

# Rapport du projet 30-02 932 : Mécanismes biogéochimiques et moléculaires de rétention des métaux lourds dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales

Thomas Lenoir et Alain Manceau

Sur les 18 shifts attribués pour ce projet, 12 ont été utilisés au mois de juillet, et les 6 autres restants seront pris au second semestre 2009. Le démarrage tardif de cette étude, qui a débuté en 2009 au lieu de 2008 comme initialement escompté, a finalement été bénéfique car j'ai bénéficié pour ces mesures de la nouvelle embase en aluminium du cryostat à l'hélium. Auparavant elle était en cuivre, ce qui donnait une fluorescence parasite à basse concentration. Il existe encore une fluorescence parasite, qui provient cette fois du cuivre situé à l'intérieur du détecteur Canberra, mais nous avons vérifié que nos mesures n'étaient pas contaminées par ce signal de fond de quelques milliers de coups.

Des racines de *Glyceria maxima* et de *Thlaspi caerulescens* ont été analysées à l'état frais (matériel vivant congelé) et lyophilisé, soit un total de quatre échantillons. Les feuilles ont des teneurs inférieures à la limite de détection et les essais de mesure ont été infructueux. Nous avons tout d'abord montré que la lyophilisation ne modifiait pas la spéciation originelle du cuivre, ce qui était un peu inattendu, et suggère que cet élément est fixé sous une forme très stable (Fig. 1). Cette forme est par ailleurs identique dans les deux plantes, ce qui est à rapprocher du fait qu'aucune d'entre elles n'hyperaccumule le cuivre, au contraire du zinc et du cadmium si sont en partie exportés dans les parties aériennes de *Thlaspi caerulescens*.

Le cuivre forme habituellement dans la matière organique un chélate à cinq atomes avec les groupements carboxyles et alcools portés par un carbone  $\alpha$  (Figure 2). Cependant, le spectre des racines ne ressemble à aucun de ceux des composés modèles de ce type (malate, malonate, citrate, oxalate, salicylate, phthalate,...) enregistrés par Anthony Matynia pendant sa thèse. On remarque en particulier sur la TF de la Figure 3 que la distance moyenne Cu-ligand est supérieure à la distance Cu-O de la matière organique (1.94 Å), ici illustrée avec le malate. Dans l'espace des  $k$ , les deux spectres sont décalés entre 6.5 et 8.0 Å<sup>-1</sup>. L'histidine, notre seule référence Cu-acide aminé (poudre cristalline), a une distance moyenne Cu-(O,N) identique au complexe racinaire (Fig. 4). Nous pensons donc que le cuivre est chélaté par un groupement NH<sub>2</sub>-R-COOH porté par un acide simple ou un peptide. Manifestement ce n'est pas de l'histidine, contrairement à *Brassica carinata* (Irtelli et al., 2009) et au complexe de transport du nickel chez *Alyssum* (Krämer et al., 1996), car les contributions second et troisième voisins (flèche jaune sur la TF) sont différentes dans les racines et la référence.

Le spectre moyen des quatre échantillons (Fig. 5) est, au bruit près, parfaitement identique aux spectres individuels des racines. En particulier, les contributions entre  $R+\Delta R = 1.8$  et 3.7 Å sont parfaitement en phase sur les TF. Ceci est un argument fort pour conclure que le cuivre est complexé par une molécule précise, que nous essayerons d'identifier en 2010 à l'aide de composés modèles NH<sub>2</sub>-R-COOH.

En déplaçant les racines sous le faisceau après chaque scan, pour ne pas modifier la spéciation originelle au cours du temps par photoréduction (ce phénomène est ralenti à 10-20 K, mais jamais totalement annulé), nous avons remarqué l'existence de spots très riches en Cu. Leur analyse spectroscopique (XANES et EXAFS) et chimique (mca) a montré qu'il s'agissait de grains de cuivre métallique et de laiton (alliage Cu-Zn), les deux types de grains étant présents sur une même racine. L'association Cu-Zn prouve que ce n'est pas un artefact lié à une impureté de cuivre sur le trajet optique. Il est prévu d'examiner ces racines au MEB et par tomographie X pour savoir si ces grains sont extra ou intra-racinaires, et donc des biominéralisations.

Au second semestre il est prévu d'examiner la spéciation de Cu dans le sol rhizosphérique de chacune des plantes et, si le temps le permet, la spéciation de Cu dans une ou deux autres plantes tolérantes du site.

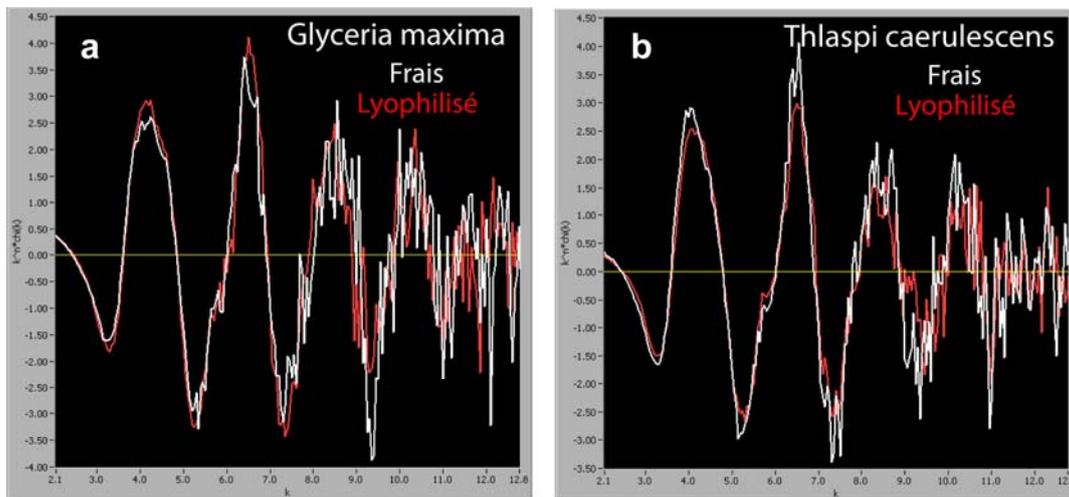


Figure 1

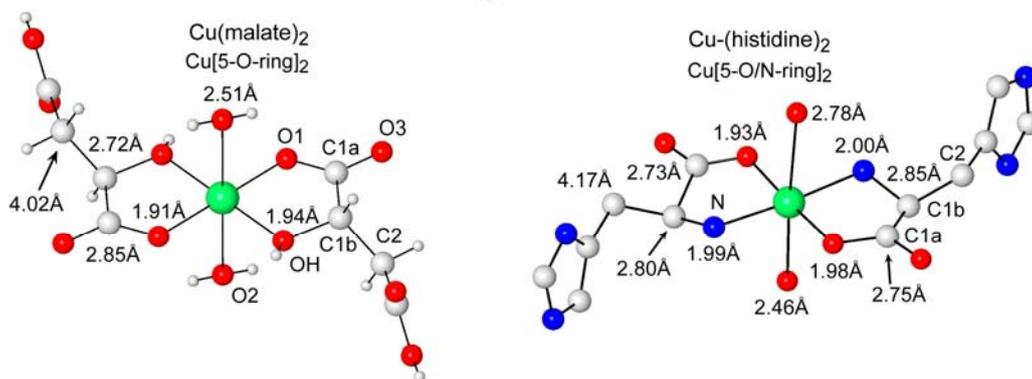


Figure 2

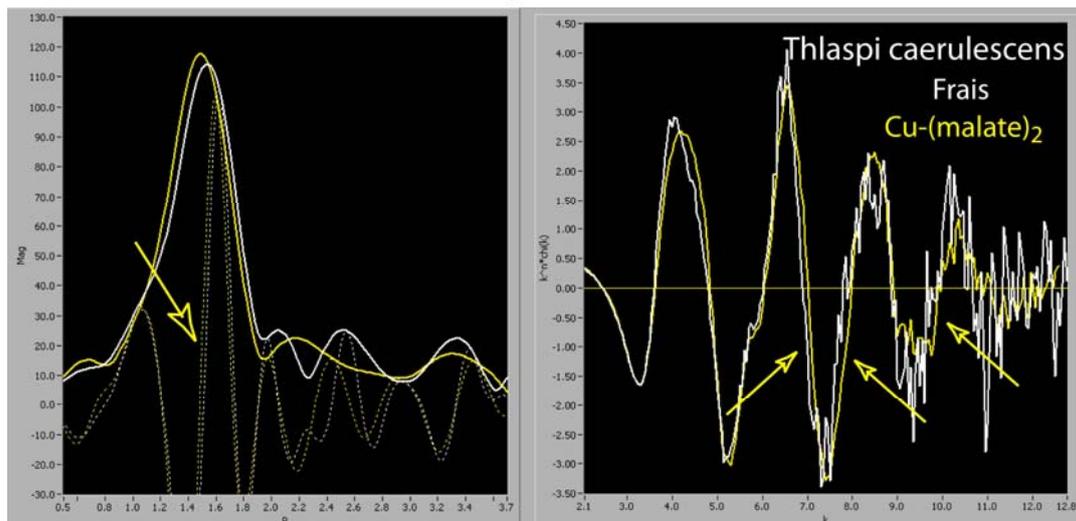


Figure 3

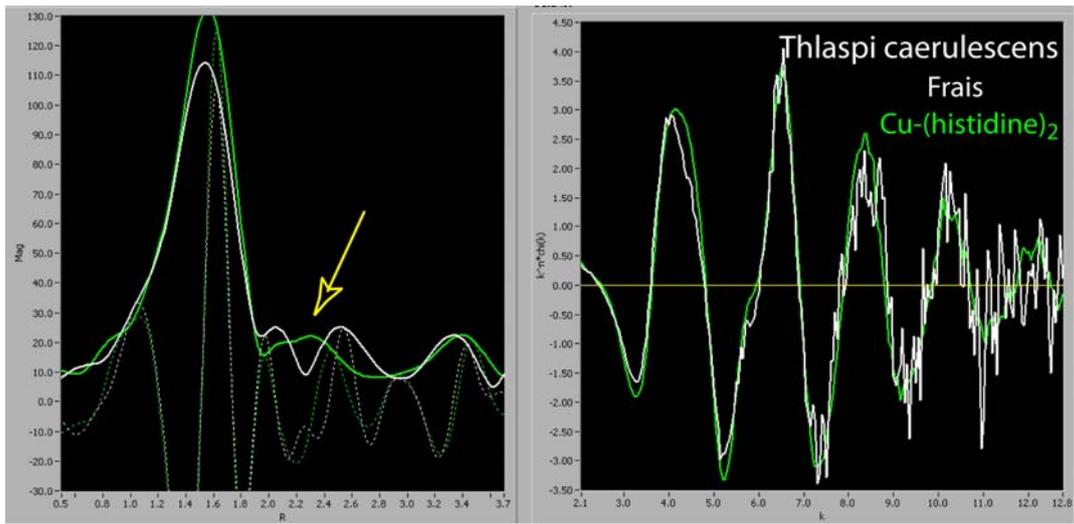


Figure 4

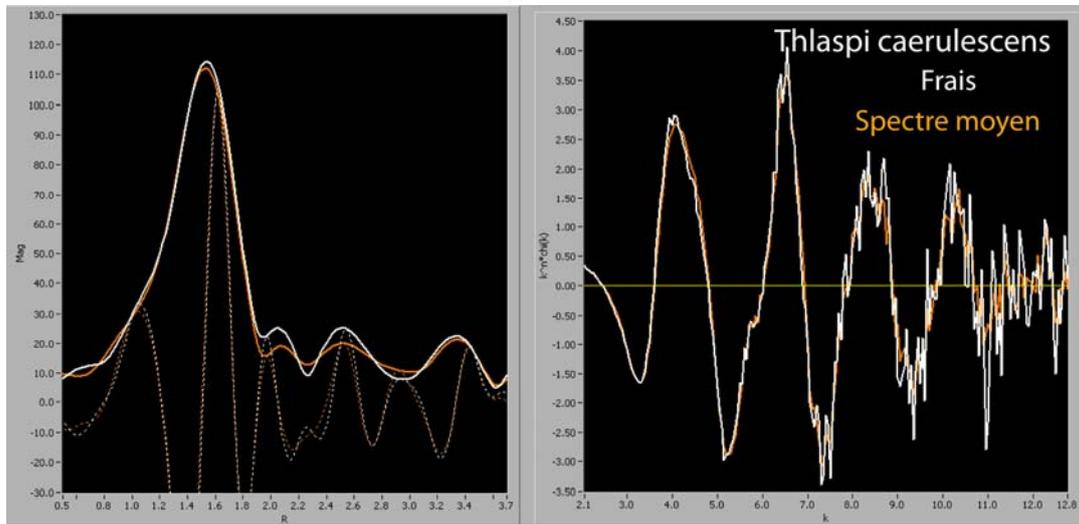


Figure 5

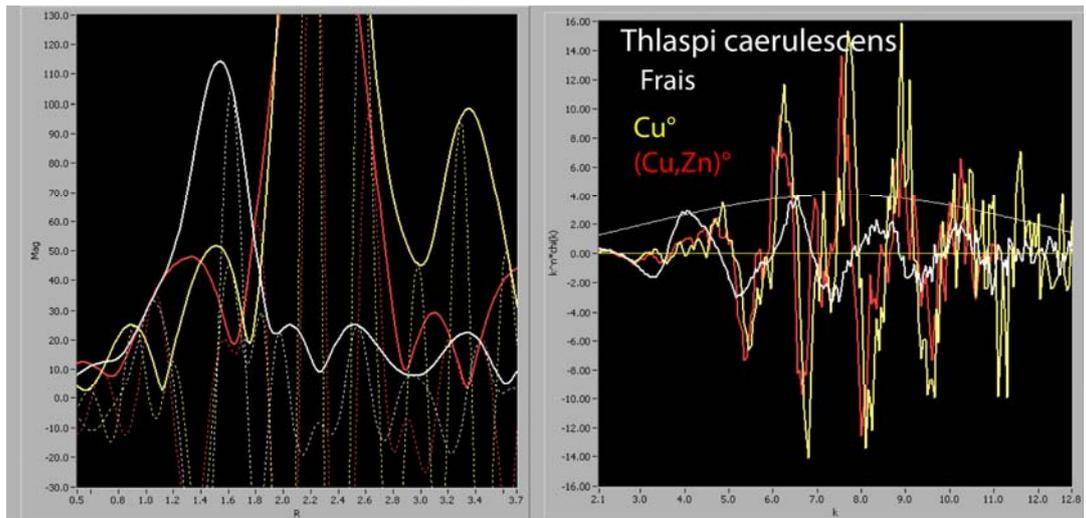


Figure 6