proton binding by a peat humic-acid using a simple electrostatic model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, 59, (6), 1101-1112.

Chapter IV: Mixed europium(III)-CO₃-fulvic acid complex: spectroscopic evidence

Yasmine Z. Kouhail^{†,‡}, Marc F. Benedetti[†], Pascal E. Reiller[‡]

[†] Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot,
UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France.

[‡] Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA,
Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette, France.

Article en préparation pour soumission dans *Geochimica et cosmochimica acta*.

1. Résumé	134
2. Abstract.....	135
3. Introduction	136
4. Materials and methods.....	137
4.1. Reagents and Chemicals	137
4.2. Time-Resolved Luminescence Spectroscopy	137
4.3. NICA Donnan model.....	139
5. Results	140
5.1. Binary systems	140
5.1.1. <i>Eu-SRFA binary system.....</i>	<i>140</i>
5.1.2. <i>Eu-CO₃ binary system</i>	<i>143</i>
5.2. Eu-CO₃-SRFA ternary systems.....	147
5.2.1. <i>Eu-CO₃-SRFA ternary system with fixed C_{SRFA}.....</i>	<i>147</i>
5.2.2. <i>Eu-CO₃-SRFA ternary system with fixed [CO₃] = 1 mM.....</i>	<i>150</i>
5.2.3. <i>Eu-CO₃-SRFA ternary system with fixed [CO₃]_{total} = 10 mM.....</i>	<i>154</i>
6. Discussion.....	154
7. References	160

1. Résumé

Les substances humiques (SH) impactent le devenir des radionucléides dans l'environnement. La formation de complexes mixtes entre les lanthanides(III), les carbonates et les substances humiques reste encore un sujet de débats et des études complémentaires sont nécessaires. La spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle est utilisée dans cette étude pour mettre en évidence la présence de complexes ternaires Eu(III)-CO₃-SRFA dans des milieux représentatifs de conditions environnementales. En faisant varier la concentration totale de carbonates et la concentration en SRFA, il est possible de favoriser certains complexes d'euporium. Les spectres, les temps de décroissance de luminescence, les variations du ratio d'asymétrie pour des systèmes ternaires Eu-CO₃-SRFA, pour diverses concentrations en SRFA et en carbonates ont été comparés aux résultats des systèmes simples Eu(III)-SRFA et Eu(III)-CO₃. Les spectres de luminescence de l'Eu(III) présentent des modifications. Ces modifications, ainsi que les évolutions du ratio d'asymétrie, indiquent la présence de plusieurs espèces, en plus des complexes EuCO₃⁺ et Eu-SRFA, mais sont trop faibles pour être utilisées comme courbe de titrage spectrale. A partir des analyses de l'excitation indirecte du système Eu-CO₃-SRFA à 390 nm et à 532 nm, l'intensité relative de la transition ⁵D₀→⁷F₀ est utilisée pour construire une isotherme de complexation. Une simulation de la spéciation de ce système par le modèle NICA-Donnan montre que les proportions de Eu(III) complexé à SRFA ne sont pas en accord avec celles calculées par le modèle si on ne tient pas compte d'un complexe ternaire. La prise en compte d'un $\log_{10}\tilde{K}_1 = 5,55$ avec $n_1 = 1$ sur les sites carboxyliques pour un complexe ternaire permet de mieux décrire ce système.

2. Abstract

Humic substances impact the fate of radionuclides in the environment. The formation of mixed complexes between lanthanides(III), carbonates, and humic substances is still a matter of debate and further studies are needed. Time-resolved luminescence spectroscopy (TRLS) is used in our work to evidence the presence of Eu(III)-CO₃-SRFA ternary complexes in media representative of environmental conditions. Varying total carbonate and SRFA concentrations, it is possible to favour some europium complexes among others. Spectra, decay times, evolutions of the asymmetry ratio (area ratio of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ over the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition) for the Eu-CO₃-SRFA ternary systems at various SRFA and carbonate concentrations are compared to the results of Eu-SRFA and Eu-CO₃ binary systems. The Eu(III) luminescence spectra are showing modifications. These modifications and evolution of the asymmetry ratio indicate the presence of several species in addition to the EuCO_3^+ and Eu-SRFA complexes but are too small to be used as spectral titration curves. The analyses of the indirect excitation of the Eu-CO₃-SRFA system at 390 and 532 nm are used to build a complexation isotherm. A simulation of the speciation of this system using the NICA-Donnan model shows that the proportions of Eu complexed to SRFA are not in agreement with those calculated by the model if we do not account for a ternary complex. The consideration of a $\log_{10}\tilde{K}_1 = 5.55$ with $n_1 = 1$ on carboxylic sites for a ternary complex helps to better describe the system.

3. Introduction

Natural organic matter (NOM) plays an important role on geochemical cycles of trace metal elements. In natural waters and soils, NOM is mainly composed of humic substances (HS), which consists of humic (HA) and fulvic (FA) acids (Thurman, 1985). Among other elements, radionuclides involved in the nuclear cycle, e.g. lanthanides (Ln) and actinides (An) at their +III redox state, are known to be impacted by HS (Tang & Johannesson, 2003; Johannesson *et al.*, 2004; Pourret *et al.*, 2007a; Marang *et al.*, 2008; Marang *et al.*, 2009; Janot *et al.*, 2011, 2013; Kouhail *et al.*, 2016). Lanthanides(III), part of the rare earth family and widely used in the industry (Binnemans *et al.*, 2013), are good chemical analogues of actinides(III) due to their similar ionic radii over charge ratios. Therefore, the knowledge of their speciation in presence of HS is a key point for the global understanding of their aqueous geochemistry. In near neutral and mildly alkaline solutions, hydroxides and carbonates are the main inorganic ligands of lanthanides, and carbonate complexes are known to be predominant (Cantrell & Byrne, 1987; Goldstein & Jacobsen, 1988; Smedley, 1991; Tang & Johannesson, 2003, 2010). Competition reactions between these inorganic ligands and organic matter for lanthanides complexation are not always well known. Simulation and modelling calculation done previously (Tang & Johannesson, 2003) report that organic complexes are predominant over a wide range of pH.

HS interactions with metals as function of pH and complexing anions concentration could lead to the formation of ternary complexes (Dierckx *et al.*, 1994; Glaus *et al.*, 1995; Panak *et al.*, 1996; Morgenstern *et al.*, 2000; Tipping *et al.*, 2002; Weber *et al.*, 2006a). Panak *et al.* (1996) and Morgenstern *et al.* (2000) highlighted the formation of ternary complexes of Am(III) and Cm(III) from spectroscopic data and proposed interaction constants for An(III)(OH)HA, An(III)(OH)₂HA (Panak *et al.*, 1996; Morgenstern *et al.*, 2000), and Cm(CO₃)HA (Panak *et al.*, 1996); the latter has being applied to the case of Eu(III) by direct analogy (Tan *et al.*, 2008). Because of the strong analogy between Am/Cm(III) and Eu(III), same type of complexes are expected for Eu(III). Pourret *et al.* (2007a, 2007b) showed that rare earth elements are predominantly complexed with HS up to pH *approx.* 7.5, and stated that there is no Ln(CO₃)_nHA mixed complexes as proposed otherwise (Dierckx *et al.*, 1994; Glaus *et al.*, 1995) starting from Ln(CO₃)₂⁻ species. It is worthy to notice that the authors did not compare their results with the ones from Panak *et al.* (1996).

However, analysis of the raw data from Pourret *et al.* (2007b) moderates the conclusions on the formation of these mixed complexes (Reiller, 2015). The formation of mixed complexes between Ln(III), inorganic anions, and humic substances is thus still not completely settled. If the formation of Eu(III)-OH-FA complexes is not needed in the framework of NICA-Donnan modelling (Janot *et al.*, 2013; Kouhail *et al.*, 2016), the competition, or mixed complex formation, with CO₃²⁻ still remains under controversy.

In order to provide further information on this topic, the system Eu(III)-CO₃-SRFA at pH 7 is studied using time-resolved luminescence spectroscopy (TRLS), with Suwannee River fulvic acid (SRFA) as a proxy of NOM reactivity, and Eu(III) as a representative of lanthanides(III) and actinides (III). Starting from our former characterization of the Eu-SRFA system at varying pH (Kouhail *et al.*, 2016), the evolution of both the Eu(III) fluorescence spectra and decay times at varying CO₃²⁻ and SRFA concentrations are obtained and analysed. From these experiments, calculations are done using the NICA-Donnan model to discuss on complexation constants that should be incorporated in speciation models.

4. Materials and methods

4.1. Reagents and Chemicals

Stock solutions and reagents are the same as those used in our previous study (Kouhail *et al.*, 2016). Europium(III) stock solution (10⁻⁴ mol/L) is obtained from the dissolution of Eu₂O₃ (Johnson Matthey, 99.99%) in HClO₄. All solutions are prepared using milli-Q water from a Direct Q3 Millipore. Suwannee river fulvic acid (2S101F) is purchased from the International Humic Substances Society and used as received. Carbonate solutions are prepared using Na₂CO₃ (Fluka, 99.5 %). The ionic strength is fixed with NaClO₄ (Sigma Aldrich, >98%) at 0.1 M. The pH values are fixed at 7 by the addition of small amounts of freshly prepared 0.1 M NaOH and/or HClO₄. Measurements are done using a pH meter Seven Easy (Mettler Toledo) with a combined glass electrode Inlab micro, filled with NaClO₄ 3M to avoid KClO₄ precipitation in the frit of the electrode with the original KCl filling and calibration is done using commercial buffer solutions (pH 4.01, 7.01, and 10.00).

4.2. Time-Resolved Luminescence Spectroscopy

The experimental set-up and luminescence decay times fitting have already been described elsewhere (Brevet *et al.*, 2009; Reiller & Brevet, 2010; Janot *et al.*, 2011, 2013; Kouhail *et*

al., 2016). The 600 lines.mm⁻¹ grating of the Acton spectrometer (slit 1 mm) is used. The luminescence signal is collected during a gate width (W) of 300 μ s, at a gate delay (D) of 10 μ s after the excitation by the laser flash. To increase the signal to noise ratio, 2,000 to 5,000 accumulations are performed for each spectrum, the background noise is subtracted, and the luminescence is divided by the average of 100 laser shots energy, and by the number of acquisitions (accumulations).

Because of the weak energy received by the system during the experiments, photochemical reactions of humic substances (Monsallier *et al.*, 2001) can be excluded. The excitation wavelength is set using an optical parametric oscillator. Several excitation wavelengths (λ_{exc}) were used either to excite selectively Eu(III) through the $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ transition ($\lambda_{\text{exc}} = 393.7$ nm), to take advantage of the antenna effect from the fulvic acid chromophores ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm), or to minimize the excitation of the fulvic complex ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm). The energy is typically less than 1 mJ for all excitation wavelengths. We typically focus our attention on three transitions: the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition ($\lambda_{\text{max}} \approx 578.8$ nm), forbidden by the selection rules but apparent when Eu(III) chemical environment loses its centro-symmetry; the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition ($\lambda_{\text{max}} \approx 591.1$ nm), a magnetic dipole transition; and the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ electric dipole transition ($\lambda_{\text{max}} \approx 615.1$ nm), which is very sensitive to europium speciation (Jørgensen & Judd, 1964), and known as a hypersensitive transition. The luminescence decay parameters are obtained from the peak area of either the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ or the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition at varying delay (D) values with the same gate width (W). The obtained decay is described by a first order kinetics, and for a purely integrative system like a CCD camera, the luminescence signal of a species i is given by equation (18):

$$F_i = \sum_{i=1}^n \int_D^{D+W} F_i^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) dt = \sum_{i=1}^n F_i^0 \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{W}{\tau_i}\right)\right) \quad (18)$$

where F_i^0 and τ_i are the initial luminescence intensity and decay time of the species i , respectively. They were obtained by a non-linear fitting of the experimental results (F_i), at varying D values—typically 15 μ s steps—to equation (1).

The area of the transitions, and according uncertainties, are calculated using the trapezoid method.

4.3. NICA Donnan model

The NICA-Donnan model merges the Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA) model with a continuous distribution of sites, and a Donnan potential description to account for electrostatic interactions within the structure of HS. The model extensively described and discussed elsewhere (Benedetti *et al.*, 1996; Kinniburgh *et al.*, 1999), accounts for sites heterogeneity, non-ideality of the metal-HS complexation, and competition between metals.

Calculation — simulation and modelling — of Eu-SRFA interactions was performed using ECOSAT software (Keizer & van Riemsdijk, 1994), which includes speciation with inorganic ligands and humic substances through the NICA-Donnan model; generic data for HA and FA interaction with protons (Milne *et al.*, 2001), and several metals of interest, including Ln(III) (Milne *et al.*, 2003) were proposed. The inorganic side reactions and solubility of Eu(III) with OH⁻ and CO₃²⁻ (Table 1) are implemented in the ECOSAT database (Hummel *et al.*, 2002). Site densities of the two distributions of sites of SRFA, parameters representing the intrinsic heterogeneity, generic proton parameters for low-affinity type of sites and high-affinity type of sites (Milne *et al.*, 2001) and europium parameters (Kouhail *et al.*, 2016) are recalled in Table 2.

Table 1. Thermodynamic constants for Eu(III) used in this work (Hummel *et al.*, 2002).

Equilibrium	log ₁₀ β
$\text{Eu}^{3+} + \text{OH}^- = \text{EuOH}^{2+}$	6.36^a
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Eu}(\text{OH})_2^+$	12.9^a
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})$	18.3^a
$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{EuCO}_3^+$	8.1
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$	12.1
Solubility	log₁₀K_s^o
$\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am}) = \text{Eu}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-24.4
$\text{EuOHCO}_3(\text{cr}) = \text{Eu}^{3+} + \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$	-21.7

^a original constants are given relative to H₂O; as constants used in ECOSAT are better given relative to OH⁻, thermodynamic constants are calculated using K_w, and the number of significant digits from the original constants relative to H₂O.

Table 2. NICA-Donnan parameters for proton and Eu(III) binding to a fulvic acid.

	$Q_{max,1}$ (mol.kg _{FA} ⁻¹)	$n_{M,1}$	$\log_{10}\tilde{K}_{M,1}$	p_1	$Q_{max,2}$ (mol.kg _{FA} ⁻¹)	$n_{M,2}$	$\log_{10}\tilde{K}_{M,2}$	p_2	b	Ref.
H⁺	5.88	0.66	2.34	0.59	1.86	0.76	8.60	0.70	0.57	(Milne <i>et al.</i> , 2001)
Eu³⁺		0.53	-1.11			0.40	6.92			(Kouhail <i>et al.</i> , 2016)

5. Results

Varying total carbonate concentrations, [CO₃]_{total}, and SRFA concentrations, C_{SRFA}, it is possible to favour some europium complexes among others. Results for Eu(III)-SRFA from Kouhail *et al.* (2016) are recalled, then Eu(III)-CO₃ binary systems are presented. Afterwards, comparisons are done with Eu-CO₃-SRFA ternary systems, for various C_{SRFA} and [CO₃]_{total}. Spectra, decay times, variations of the relative intensity of the area ⁵D₀→⁷F₂ to the area ⁵D₀→⁷F₁ transition—referred thereafter as the asymmetry ratio ⁷F₂/⁷F₁, and NICA-Donnan calculations of the different europium complexes are presented below, where spectral and temporal interpretations will be attempted. For the sake of comparison, the luminescence spectra are normalized to the peak area of the ⁵D₀→⁷F₁ transition. Eu(III) luminescence decay times are measured with an initial delay $D = 10 \mu\text{s}$, a gate step of $15 \mu\text{s}$, and a gate width W of $300 \mu\text{s}$ for C_{Eu(III)} = $10 \mu\text{M}$, pH 7, $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$.

5.1. Binary systems

5.1.1. Eu-SRFA binary system

Eu(III) complexation with SRFA has been investigated in Kouhail *et al.* (2016) at different Eu(III) concentrations, pH and ionic strength values. As a reminder, complexation of Eu(III) in this system was evidenced by the increase of both the forbidden ⁵D₀→⁷F₀ and the hypersensitive ⁵D₀→⁷F₂ transitions (Figure 1a from Kouhail *et al.* (2016)). The ⁵D₀→⁷F₂ transition relative intensity is increasing with complexation (Jørgensen & Judd, 1964) and shows a narrowing with complexation and a shift toward shorter wavelengths. Eu(III) is showing a mono-exponential decay up to $10 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ (Figure 1b) while for higher C_{SRFA}, bi-exponential decays are obtained with a first decay τ_1 faster than free Eu³⁺, which do not seem

to vary strongly with C_{SRFA} as observed otherwise (Janot *et al.*, 2011, 2013). The second decay, τ_2 , is slower than free Eu^{3+} , and is ranging from 132 to 285 μs . The asymmetry ratio ${}^7\text{F}_2/{}^7\text{F}_1$ with C_{SRFA} , provides information on Eu(III) chemical environment (Figure 1c). Two different Eu(III) luminescence behaviours were evidenced on the asymmetry ratio ${}^7\text{F}_2/{}^7\text{F}_1$ vs. C_{SRFA} (Figure 1c). For $C_{\text{SRFA}} < 20 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$, the typical luminescence evolution of Eu(III) complexed by organic compounds is observed (Plancque *et al.*, 2005; Janot *et al.*, 2013; Barkleit *et al.*, 2014; Moreau *et al.*, 2015). For higher C_{SRFA} , a different spatial organization of complexed europium within the SRFA structure is evidenced and more details are given in Kouhail *et al.* (2016).

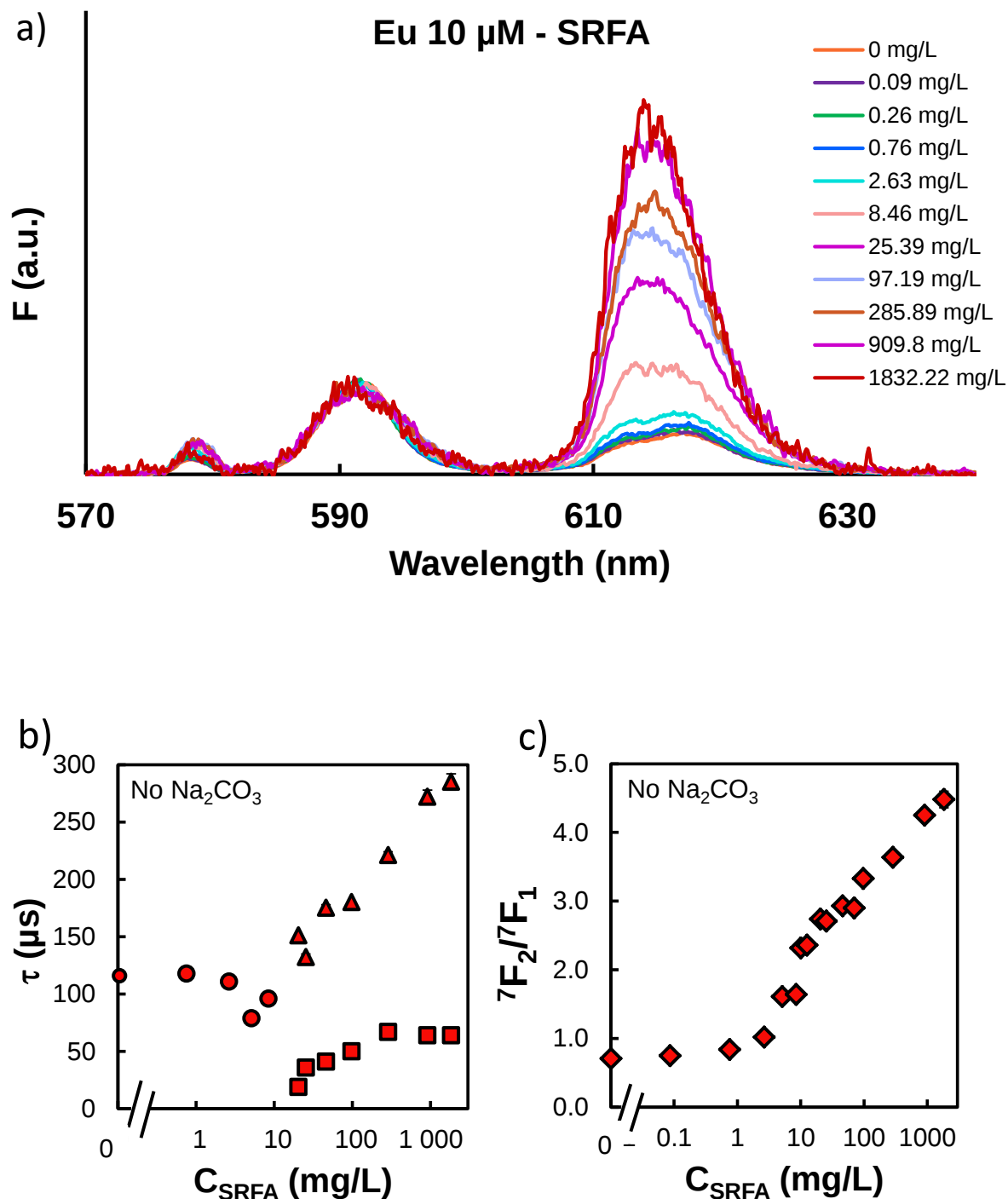


Figure 1. Spectroscopic data of Eu(III)-SRFA binary system from Kouhail *et al.* (2016). a) Luminescence spectra normalized to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition. b) Luminescence decay times, with circles symbols for mono exponential decay times, diamonds and squares for bi-exponential decay times. c) Evolution of $^7F_2/^7F_1$ area ratio. For $C_{Eu(III)} = 10 \mu\text{M}$, $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$, pH 7, $\lambda_{exc} = 393.7 \text{ nm}$, $D = 10 \mu\text{s}$, $W = 300 \mu\text{s}$, $600 \text{ lines.mm}^{-1}$ grating.

5.1.2. Eu-CO₃ binary system

The Eu-CO₃ binary system is first studied for the further characterization of Eu-CO₃-SRFA ternary systems. From spectra with various carbonate concentrations (Figure 2a) and from NICA-Donnan calculations (Figure 4b), it is possible to identify the influence of the different inorganic complexes. When adding [CO₃]_{total} = 5.8 µM, both ⁵D₀→⁷F₀ and ⁵D₀→⁷F₂ transition intensities are decreasing due to the presence of carbonates – less than 1% of EuCO₃⁺ is predicted. For a [CO₃]_{total} of 0.1 mM, the intensity of the ⁵D₀→⁷F₀ is similar to the one of Eu(III) without CO₃, whereas the ⁵D₀→⁷F₂ transition relative intensity strongly increases due to the fact that it is an hypersensitive transition which is very sensitive to europium speciation.

For higher [CO₃]_{total}, EuOHCO₃ phases becomes oversaturated and may precipitate (Hummel *et al.*, 2002). All our experiments are done when the solutions are oversaturated, i.e. up to two days after sample preparation. After that timeframe, TRLS signals begin to vary and solutions are changed if necessary. For a [CO₃]_{total} of 1 mM, the relative intensity of the ⁵D₀→⁷F₀ increases compared to the one of Eu(III)-CO₃ at 0.1 mM of CO₃, and the ⁵D₀→⁷F₂ transition intensity decreases. For higher [CO₃]_{total}, the ⁵D₀→⁷F₀ remains constant while the ⁵D₀→⁷F₂ increases. For [CO₃]_{total} = 4.7 mM and 10.4 mM, 90 % of Eu is supposed to be under the form of EuCO₃⁺ complexes (Figure 4b). The differences observed on the ⁵D₀→⁷F₂ are likely due to the increase of Eu(CO₃)₂⁻ complex in solution – Eu(CO₃)₂⁻ complexes represented around 3 % of Eu(III) at 4.7 mM and 6 % at 10.4 mM. The appearance of sub-structures reveals a change in the symmetry around Eu³⁺. The ⁵D₀→⁷F₁ transition is showing a slight broadening with [CO₃]_{total}. The hypersensitive transition splits into two main contributions centered approximately on 612 and 618 nm (Figure 3), the latter being slightly more intense as observed previously (Vercouter, 2005). These observations on spectra are typical to the presence of EuCO₃⁺ complexes in solution (Moulin *et al.*, 1999; Vercouter, 2005).

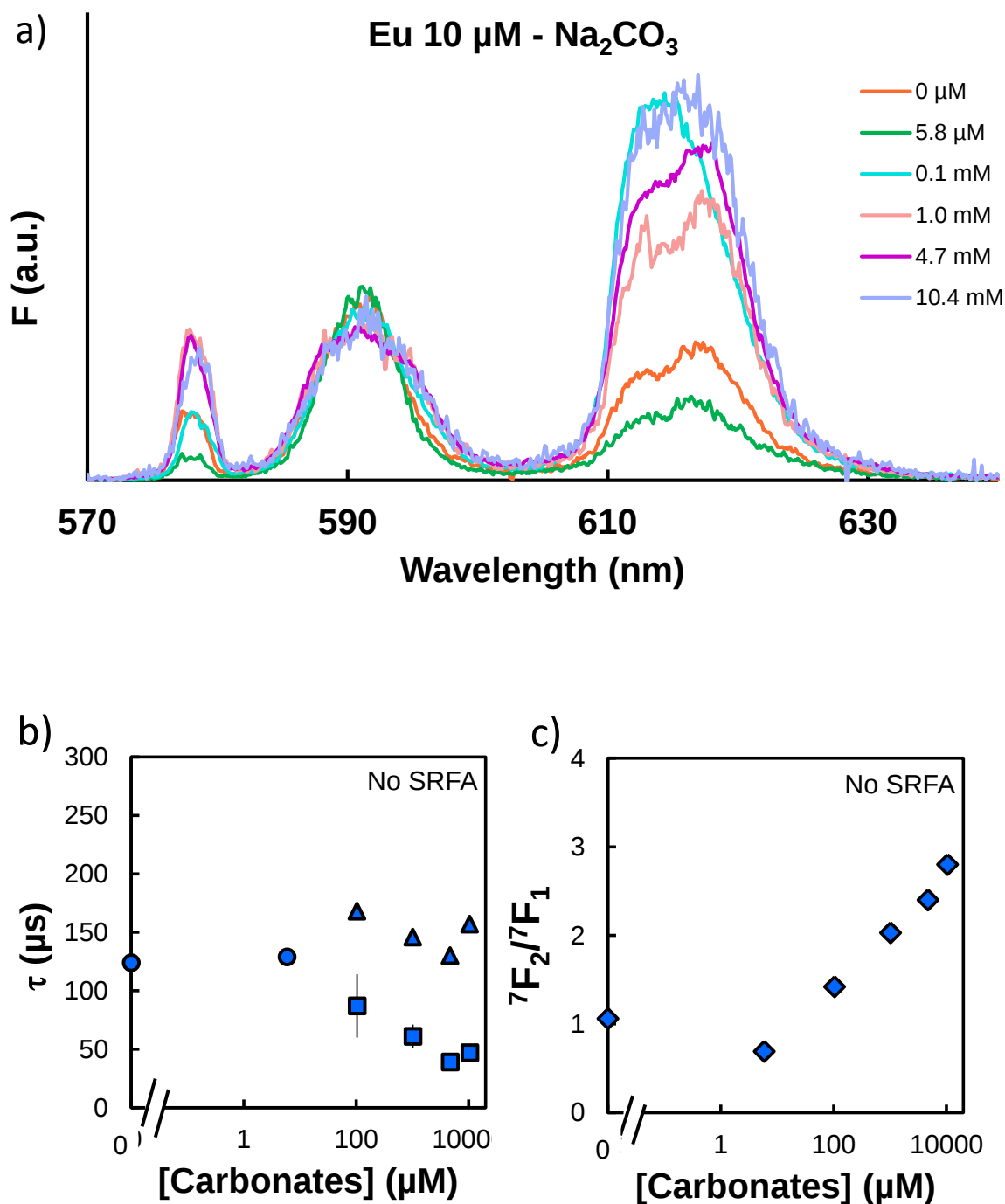


Figure 2. Spectroscopic data of Eu(III)-CO₃ binary system. a) Luminescence spectra normalized to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition. b) Luminescence decay times, with circles symbols for mono exponential decay times, diamonds and squares for bi-exponential decay times. c) Evolution of $^7F_2/^7F_1$ area ratio. For $C_{Eu(III)} = 10 \mu\text{M}$, $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$, pH 7, $\lambda_{exc} = 393.7 \text{ nm}$, $D = 10 \mu\text{s}$, $W = 300 \mu\text{s}$, $600 \text{ lines.mm}^{-1}$ grating.

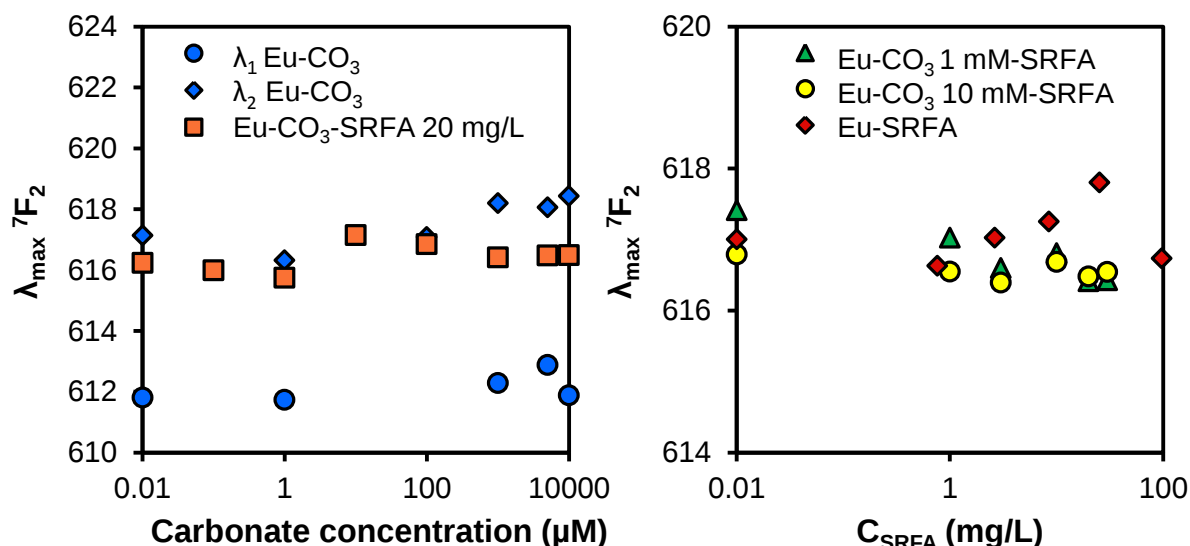


Figure 3. Wavelength of the $^5D_0/7F_2$ transition maxima estimated from a fit to a sum of Lorentz-Gaussian function vs. pH in the different systems studied. Blue circles and diamonds represent the $\lambda_{\max}$ of the two contributions of the $^5D_0/7F_2$ transition, orange squares are the $\lambda_{\max}$ for the ternary system with fixed C_{SRFA} at 20mg/L. Red diamonds are for the Eu-SRFA binary system, green triangles and yellow circles are for the ternary system with fixed $[\text{CO}_3]$ at 1 mM and 10 mM respectively. For $C_{\text{Eu(III)}} = 10 \mu\text{M}$, $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$, pH 7, $\lambda_{\text{exc}} = 393.7 \text{ nm}$, $D = 10 \mu\text{s}$, $W = 300 \mu\text{s}$, $600 \text{ lines.mm}^{-1}$ grating.

Decay times of Eu-CO₃ binary system (Figure 2b) are showing two different features. Eu(III) is showing a mono-exponential decay up to $[\text{CO}_3]_{\text{total}} = 10 \mu\text{M}$. The τ values are slightly higher than the free Eu³⁺ one, τ approx. 130 μs . For higher $[\text{CO}_3]_{\text{total}}$, bi-exponential decays are obtained. The first decay τ_1 is faster than free Eu³⁺ the second decay, τ_2 , is slower than free Eu³⁺, and is ranging from 130 to 168 μs —7.6 to 5.7 remaining H₂O molecules using Kimura & Choppin (1994). Bi-exponential decay time evolutions were not reported on previous spectroscopic studies of Eu(III)-CO₃ systems (Moulin *et al.*, 1999; Vercouter, 2005). The asymmetry ratio $^7F_2/^7F_1$ of Eu-CO₃ binary system (Figure 2c) is increasing with $[\text{CO}_3]_{\text{total}}$. As no plateau is reached, it cannot be used as a spectral titration curve (Dobbs *et al.*, 1989). With the increase of $[\text{CO}_3]_{\text{total}}$ the asymmetry ratio will keep on increasing as observed by Vercouter (2005). One can notice that the asymmetry ratio values for Eu-SRFA and Eu-CO₃ binary systems, when Eu(III) is fully bound to SRFA (Figure 4a) or fully bound to CO₃²⁻ (Figure 4b), are very close – $^7F_2/^7F_1$ approx. 3 for C_{SRFA} around 20 mg_{SRFA}/L (Figure 1c) and for a carbonate concentration of 10 mM (Figure 2c).

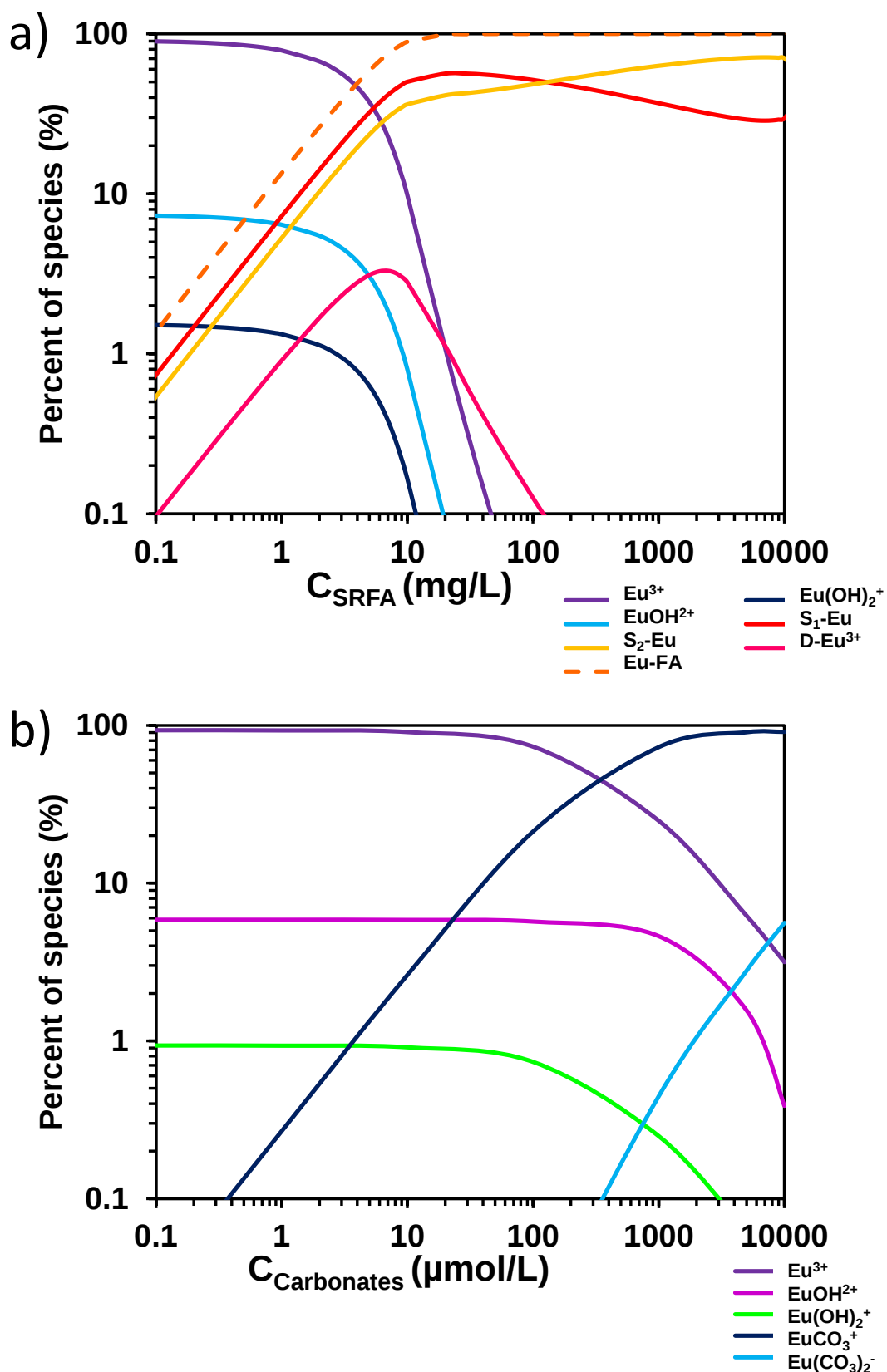


Figure 4. Speciation of Eu(III) in Eu-SRFA binary system depending on C_{SRFA} (a), and speciation of Eu(III) in solution in Eu-CO₃ binary system depending on $[CO_3]_{total}$ (b); $C_{Eu(III)} = 10 \mu M$, pH 7, and $I = 0.1 M NaClO_4$. Thermodynamic constants are from Table 1 and NICA Donnan parameters are from Table 2.

5.2. *Eu-CO₃-SRFA ternary systems*

As noted earlier, the precipitation of solid phases—hopefully EuOHCO₃(cr)— is monitored through the decrease of TRLS signal. For lower [CO₃]_{total}, the experiment should be done in less than two days, but for higher [CO₃]_{total}, no change in the TRLS signal is noted. Nevertheless, no solutions older than two days are reported in the following.

5.2.1. *Eu-CO₃-SRFA ternary system with fixed C_{SRFA}*

Experiments are done for a ternary system Eu-CO₃-SRFA with a fixed C_{FA} at 20 mg_{SRFA}/L. The SRFA concentration was chosen because in the binary system, Eu(III) is supposed to be fully bound to SRFA at pH 7 (Figure 4a). The aim of this experiment is to appreciate the influence of increasing [CO₃]_{total} on Eu-SRFA complexes. Spectra for the ternary system Eu-CO₃-SRFA with a fixed C_{SRFA} = 20 mg_{SRFA}/L (Figure 5a) are showing an increase in the ⁵D₀→⁷F₂ transition at [CO₃]_{total} = 0.1 μM. No further evolutions are seen until [CO₃]_{total} = 10 μM. This is in line with the Eu(III) speciation (Figure 6), since Eu(III) is calculated to be only bound to SRFA for these [CO₃]_{total}. For [CO₃]_{total} = 0.1 mM, the ⁵D₀→⁷F₂ transition decreases and has a different shape than the one of the binary system Eu-SRFA. For [CO₃]_{total} = 1, 5 and 10 mM, the ⁵D₀→⁷F₂ transition is constant and the shape is similar to the one of the binary system Eu-SRFA. The ⁵D₀→⁷F₀ transition increases when increasing from [CO₃]_{total} = 0.1 to 1 mM, and is constant for higher [CO₃]_{total}.

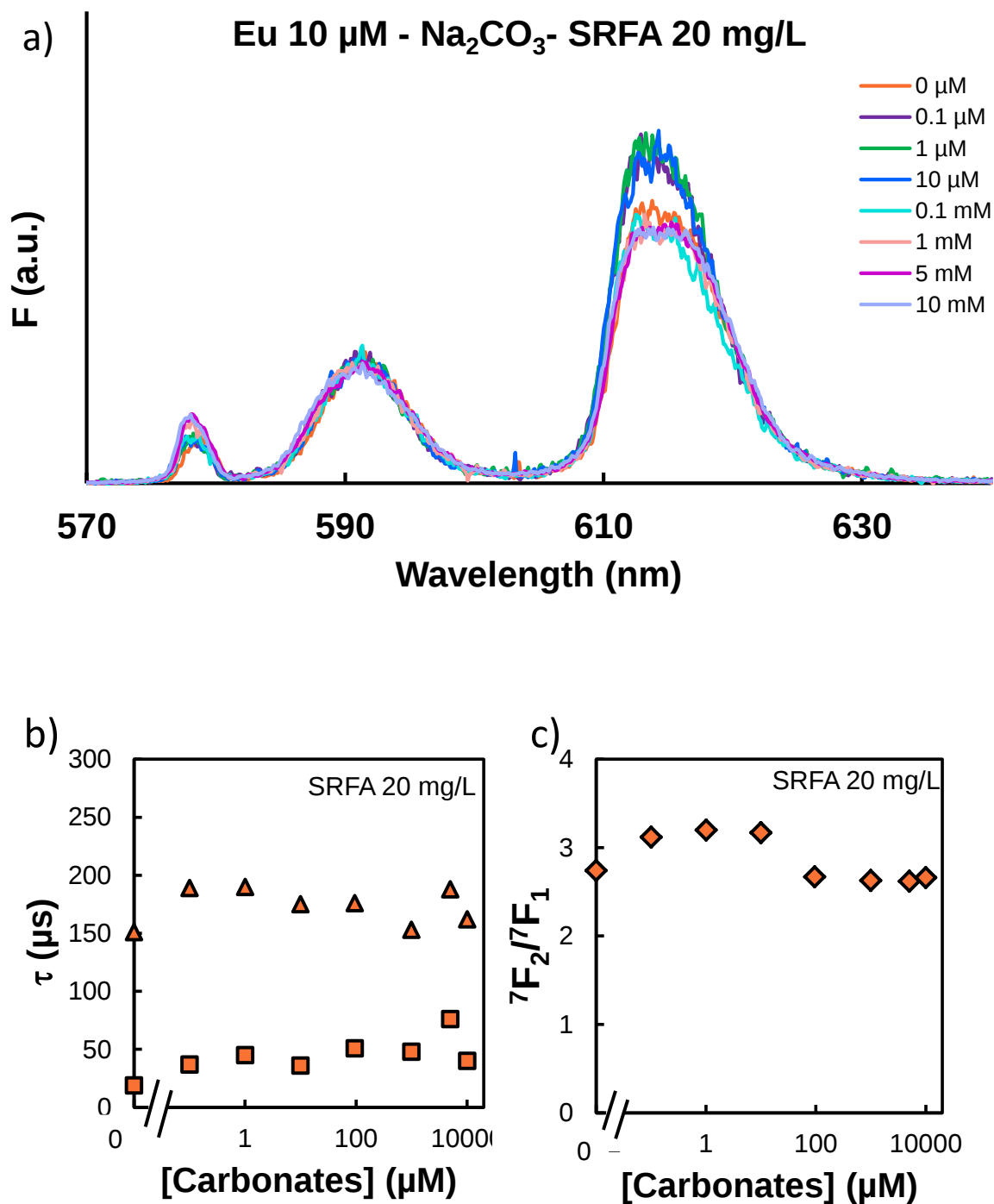


Figure 5. Spectroscopic data of Eu(III)-CO₃-SRFA ternary system with fixed C_{SRFA} at 20 mg_{SRFA}/L. a) Luminescence spectra normalized to the ⁵D₀ → ⁷F₁ transition. b) Luminescence decay times, with circles symbols for mono exponential decay times, diamonds and squares for bi-exponential decay times. c) Evolution of ⁷F₂/⁷F₁ area ratio. For C_{Eu(III)} = 10 μM, I = 0.1 M NaClO₄, pH 7, λ_{exc} = 393.7 nm, D = 10 μs, W = 300 μs, 600 lines.mm⁻¹ grating.

Biexponential decays are seen for all carbonates concentrations (Figure 5b) – with a τ_1 faster than free Eu³⁺, and a second decay, τ_2 , longer than free Eu³⁺ which is ranging from 151 to 190 μ s— 6.5 to 5.0 remaining H₂O molecules from Kimura & Choppin (1994). These decays do not seem to vary strongly with [CO₃]_{total}.

The asymmetry ratio evolution is increasing when adding [CO₃]_{total} = 0.1 μ M, and decreasing at 100 μ M, while being constant for intermediate values (Figure 5c). These evolutions are significant but are too small to be quantified and used as spectral titration curves—for instance using the methods of Dobbs *et al.* (1989).

From NICA Donnan calculations on this system (Figure 6), we can see that evolutions seen on spectra and on asymmetry ratios are due to the presence of inorganic complexes – EuCO₃⁺ when [CO₃]_{total} approx. 10 μ M and Eu(CO₃)₂⁻ when [CO₃]_{total} approx. 0.1 mM.

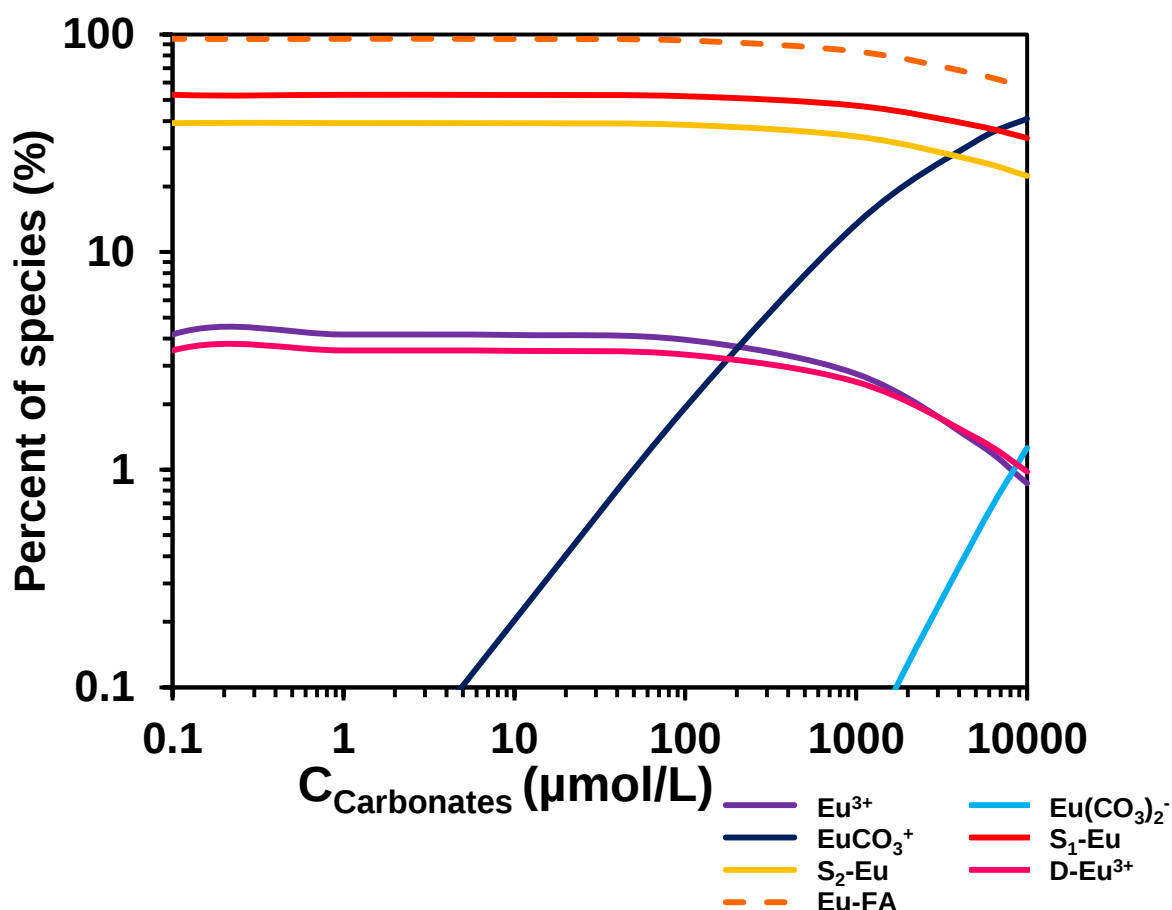


Figure 6. Speciation of Eu(III) in Eu-CO₃-FA ternary system with fixed C_{SRFA} at 20mg_{SRFA}/L at varying [CO₃]_{total}; C_{Eu(III)} = 10 μ M, pH 7 and I = 0.1 M NaClO₄; Thermodynamic constants are from Table 1 and NICA Donnan parameters are from Table 2.

5.2.2. *Eu-CO₃-SRFA ternary system with fixed [CO₃] = 1 mM*

The aim of this experiment is to appreciate the influence of increasing C_{SRFA} on Eu-CO₃ complexes. The $[\text{CO}_3]_{\text{total}}$ was chosen because in the binary system, EuCO_3^+ is the major complex in solution at pH 7 (Figure 4b). Several evolutions are seen on Eu-CO₃-FA spectra when varying C_{SRFA} (Figure 7a). The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions show a narrowing with C_{SRFA} . The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition is decreasing with C_{SRFA} until 10 $\text{mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$, then increase at 20 $\text{mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$, and decrease again at higher C_{SRFA} . The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition is showing the exact opposite feature, i.e. increasing with C_{SRFA} until 10 $\text{mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$, then decrease at 20 $\text{mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$, and increase again at higher C_{SRFA} . From these observations, one can suppose that Eu(III) is successively under 4 different states: (i) EuCO_3^+ complex, (ii) and (iii) two intermediate states where Eu is either involve in CO₃ and in SRFA complexes, or involved in a ternary complex with CO₃ and SRFA, and (iv) a final state where C_{SRFA} is so important that just Eu-SRFA complexes could exist in solutions. These observations on spectra strongly suggest the presence of Eu-CO₃-SRFA ternary complexes.

Eu(III) is showing biexponential decays for most cases but it is not possible to fit biexponential decays for $C_{\text{SRFA}} = 1$ and 10 $\text{mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$, perhaps because τ_1 is too small (Figure 7b). We can notice that τ_2 seems to increase up to 238 μs with C_{SRFA} —3.9 remaining H₂O molecules according to Kimura & Choppin (1994)— except for $C_{\text{SRFA}} = 20 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$.

The asymmetry ratios presented in Figure 7c are showing an increase with C_{SRFA} except for $C_{\text{SRFA}} = 20 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$. From NICA-Donnan calculations (Figure 8a), we can see that between 10 and 30 $\text{mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$, only the decrease of inorganic complexes and the increase of SRFA complexes is predicted. This prediction is not enough to explain the evolutions on Eu-CO₃-FA spectra when varying C_{SRFA} (Figure 7a). It is clear that Eu-CO₃-FA ternary complexes are needed to explain these evolutions on spectra and decay times.

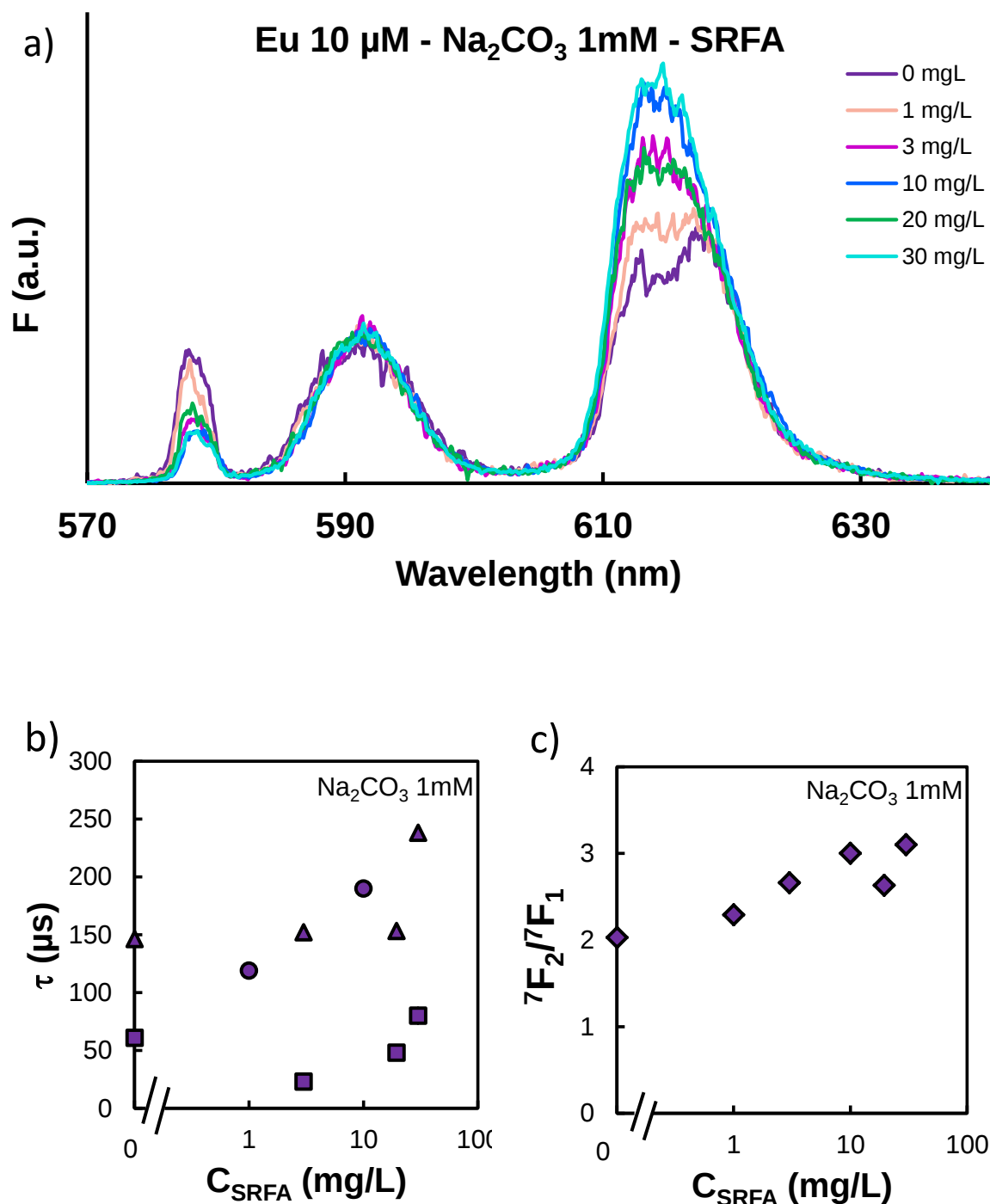


Figure 7. Spectroscopic data of Eu(III)-CO₃-SRFA ternary system with fixed [CO₃]_{total} at 1 mM. a) Luminescence spectra normalized to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition. b) Luminescence decay times, with circles symbols for mono exponential decay times, diamonds and squares for bi-exponential decay times. c) Evolution of ${}^7F_2/{}^7F_1$ area ratio. For $C_{Eu(III)} = 10 \mu$ M, $I = 0.1$ M NaClO₄, pH 7, $\lambda_{exc} = 393.7$ nm, $D = 10 \mu$ s, $W = 300 \mu$ s, 600 lines.mm⁻¹ grating.

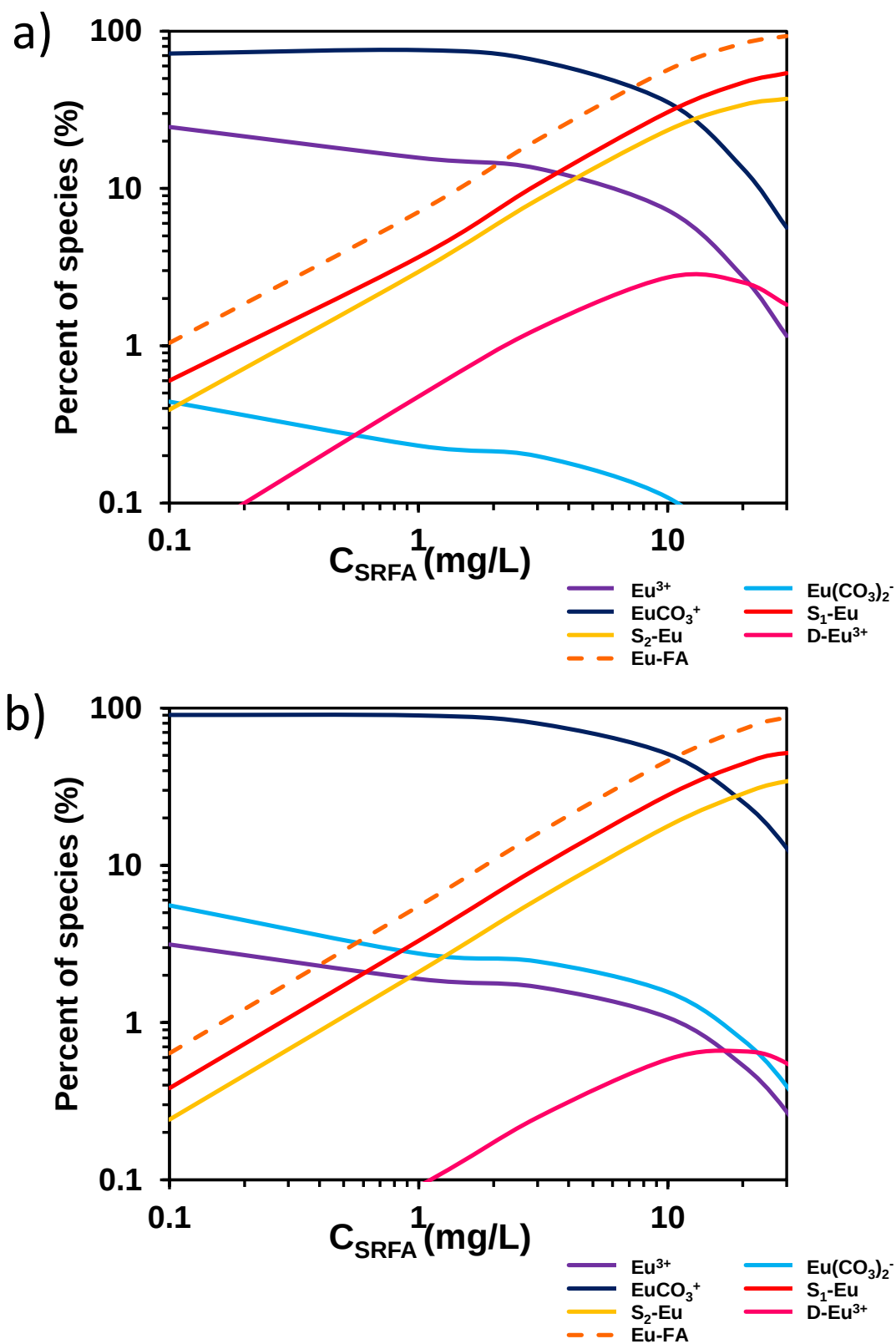


Figure 8. Speciation of Eu(III)-CO₃-FA ternary system at varying C_{SRFA} , $[CO_3]_{total} = 1$ mM (a), and $[CO_3]_{total} = 10$ mM (b); $C_{Eu(III)} = 10$ μ M, pH 7, and $I = 0.1$ M NaClO₄; Thermodynamic constants are from Table 1 and NICA Donnan parameters are from Table 2.

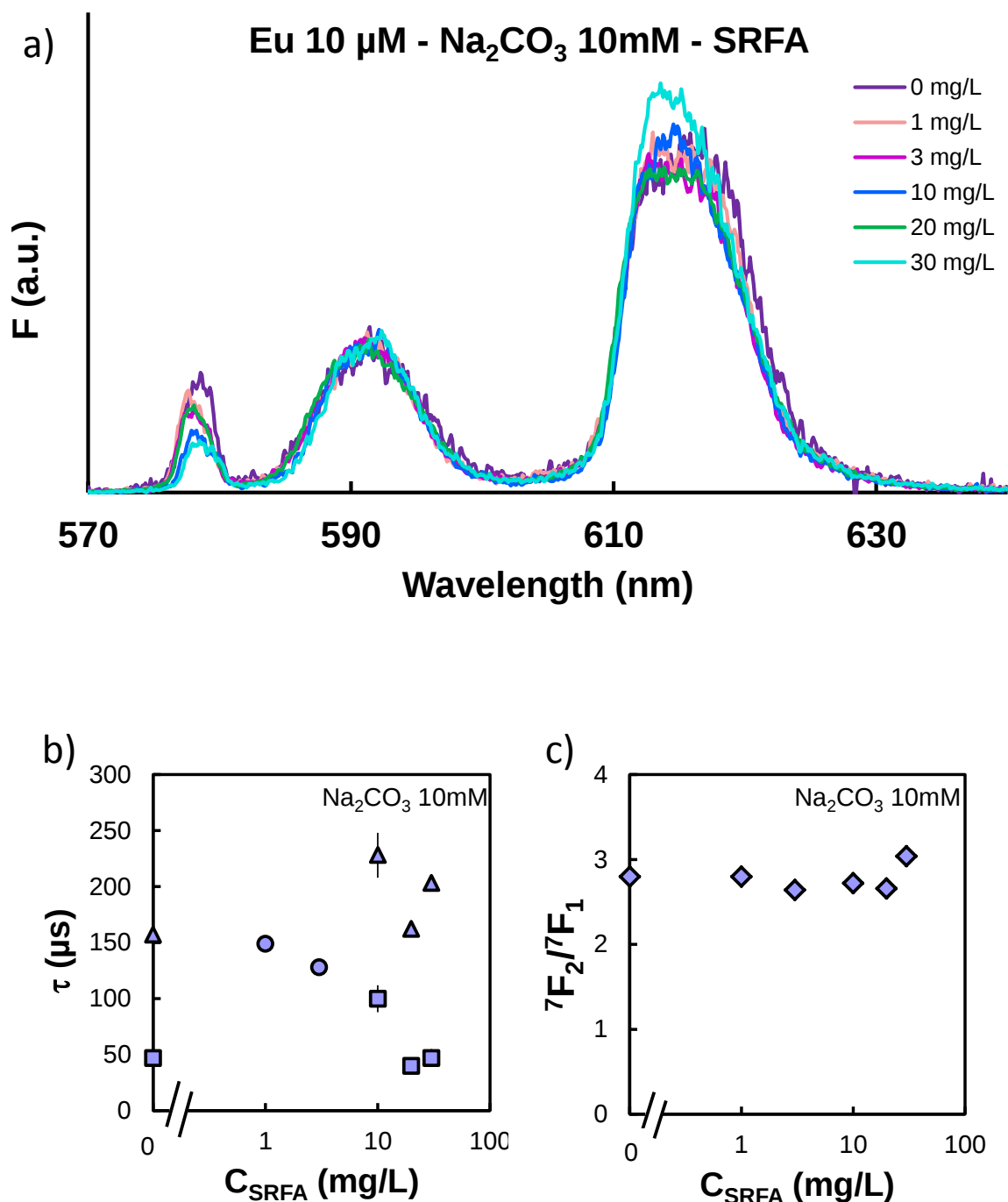


Figure 9. Spectroscopic data of Eu(III)-CO₃-SRFA ternary system with fixed [CO₃]_{total} at 10 mM. a) Luminescence spectra normalized to the ⁵D₀→⁷F₁ transition. b) Luminescence decay times, with circles symbols for mono exponential decay times, diamonds and squares for bi-exponential decay times. c) Evolution of ⁷F₂/⁷F₁ area ratio. For C_{Eu(III)} = 10 μ M, I = 0.1 M NaClO₄, pH 7, λ_{exc} = 393.7 nm, D = 10 μ s, W = 300 μ s, 600 lines.mm⁻¹ grating.

5.2.3. Eu-CO₃-SRFA ternary system with fixed [CO₃]_{total} = 10 mM

The [CO₃]_{total} was chosen as for the previous experiment – EuCO₃⁺ is the major complex in solution at pH 7, but Eu(CO₃)₂⁻ is also present in solution (Figure 4b) and we should evidence the impact of SRFA on these two complexes. Spectra for Eu-CO₃-FA ternary system with fixed [CO₃]_{total} at 10 mM (Figure 9a) have a quite similar behaviour than the ones for a fixed [CO₃]_{total} of 1 mM (Figure 7a). The ⁵D₀→⁷F₀, ⁵D₀→⁷F₁ and ⁵D₀→⁷F₂ transitions are also showing a narrowing with C_{SRFA}. The ⁵D₀→⁷F₀ transition evolves also in the same way, i.e. decreasing with C_{SRFA} until 10 mg_{SRFA}/L, and then increase at 20 mg_{SRFA}/L, to decrease again at higher C_{SRFA}. This behaviour is less clear for the ⁵D₀→⁷F₂ transition – one can only say that the peak increases at 30 mg_{SRFA}/L. The ⁵D₀→⁷F₂ transition is shifting toward lower wavelengths with C_{SRFA}.

Eu(III) is showing biexponential decays for most cases, but it is not possible to fit biexponential decays for all C_{SRFA} (here for 1 and 3 mg_{SRFA}/L) and it is not possible to see a real trend in decays with C_{SRFA} (Figure 9b). No clear evolutions are seen on asymmetry ratios (Figure 9c) with C_{SRFA} compared to Eu-CO₃-SRFA ternary system with fixed [CO₃]_{total} at 1 mM.

6. Discussion

In attempt to quantify Eu-CO₃-SRFA ternary complexes in the system with fixed [CO₃] = 10 mM, several excitation wavelengths (λ_{exc}) are used either to excite selectively Eu(III) through the ⁵L₆←⁷F₀ transition (λ_{exc} = 393.7 nm), to take advantage of the antenna effect from the SRFA (λ_{exc} = 390 nm), or to minimize the excitation of the fulvic complex (λ_{exc} = 532 nm) as illustrated in Figure 10.

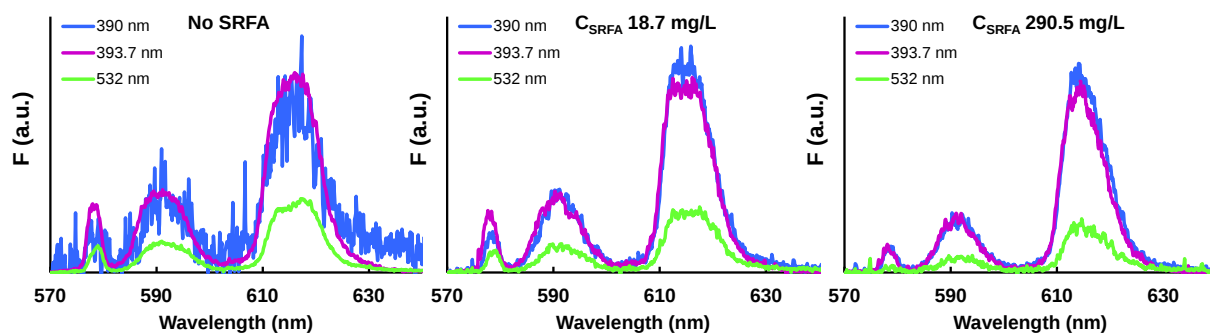


Figure 10. Eu(III)-CO₃-SRFA normalized luminescence spectra to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition for excitation wavelengths $\lambda_{exc} = 390$ nm (in blue), 393.7 nm (in purple) and 532 nm (in green) at varying C_{SRFA} ; $C_{Eu(III)} = 10$ μ M, $[CO_3]_{total} = 10$ mM, pH 7, $I = 0.1$ M NaClO₄, $D = 10$ μ s, $W = 300$ μ s, 600 lines. mm^{-1} grating.

Asymmetry ratios of Eu(III)-CO₃-SRFA ternary system depending on C_{SRFA} for excitation wavelengths $\lambda_{exc} = 390$ nm, 393.7 nm and 532 nm are presented in Figure 11. These evolutions are too weak to be quantified and used as spectral titration curves (Dobbs *et al.*, 1989) as previously done for the Eu-SRFA binary system (Kouhail *et al.*, 2016).

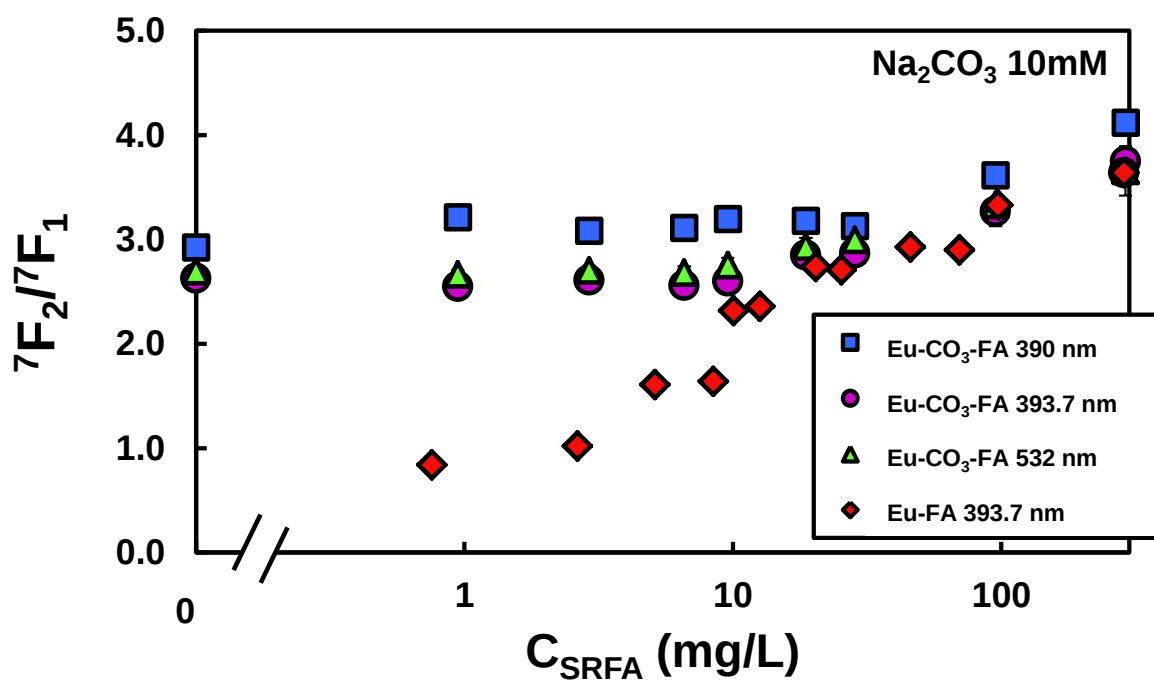


Figure 11. Evolution of asymmetry ratio of Eu(III)-CO₃-SRFA ternary system depending on C_{SRFA} for excitation wavelengths $\lambda_{exc} = 390$ nm (blue squares), 393.7 nm (purple circles) and 532 nm (green triangles); $C_{Eu(III)} = 10$ μ M, $[CO_3]_{total} = 10$ mM, pH 7, and $I = 0.1$ M NaClO₄; red diamonds represent the evolution of asymmetry ratio of the Eu(III)-SRFA binary system (Kouhail *et al.*, 2016).

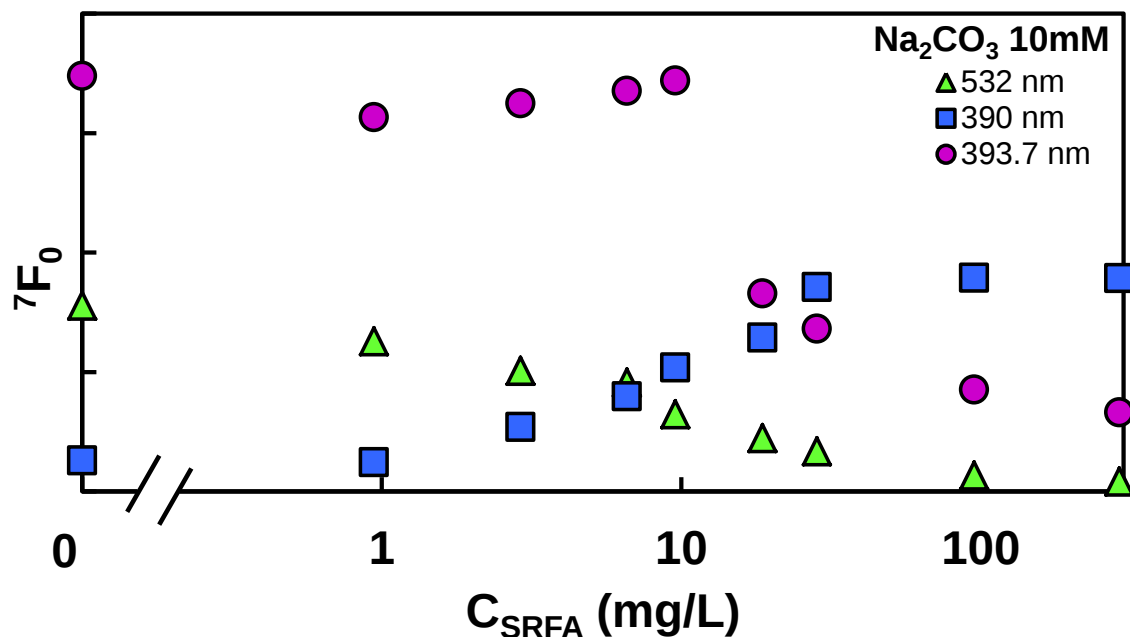


Figure 12. Evolution of the 7F_0 transition of Eu(III)-CO₃-SRFA ternary system depending on C_{SRFA} for excitation wavelengths $\lambda_{exc} = 390$ nm (blue squares), 393.7 nm (purple circles) and 532 nm (green triangles); $C_{Eu(III)} = 10$ μ M, $[CO_3]_{total} = 10$ mM, pH 7, and $I = 0.1$ M NaClO₄.

However, one can notice that the area of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition, for excitation wavelengths λ_{exc} of 390 nm and 532 nm (Figure 12), is significantly changing, and can be used as spectral titration curves. The ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ at 532 nm is showing a decrease of signal with C_{SRFA} when the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ at 390 nm is increasing with C_{SRFA} due to the formation of organic complexes. This latter evolution is used as spectral titration curves to calculate proportions of Eu(III) bound to SRFA (Figure 13). In Figure 13, we represent the simulation of the Eu-CO₃-SRFA ternary system using the charge neutralization model (Czerwinski *et al.*, 1996; Panak *et al.*, 1996) with interaction constants for Cm(CO₃)HA (Kim & Czerwinski, 1996; Panak *et al.*, 1996) applied to the case of Eu(III) by direct analogy as already done by Tan *et al.* (2008).

One can notice that the model do not represent well our experiment. The organic complexes are supposed to be mostly dominated by the Eu-CO₃-SRFA ternary complex. This is not in line with the spectroscopic observations since we evidence for this system that Eu(III) is successively under 4 different states: (i) $EuCO_3^+$ complex, (ii) and (iii) two intermediate states where Eu is either involve in CO₃ and in SRFA complexes, or involved in a ternary complex with CO₃ and SRFA, and (iv) a final state where there is only Eu-SRFA complexes in solutions.

The charge neutralization model does not appear to describe well our results probably due to the definition of the model itself – the loading capacity leads to consider Eu-OH-HA complexes to describe the interactions at pH neutral to alkaline. In the framework of NICA-Donnan model, the formation of Eu(III)-OH-SRFA complexes is not needed (Kouhail *et al.*, 2016).

Speciation of Eu(III) in the Eu(III)-CO₃-SRFA ternary system is calculated with the NICA-Donnan model (Figure 14). From Figure 14a, we can evidence the presence of Eu(III)-CO₃-SRFA ternary complexes since the proportions of Eu involved in inorganic complexes and Eu bound to SRFA are not fitting with the ones calculated with NICA-Donnan. The implementation of $\log_{10}\tilde{K}$ for a ternary complex in ECOSAT should help to better describe this system. As low affinity (S1) and high affinity (S2) sites for the proton in SRFA are enough to explain the Eu(III)-SRFA binary system, we can make the assumption that only these two type of sites are involved in ternary complexes. The best fit to explain our data is done considering only a Eu(III)-CO₃-SRFA ternary complex on carboxylic sites S1 with $\log_{10}\tilde{K}_1 = 5.55$ and $n_1 = 1$ (Figure 14b).

From TRLS spectra, lifetimes, and with help of NICA-Donnan calculations, we are able to evidence the presence of Eu-CO₃-SRFA ternary complexes in aqueous media relevant of environmental conditions. In view of the restricted pH span of our study due to EuOHCO₃(cr) precipitation at higher pH. A study of the solubility of these ternary phases with TRLS and various other spectroscopic techniques should help to improve the understanding of these complex systems. Antoniou *et al.* (2011) already studied the formation and solubility of LnOHCO₃ phases—namely Nd and Sm—under high enough concentration of lanthanides to obtained data—TGA, ATR-FTIR, Raman—of the phases themselves at 100 mg on solid in 50mL, or approx. $9 \cdot 10^{-3}$ mol_{Sm}/kg for 500 mg_{AH}/L. They noted a decrease in the crystallite size for Nd and an increase for Sm, and a slight decrease in solubility of SmOHCO₃(cr).

Under our conditions $C_{Eu(III)}$ is 10 μ M, no change in the TRLS signal are observed at the highest C_{SRFA} with time. It should mean that if a solid phase is forming, then its crystallite sizes is very small and do not precipitate with SRFA. This could be reminiscent of the observation of small iron polynuclear species observed by Weber *et al.* (2006b).

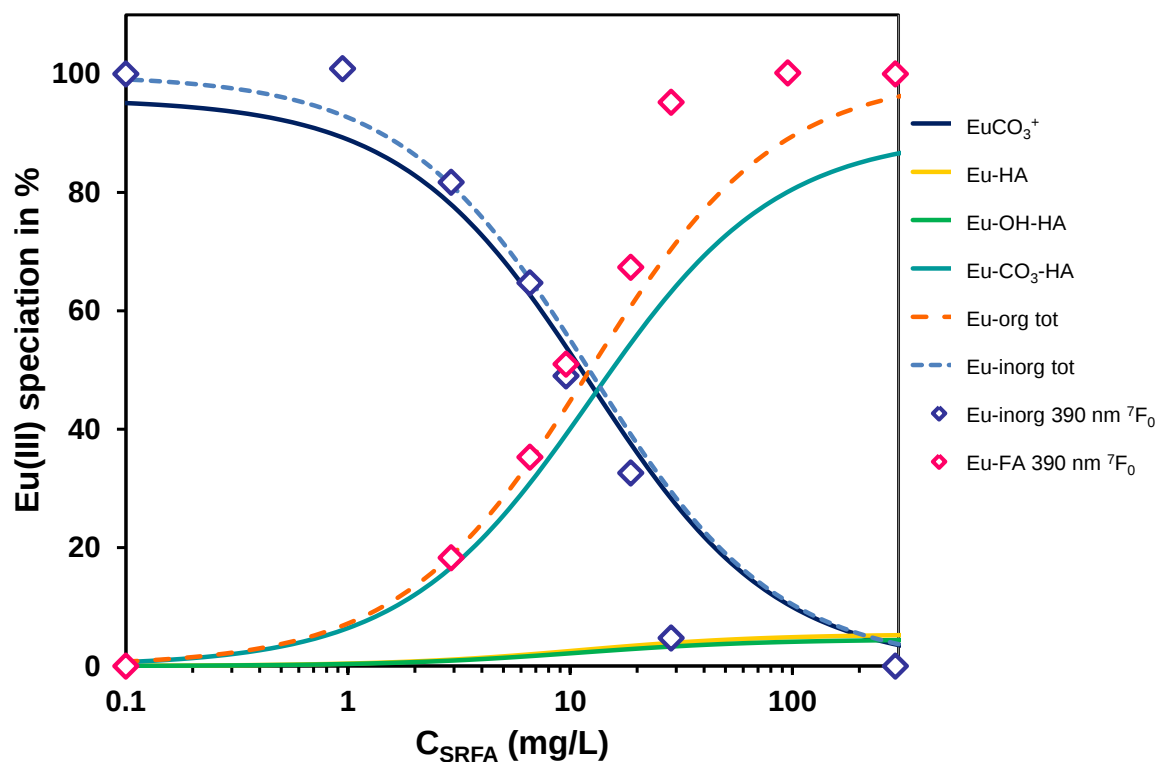


Figure 13. Speciation of Eu(III) in Eu(III)-CO₃-SRFA ternary system depending on C_{SRFA} using the evolution of the ${}^7\text{F}_0$ transition at 390 nm as a spectral titration curve. The lines are the results of the simulation of the system using the charge neutralization model. $C_{\text{Eu(III)}} = 10 \mu\text{M}$, $[\text{CO}_3]_{\text{total}} = 10 \text{ mM}$, pH 7, and $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$

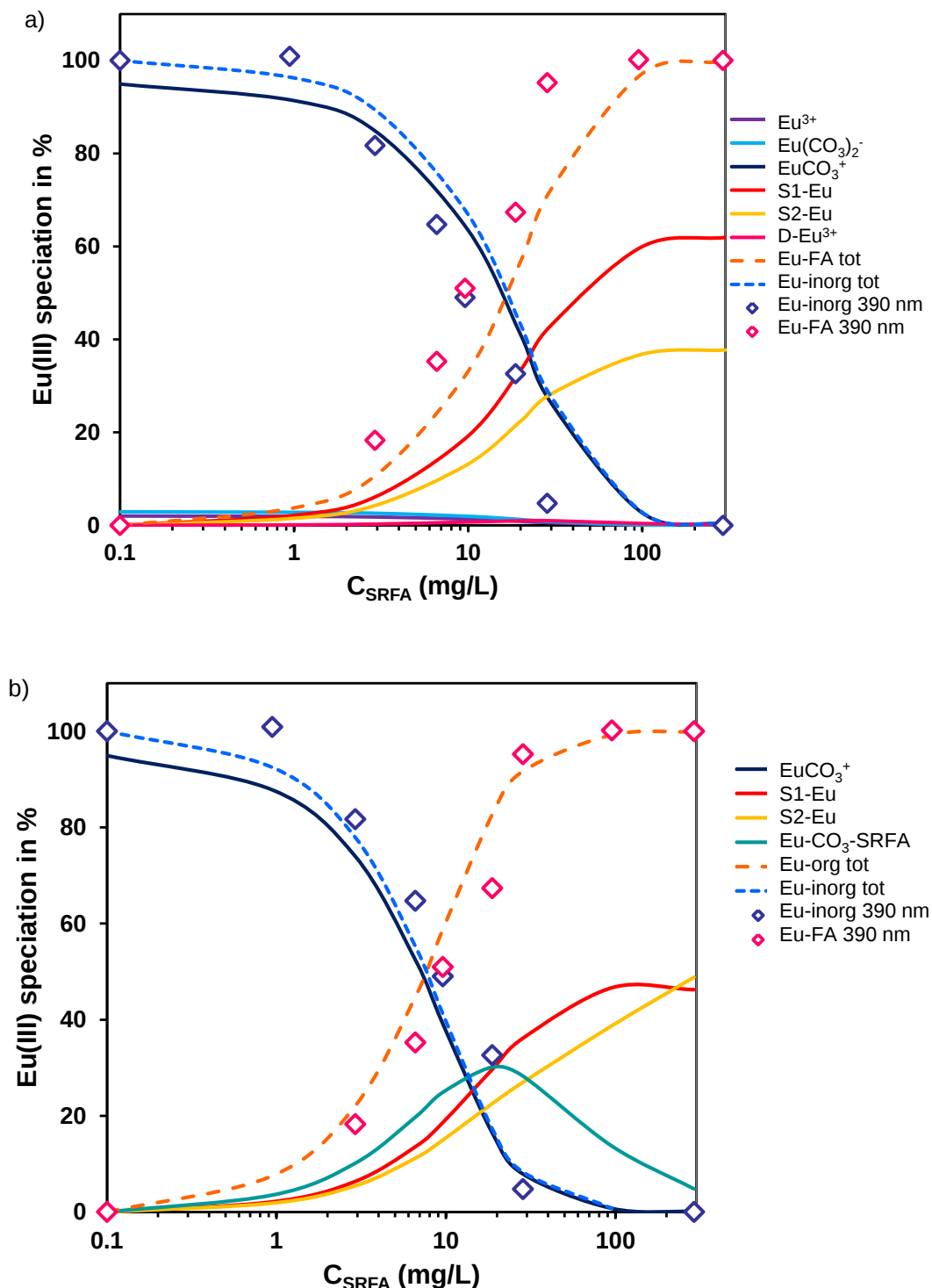


Figure 14. Speciation of Eu(III) in Eu(III)-CO₃-SRFA ternary system depending on C_{SRFA} using the evolution of the 7F_0 transition at 390 nm as a spectral titration curve. a) The lines are the results of NICA-Donnan simulation of the system; $C_{Eu(III)} = 10 \mu M$, $[CO_3]_{total} = 10 mM$, pH 7, and $I = 0.1 M NaClO_4$ b) The lines are the results of NICA-Donnan modeling considering Eu(III)-CO₃-SRFA ternary complex with $\log_{10}\tilde{K}_1 = 5.55$ and $n_1 = 1$ on S₁; $C_{Eu(III)} = 10 \mu M$, $[CO_3]_{total} = 10 mM$, pH 7, and $I = 0.1 M NaClO_4$; Thermodynamic constants are from Table 1 and NICA Donnan parameters are from Table 2.

7. References

- Antoniou S., Pashalidis I., Gessner A. & Kumke M. U. (2011) The effect of humic acid on the formation and solubility of secondary solid phases (Nd(OH)CO₃ and Sm(OH)CO₃). *Radiochim. Acta* **99**, 217-223.
- Barkleit A., Kretzschmar J., Tsushima S. & Acker M. (2014) Americium(III) and europium(III) complex formation with lactate at elevated temperatures studied by spectroscopy and quantum chemical calculations. *Dalton Trans.* **43**, 11221-11232.
- Benedetti M. F., van Riemsdijk W. H. & Koopal L. K. (1996) Humic substances considered as a heterogeneous donnan gel phase. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1805-1813.
- Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., van Gerven T., Yang Y. X., Walton A. & Buchert M. (2013) Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.* **51**, 1-22.
- Brevet J., Claret F. & Reiller P. E. (2009) Spectral and temporal luminescent properties of Eu(III) in humic substance solutions from different origins. *Spectrochim. Acta, Part A* **74**, 446-453.
- Cantrell K. J. & Byrne R. H. (1987) Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 597-605.
- Czerwinski K. R., Kim J. I., Rhee D. S. & Buckau G. (1996) Complexation of trivalent actinides ions (Am³⁺, Cm³⁺) with humic acids: the effect of ionic strength. *Radiochim. Acta* **72**, 179-187.
- Dierckx A., Maes A. & Vancluysen J. (1994) Mixed complex formation of Eu³⁺ with humic acid and a competing ligand. *Radiochim. Acta* **66/67**, 149-156.
- Dobbs J. C., Susetyo W., Knight F. E., Castles M. A., Carreira L. A. & Azarraga L. V. (1989) A novel-approach to metal-humic complexation studies by lanthanide ion probe spectroscopy. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **37**, 1-17.
- Glaus M. A., Hummel W. & Van Loon L. R. (1995) Stability of mixed-ligand complexes of metal ions with humic substances and low molecular weight ligands. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2150-2153.
- Goldstein S. J. & Jacobsen S. B. (1988) Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* **89**, 35-47.
- Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F. J. & Thoenen T. (2002) Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Rapport NAGRA, NTB 02-06, Parkland, FL, USA.

- Janot N., Benedetti M. F. & Reiller P. E. (2011) Colloidal α -Al₂O₃, europium(III) and humic substances interactions: a macroscopic and spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 3224-3230.
- Janot N., Benedetti M. F. & Reiller P. E. (2013) Influence of solution parameters on europium(III), α -Al₂O₃, and humic acid interactions: macroscopic and time-resolved laser-induced luminescence data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **123**, 35-54.
- Johannesson K. H., Tang J., Daniels J. M., Bounds W. J. & Burdige D. J. (2004) Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chem. Geol.* **209**, 271-294.
- Jørgensen C. K. & Judd B. R. (1964) Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Mol. Phys.* **8**, 281-290.
- Keizer M. G. & van Riemsdijk W. H. (1994) A computer program for the calculation of chemical speciation and transport in soil-water systems (ECOSAT 4.7). Rapport Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.
- Kim J. & Czerwinski K. (1996) Complexation of metal ions with humic acid: metal ion charge neutralization model. *Radiochim. Acta* **73**, 5-10.
- Kimura T. & Choppin G. R. (1994) Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III). *J. Alloys Compd.* **213-214**, 313-317.
- Kinniburgh D. G., van Riemsdijk W. H., Koopal L. K., Borkovec M., Benedetti M. F. & Avena M. J. (1999) Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surf. A* **151**, 147-166.
- Kouhail Y. Z., Benedetti M. F. & Reiller P. E. (2016) Eu(III)-fulvic acid complexation: evidence of fulvic acid concentration dependent interactions by time-resolved luminescence spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 3706-3713.
- Marang L., Reiller P. E., Eidner S., Kumke M. U. & Benedetti M. F. (2008) Combining spectroscopic and potentiometric approaches to characterize competitive binding to humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5094-5098.
- Marang L., Eidner S., Kumke M. U., Benedetti M. F. & Reiller P. E. (2009) Spectroscopic characterization of the competitive binding of Eu(III), Ca(II), and Cu(II) to a sedimentary originated humic acid. *Chem. Geol.* **264**, 154-161.
- Milne C. J., Kinniburgh D. G. & Tipping E. (2001) Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2049-2059.
- 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**, 958-971.

- Monsallier J.-M., Scherbaum F. J., Buckau G., Kim J.-I., Kumke M. U., Specht C. H. & Frimmel F. H. (2001) Influence of photochemical reactions on the complexation of humic acid with europium (III). *J. Photochem. Photobiol., A* **138**, 55-63.
- Moreau P., Colette-Maatouk S., Vitorge P., Gareil P. & Reiller P. E. (2015) Complexation of europium(III) by hydroxybenzoic acids: a time-resolved luminescence spectroscopy study. *Inorg. Chim. Acta* **432**, 81-88.
- Morgenstern M., Klenze R. & Kim J. I. (2000) The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range. *Radiochim. Acta* **88**, 7-16.
- Moulin C., Wei J., Van Iseghem P., Laszak I., Plancque G. & Moulin V. (1999) Europium complexes investigations in natural waters by time-resolved laser-induced fluorescence. *Anal. Chim. Acta* **396**, 253-261.
- Panak P., Klenze R. & Kim J. I. (1996) A study of ternary complexes of Cm(III) with humic acid and hydroxide or carbonate in neutral pH range by time resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **74**, 141-146.
- Plancque G., Maurice Y., Moulin V., Toulhoat P. & Moulin C. (2005) On the use of spectroscopic techniques for interaction studies, Part I: complexation between europium and small organic ligands. *Appl. Spectrosc.* **59**, 432-441.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G. & Dia A. (2007a) Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.* **243**, 128-141.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G. & Dia A. (2007b) Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *J. Colloid Interface Sci.* **305**, 25-31.
- Reiller P. (2015) Structure-reactivity relationships in the interactions between humic substances, pollutants from the nuclear cycle, and mineral surfaces, Habilitation, Université Denis Diderot. pp. 119. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01193077>.
- 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, Part A* **75**, 629-636.
- Smedley P. L. (1991) The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2767-2779.
- 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**, 6532-6537.
- Tang J. & Johannesson K. H. (2003) Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2321-2339.

Tang J. & Johannesson K. H. (2010) Ligand extraction of rare earth elements from aquifer sediments: implications for rare earth element complexation with organic matter in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 6690-6705.

Thurman E. (1985) *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers. Dordrecht, The Netherlands. pp. 516.

Tipping E., Rey-Castro C., Bryan S. E. & Hamilton-Taylor J. (2002) Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3211-3224.

Vercouter T. (2005) Complexes aqueux de lanthanides(III) et actinides(III) avec les ions carbonate et sulfate. Etude thermodynamique par spectrofluorimétrie laser résolue en temps et spectrométrie de masse à ionisation électrospray, Thèse, Université d'Evry Val d'Essonne, Evry, France. pp. 245.

Weber T., Allard T., Tipping E. & Benedetti M. F. (2006a) Modeling iron binding to organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7488-7493.

Weber T., Allard T. & Benedetti M. F. (2006b) Iron speciation in interaction with organic matter: modelling and experimental approach. *J. Geochem. Explor.* **88**, 166-171.

Chapitre V : Conclusion et perspectives

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la prévision du comportement des lanthanides trivalents dans l'environnement. Son but était de décrire et mieux comprendre les interactions entre les lanthanides et la matière organique, et de mettre en évidence la compétition des anions majoritaires dans les eaux, c'est-à-dire les ions hydroxydes et carbonates, sur ces interactions. Pour cela, la spéciation de l'euprium(III) – utilisé comme représentant des lanthanides dans la série des terre-rares – a été étudiée dans des conditions variées afin de comprendre et modéliser son devenir dans l'environnement, et notamment dans des eaux riches en matière organique. L'acide fulvique de Suwannee River (SRFA) a été utilisé comme un proxy de la réactivité de la matière organique aquatique dissoute.

En utilisant le modèle NICA-Donnan, cette étude a permis dans le chapitre II de proposer des données pour décrire l'interaction pour le système simple Eu-SRFA, dans de larges gammes de pH, force ionique et concentration en Eu(III) et SRFA. Nous avons pu confirmer que l'utilisation de complexes mixtes $\text{Eu}(\text{OH})_n\text{FA}$, proposés dans le cadre d'autres modèles, n'est pas nécessaire dans le cadre de l'utilisation de NICA-Donnan.

Les paramètres NICA-Donnan du système Eu-SRFA sont utilisés pour la compréhension des systèmes ternaires Eu- CO_3 -SRFA dans le chapitre IV. La formation de ces complexes mixtes est bien confirmée, mais leur prévalence semble moins importante que prévue par d'autres modèles de description des interactions métal-MON.

Nous avons aussi pu montrer que les structures du proxy matière organique sont influencées par la présence de Eu(III). Des variations de taille des complexes Eu-SRFA en fonction des concentrations en europium et en SRFA ont été discutées dans le chapitre III, et l'impact de ces variations sur les paramètres du modèle NICA-Donnan a été investigué.

Les résultats de ce travail peuvent amener à des questionnements des concepts de modélisation des interactions des cations métalliques avec la matière organique lorsque la concentration varie de façon significative, notamment pour la prise en compte des effets électrostatiques.

1. Etude du système simple Eu-SRFA

La spéciation de l'euporium étudiée par SLRT en présence de SRFA a permis de mettre en évidence deux comportements de luminescence de Eu(III) à partir des isothermes de complexation construites dans de larges gammes de valeurs de pH, forces ioniques et concentrations en Eu(III) et en SRFA. Aux plus faibles concentrations en SRFA – $C_{\text{SRFA}} < 100 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ à pH 4, $C_{\text{SRFA}} < 40 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ à pH 6 et $C_{\text{SRFA}} < 20 \text{ mg}_{\text{SRFA}}/\text{L}$ à pH 7 – l'évolution classique de la luminescence de l'euporium lors de la complexation par les SH est observée. Le ratio d'asymétrie entre les aires des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ augmente jusqu'à atteindre un plateau. Les interactions Eu-SRFA qui se produisent dans les premières parties des isothermes ont été décrites de façon satisfaisante avec le modèle NICA-Donnan, et des paramètres spécifiques ont été proposés pour ce système. Les complexes $\text{Eu}(\text{OH})_n\text{FA}$ proposés dans le cadre d'autres modèles ne sont pas nécessaires.

Au-delà de ces concentrations limites identifiées pour C_{SRFA} , un second mode de luminescence a été mis en évidence où le ratio d'asymétrie continue d'augmenter après le plateau. Ceci a été interprété comme le signe d'une organisation spatiale différente des complexes Eu-SRFA. L'évolution de l'environnement chimique de l'euporium est également dépendante de la force ionique. Selon la théorie de Gouy-Chapman, les colloïdes d'acide fulvique peuvent s'approcher plus facilement les uns des autres quand la force ionique augmente. La seconde partie des isothermes pourrait donc être due à la formation de complexes avec une stœchiométrie élevée entre des sites de complexation qui ne sont pas localisés sur les mêmes colloïdes d'acide fulvique. Aux fortes concentrations en SRFA, ces observations suggèrent qu'en plus d'interactions à courte distance – complexation intra-particulaire – il peut également y avoir des interactions électrostatiques à plus longue distance – répulsion inter-particulaire – entre les colloïdes qui complexent l'euporium aux fortes concentrations en SRFA.

Cependant, la SLRT à température ambiante, qui a permis de mettre en évidence ces réorganisations de structure des complexes Eu(III)-SRFA avec la concentration en acide fulvique, ne permet pas d'obtenir des informations sur la manière dont ces réorganisations sont effectuées ni de savoir où se situe l'euporium dans ces structures. Pour mieux comprendre ces structures supramoléculaires de substances humiques, une approche couplant différentes techniques devra être mise en place.

La cryo-SLRT pourrait apporter des informations structurales en permettant d'affecter les niveaux de Stark quasiment impossible à distinguer à température ambiante (Marmodée *et al.*, 2009). Néanmoins, ces expériences impliquent un présupposé sur la conservation de la structure des SH lors de la baisse, même rapide, de la température de la solution.

Des expériences de diffusion de neutrons ou de rayons X (Rice *et al.*, 1999; Diallo *et al.*, 2005), dans les conditions expérimentales mises en œuvre dans le chapitre II, permettraient d'appréhender les changements dans l'organisation fractale des SH. Le couplage d'un fractionnement par flux-force asymétrique avec un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif, A4F-ICP-MS, permettrait de séparer différentes fractions de substances humiques en fonction de leur taille et d'identifier dans quelles fractions l'Eu(III) est localisé en fonction de la valeur des paramètres géochimiques (force ionique, pH, concentration en MO).

2. Etude des tailles des complexes Eu-SRFA

Les interactions inter-particulaires mises en évidence dans le chapitre II ne sont pas prises en compte dans les différents modèles de complexation existants et nécessiterait une réécriture partielle voire complète de ces modèles pour prendre en compte cet effet nouveau mis en évidence dans mon travail. La prise en compte d'un volume de Donnan dépendant du rayon hydrodynamique (R_H) de SRFA a été proposée et investiguée dans notre étude. Dans le cadre du modèle NICA-Donnan, le volume de Donnan V_D est optimisé pour construire les « master curves » de titrages acido-basiques. Le volume diminue avec la force ionique suivant une relation empirique. Le potentiel de Donnan ψ_D à l'intérieur de ce volume est supposé négatif et constant, et nul en dehors. Il peut être calculé à partir du rapport de l'activité des ions à l'intérieur et à l'extérieur du gel de Donnan, et à partir de la densité de charge à l'intérieur du gel, de sorte que la diminution de la complexation avec la force ionique est liée à une variation des valeurs de q/V_D et ψ_D . On peut alors penser que les différents types d'interactions observés aux fortes C_{SRFA} dans le chapitre II sont dus à une variation des valeurs de q/V_D et ψ_D . J'ai donc choisi de vérifier l'hypothèse de la variation de tailles des complexes Eu(III)-SRFA présentée dans le chapitre III.

J'ai déterminé les tailles des complexes Eu(III)-SRFA par analyse en dispersion de Taylor (TDA) en utilisant un instrument d'électrophorèse capillaire. La TDA m'a permis de mesurer les coefficients de diffusion des complexes Eu(III)-SRFA et de calculer des valeurs de R_H à l'aide de l'équation de Stokes Einstein. Les résultats de ces expériences montrent que les R_H sont d'environ 0,9 nm et diminuent avec la concentration en europium(III) quand $C_{SRFA} < 100 \text{ mg}_{SRFA}/L$. Les R_H sont constants aux C_{SRFA} supérieures quelles que soient les valeurs de pH et les valeurs de C_{Eu} . Les tailles des particules de SRFA et des complexes Eu(III)-SRFA dépendent donc des concentrations en métal et en acide fulvique. Cette observation a son importance puisque le volume de Donnan dans le modèle NICA-Donnan est déterminé par une relation en fonction de la force ionique et de b , qui est un paramètre empirique déterminé à partir des titrages acide/base. Ces titrages sont généralement effectués à des concentrations très élevées en substances humiques (environ 1 à 4 g/L). Étant donné que ces concentrations ne sont pas pertinentes des conditions environnementales – environ 1 à 10 mg/L de SH dans les lacs et rivières – et étant donné que la taille des SH semble être fonction des concentrations en métal et en acide fulvique, le rayon des particules pourrait être introduit dans le modèle comme un paramètre ajustable.

Cependant, les différentes organisations spatiales des complexes Eu-SRFA perçues avec la concentration SRFA ne peuvent s'expliquer uniquement par une variation de la taille SRFA. Je n'ai pas détecté d'importantes variations de R_H et des paramètres NICA-Donnan pour les complexes Eu(III)-SRFA avec une C_{Eu} de 1 μM alors que l'évolution du ratio d'asymétrie dans le chapitre II permet de mettre en évidence des associations supramoléculaires de SRFA pour ces complexes. Une étude approfondie d'autres paramètres NICA-Donnan – à savoir le facteur de Boltzmann χ et le potentiel de Donnan ψ_D – apporte de nouvelles informations sur la structure des complexes. La possibilité d'un potentiel interfacial, comme une double couche de diffusion à l'interface du gel de Donnan (van Leeuwen & Town, 2015), pourrait être étudiée et implémentée dans le modèle NICA-Donnan.

Les observations faites à partir des calculs du facteur de Boltzmann χ et du potentiel de Donnan ψ_D , en utilisant le modèle NICA-Donnan, pourraient être appuyées par des expériences de laboratoires. Une manière d'approximer le potentiel de Donnan des substances humiques est de mesurer leur mobilité électrophorétique.

Le couplage A4F-ICP-MS proposé précédemment permettrait de mesurer les tailles de complexes Eu(III)-SRFA pour des concentrations plus faibles que ce qui peut être estimé par TDA. Ces expériences pourraient compléter les données acquises sur ce système et de voir ces variations de tailles sur une plus large gamme de concentrations, qui soit plus en accord avec des concentrations environnementales. Cependant, il n'est pas assuré que les tailles mesurées en TDA et en A4F soient directement comparables. Il faudrait pouvoir analyser un échantillon par ces deux techniques dont la concentration en SH soit dans la gamme haute de l'A4F et dans la gamme basse de la TDA – par exemple à une C_{SRFA} d'environ 20 mg/L.

De plus, pour une approche environnementale pertinente, l'étude de l'influence d'autres cations divalents – Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ... – et trivalents – Fe^{3+} , Al^{3+} – sur la taille des substances humiques serait intéressante. L'Eu(III) a montré son influence à partir d'une concentration de 10 μM , mais nous ne savons pas à quelles concentrations d'autres cations peuvent avoir le même effet sur la structuration des SH.

Ces propositions permettraient d'apporter des informations complémentaires pour la modification des modèles de complexation pour une meilleure prise en compte des effets électrostatiques.

3. Etude du système ternaire Eu-CO₃-SRFA

La formation de complexes ternaires entre l'euporium(III), les carbonates et les substances humiques a été mise en évidence par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle dans le chapitre IV. En faisant varier les concentrations totales en carbonates et en SRFA, il est possible de favoriser certains complexes d'euporium. Les spectres, les temps de décroissance de luminescence, les variations du ratio d'asymétrie pour des systèmes ternaires Eu-CO₃-SRFA, pour diverses C_{SRFA} et $[\text{CO}_3]_{\text{tot}}$ ont été comparés aux résultats du système simple Eu(III)-SRFA présentés dans le chapitre II, et au système simple Eu(III)-CO₃.

Les modifications des spectres de luminescence de l'Eu(III), ainsi que les évolutions du ratio d'asymétrie, indiquent la présence de plusieurs espèces en plus des complexes EuCO_3^+ et Eu-SRFA, mais sont trop faibles pour être utilisées comme courbe de titrage spectrale. A partir des analyses de l'excitation indirecte du système Eu-CO₃-SRFA à 390 nm et à 532 nm, l'intensité relative de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ est utilisée pour construire une isotherme de complexation. Une simulation de la spéciation de ce système par le modèle NICA-Donnan – avec les paramètres spécifiques de complexation de l'Eu(III) déterminés dans le chapitre II –

montre que les proportions de l'Eu complexé à SRFA ne sont pas en accord avec celles calculées par le modèle si l'existence d'un complexe ternaire n'est pas prise en compte. La prise en compte d'un $\log_{10}\tilde{K}_{1\text{ter}} = 5,55$ avec $n_{1\text{ter}} = 1$ – soit une répartition homogène dans des sites de fixation – sur les sites de faible affinité pour le proton (carboxyliques) pour un complexe ternaire permet de mieux décrire ce système. Ces complexes sont plutôt faibles – pour une concentration en carbonate de l'ordre de 10 mM – mais doivent néanmoins être considérés dans le cadre du modèle NICA-Donnan.

Dans mon étude, la valeur du pH a été restreinte à 7 en raison de la précipitation de $\text{EuOHCO}_{3(\text{cr})}$ aux pH plus élevés. Une étude de la solubilité de ces phases ternaires par SLRT et diverses autres techniques spectroscopiques devrait contribuer à améliorer la compréhension de ces systèmes complexes. Dans mes conditions expérimentales, où la concentration en Eu(III) est de 10 μM , aucun changement dans le signal de SLRT n'est observé dans le temps de l'analyse, même aux plus fortes concentrations en SRFA et en carbonates. On peut donc dire que si une phase solide se forme, la taille de ses cristallites est très faible et ils ne précipitent donc pas avec SRFA. Cela peut rappeler l'observation des petites espèces polynucléaires de fer identifiées par (Weber *et al.*, 2006).

Un couplage entre une technique séparative et la SLRT pourrait probablement permettre d'identifier ces complexes ternaires pour des concentrations en carbonates plus variables et plus faibles. Une séparation préalable des complexes en électrophorèse capillaire par exemple pourrait compléter cette étude sur les complexes ternaires Eu-CO₃-SRFA.

4. Références

- Diallo M. S., Glinka C. J., Goddard III W. A. & Johnson Jr J. H. (2005) Characterization of nanoparticles and colloids in aquatic systems 1. Small angle neutron scattering investigations of Suwannee River fulvic acid aggregates in aqueous solutions. *J. Nanopart. Res.* **7**, 435-448.
- Marmodée B., de Klerk J. S., Ariese F., Gooijer C. & Kumke M. U. (2009) High-resolution steady-state and time-resolved luminescence studies on the complexes of Eu(III) with aromatic or aliphatic carboxylic acids. *Anal. Chim. Acta* **652**, 285-294.
- Rice J. A., Tombacz E. & Malekani K. (1999) Applications of light and X-ray scattering to characterize the fractal properties of soil organic matter. *Geoderma* **88**, 251-264.
- van Leeuwen H. P. & Town R. M. (2015) Electric condensation of divalent counterions by humic acid nanoparticles. *Environ. Chem.* **13**, 76-83.
- Weber T., Allard T. & Benedetti M. F. (2006) Iron speciation in interaction with organic matter: Modelling and experimental approach. *J. Geochem. Explor.* **88**, 166-171.



Influence de la compétition des anions (hydroxydes, carbonates) sur la complexation des lanthanides trivalents par la matière organique naturelle : cas des substances humiques

par
Yasmine Kouhail

Résumé

L'objectif de cette étude est d'acquérir et affiner les données de complexation pour la compréhension du devenir des lanthanides dans l'environnement où les concentrations en matière organique sont très variables. Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à la description et la compréhension des interactions entre l'eupromium(III) et un acide fulvique de Suwannee River (SRFA) comme représentant des substances humiques (SH), et à l'influence des anions principaux présents dans les eaux, c'est-à-dire les ions hydroxydes et carbonates, sur ces interactions. Pour pouvoir comprendre les systèmes ternaires Eu-OH-SRFA et Eu-CO₃-SRFA, les systèmes simples Eu-SRFA et Eu-CO₃ ont d'abord été investigués par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) pour de larges gammes de pH, force ionique, concentrations en Eu(III), SRFA et CO₃. Cette étude a permis de mettre en évidence que les structures des substances humiques sont influencées par la présence de l'Eu(III). Les paramètres NICA-Donnan permettant de décrire la complexation ont été déterminés pour le système simple Eu-SRFA et ont été utilisés pour la compréhension des systèmes ternaires. Des complexes ternaires Eu-CO₃-SRFA ont été mis en évidence par SLRT. Des variations de taille des complexes Eu-SRFA en fonction des concentrations en europium et en SRFA ont été présentées, et l'impact de ces variations sur les paramètres du modèle NICA-Donnan a été investigué. Les résultats de ce travail peuvent amener à des questionnements des concepts de modélisation des interactions des cations métalliques avec la matière organique lorsque la concentration varie de façon significative, notamment pour la prise en compte des effets électrostatiques.

Mots clés : Spéciation, Europium, substances humiques, carbonates, NICA-Donnan, spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle

Abstract

The aim of this study is to acquire and refine complexation data for understanding the fate of lanthanides in the environment where the concentrations of organic matter are highly variable. This study is focusing on both the description and understanding of the interactions between the europium(III) and a Suwannee River fulvic acid (SRFA) as a representative of humic substances (HS), and the influence of major anions present in natural waters, i.e. hydroxides and carbonates ions, in these interactions. To understand the ternary systems Eu-OH-SRFA and Eu-CO₃-SRFA, Eu-SRFA and Eu-CO₃ binary systems are first investigated by time-resolved luminescence spectroscopy (TRLS) for wide ranges of pH, ionic strength, Eu(III), SRFA and CO₃ concentrations. This study shows that the structures of humic substances are influenced by the presence of Eu(III). Interaction constants are determined for the Eu-SRFA binary system and are used for the understanding of the Eu-CO₃-SRFA ternary system. Eu-CO₃-SRFA ternary complexes are highlighted by SLRT, and an interaction constant has also been proposed in the frame of the NICA-Donnan model. Variations in size of Eu-SRFA complexes as a function of europium and SRFA concentrations are presented, and the impact of these variations on NICA-Donnan parameters is investigated. The results of this work are challenging modeling concepts of metal-HS interactions at various HS concentrations, in particular for the consideration of electrostatic effects.

Keywords: Speciation, Europium, humic substances, carbonates, NICA-Donnan, time-resolved luminescence spectroscopy