

Rapport du projet 30-02-756

Ce projet est l'extension des projets 30-02-656 (2004) et 30-02-709 (2005) réalisés par Tatiana Kirpichtchikova pendant sa thèse de 3^{ième} cycle. Pour mémoire, la Phase I du projet avait pour but de caractériser des formes chimiques et structurales du cuivre et du zinc dans un sol maraîcher de la plaine de Pierrelaye (Oise, France) contaminé par irrigation avec des eaux usées non clarifiées de la ville de Paris. Cette première phase du projet est achevée. Elle a abouti à la publication d'un article (Kirpichtchikova, 2006) dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

La Phase II, démarrée en 2006, consiste à comprendre les mécanismes de rétention des métaux lourds sur les particules de tourbes et à l'interface tourbe/racine, qui interviennent dans l'une des étapes du procédé de traitement des eaux et des matières solides contaminées dénommé « Jardin filtrant » et développé par la société Phytorestore (www.phytorestore.com). L'étape, sur laquelle nous travaillons, consiste à filtrer les lixiviats issus du sol de Pierrelaye à travers un casier contenant un mélange de tourbe blonde (BL) et brune (BR) et végétalisé par des roseaux (*Phragmites australis*) et des saules (*Salix viminalis*). L'importance scientifique et technologique de la découverte lors de la Phase I de la formation d'agrégats micrométriques de grains nanocristallins de cuivre métallique par les roseaux, conjugué à la réduction de 30 % du temps de faisceau attribué par rapport à notre demande de l'an passé, nous a conduit à privilégier l'étude du cuivre en 2006.

La Figure 1a représente les spectres EXAFS mesurés à 10 K de quatre échantillons de tourbe sur lesquelles du cuivre a été adsorbé à des concentrations comprises entre ~0.3 et 3 mg de Cu par gramme de matière sèche. La superposition des quatre spectres indique que le complexe Cu-matière organique (Cu-MO) ne dépend ni du type de tourbe, ni de la concentration en cuivre. Les légères différences spectrales (flèches rouges de la **Figure 1b**) observées à basse concentration entre la tourbe brune (CuBR 0.319 mg/g) et blonde (CuBL 0.378 mg/g) s'expliquent par la présence de cuivre dans la tourbe brune originelle (0.47 mg/g, spectre TBR). Cette espèce native, probablement de nature minérale, est détectée lorsque la quantité de cuivre ajouté est faible. Dans l'échantillon CuBR 0.319 mg/g, elle représente 14.7 % du cuivre total. En conclusion, dans la tourbe non végétalisée, le complexe Cu-MO est unique.

L'étude de la spéciation du cuivre dans la rhizosphère de *Phragmites australis* a été réalisée en couplant microspectroscopie X (température ambiante), pour identifier les espèces individuelles, et EXAFS de poudre (basse température), pour les dénombrer dans le volume et s'assurer qu'il n'y en avait pas d'autres. La microspectroscopie X a mis évidence l'existence de deux espèces individuelles; des agrégats de Cu(0) nanocristallin (Cu nano) d'origine biogénique, et une espèce Cu-MO (Cuorg). Le spectre EXAFS moyen de la rhizosphère à 10 K (PA) possède la même fréquence que le spectre μ -EXAFS de l'espèce Cuorg, par contre son amplitude est supérieure (**Figure 2**). Pour savoir si cette différence est due à la présence de Cu(0) ou bien à la différence de température d'enregistrement des deux spectres, le spectre PA a été comparé à ceux de Cu nano à 300 K et de CuBL 0.378 mg/g à 10 K, en supposant que la présence de rhizosphère ne change pas la nature du complexe Cu-MO. La Figure 2 montre que les spectres PA et CuBL 0.378 mg/g sont quasiment superposables. On en conclut que la différence d'amplitude résulte de la différence de température d'enregistrement, et donc que l'espèce Cu nano est minoritaire dans la rhizosphère de *Phragmites australis*.

Puisque le cuivre est très majoritairement présent sous forme organique, nous avons cherché à identifier la nature des ligands organiques auxquels Cu est complexé. Pour cela, les spectres EXAFS du cuivre de concentration de 2.00 mg/g complexé à des acides fulviques (SRFA) et humiques (ESHA et FPHA) de référence provenant de l'International Humic Substances Society ont été enregistrés. En effet, l'analyse par RMN ¹³C (Thorn, 1989) a

montré que les acides humiques (ESHA et FPHA) possèdent majoritairement des carbones aromatiques (50 % vs. 16 % de carbone aliphatique pour ESHA et 47 % vs. 19 % de carbone aliphatique pour FPHA) tandis que l'acide fulvique (SRFA) contient principalement des carbones aliphatiques (35 % vs. 22 % de carbone aromatique). La Figure 3 montre que les spectres PA et CuBL 0.378 mg/g sont plus proches des spectres des acides humiques que du spectre de l'acide fulvique. Le cuivre se fixe donc principalement à des ligands aromatiques. Le spectre de l'acide humique FPHA, qui possède le plus de carbone aliphatique, est l'acide humique le plus proche de SRFA (ceci se voit assez bien sur la première oscillation).

En conclusion, une nouvelle demande de temps faisceau sera déposée pour préciser la nature des ligands aromatiques auxquels le cuivre est complexé. Ceci se fera en enregistrant des références Cu-composés aromatiques de structure connue et plus simple (faible masse moléculaire), comme par exemple du benzoate de cuivre et du salicylate de cuivre. De plus, il nous paraît intéressant de compléter cette étude sur la rhizosphère de *P. australis* par l'enregistrement du spectre EXAFS moyen de la rhizosphère du saule (*Salix Australis*) pour connaître l'effet de l'activité racinaire de cet arbre, souvent utilisé en phytoremédiation, sur la spéciation du cuivre.

Communication

Matynia A., Manceau A., Spadini L., Jacquet T. (2006) Retention mechanism of Zn and Cu from wastewater by vegetated peat. *Joint Meeting of the Clay Minerals Society and French Clay Group*. June 3-7, Ileron Island, France.

References

- Kirpichtchikova T.A., Manceau A., Spadini L., Panfili F., Marcus M.A., Jacquet T.: Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2163-2190.
- Thorn K. A., Folan D. W., and MacCarthy P.: Characterization of the International Humic Substances Society Standard and Reference Fulvic and Humic Acids by Solution State Carbon-13 (^{13}C) and Hydrogen-1 (^1H) Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. *U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 89-4196, Denver, CO, 93 pp.*

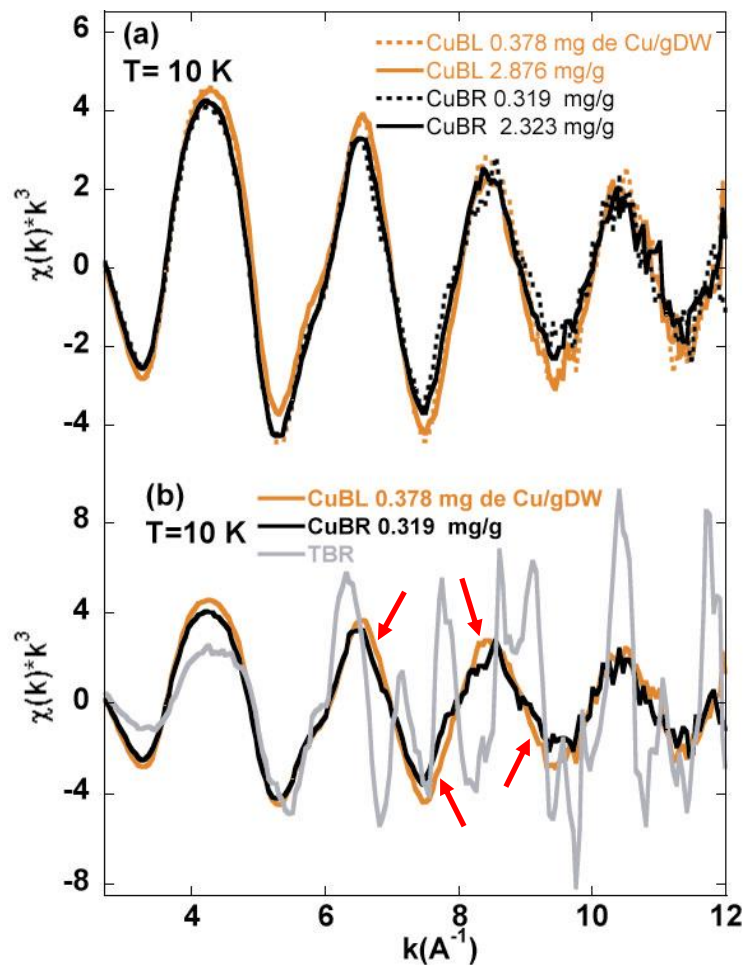


Figure 1 Spectres EXAFS enregistrés au seuil du cuivre à 10 K (a) Echantillons provenant des isothermes d'adsorption et (b) leur comparaison avec le cuivre original dans la tourbe brune.

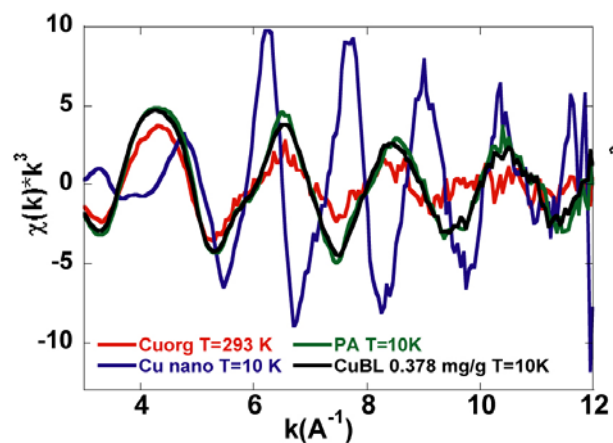


Figure 2 Comparaison entre les spectres μ -EXAFS du complexe organique (Cuorg) et de Cu(0) nanocristallin, et le spectre EXAFS moyen du complexe organique dans la rhizosphère de *Phragmites australis* (PA).

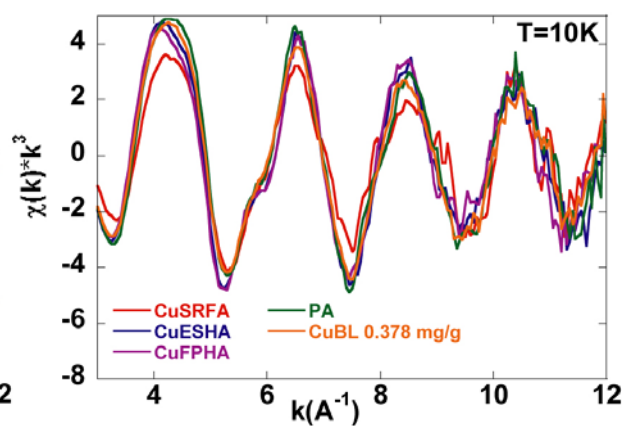


Figure 3 Comparaison entre les spectres EXAFS moyens des acides fulvique (CuSRFA) et humiques (CuESHA, CuFPHA) et les spectres des complexes organiques des échantillons végétalisés (PA) et non végétalisés (CuBR 0.319 mg/g).