

Rapport du projet 30-02-810

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 et fait suite au projet 30-02-756 (2006) commencé pendant ma 1^{ière} année de Doctorat. Pour mémoire, la Phase I du projet avait pour but de caractériser les 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 dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Kirpichtchikova et al., 2006) et d'un second dans *Environmental Science & Technology* (Manceau et al., 2007).

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 (TBL) et brune (TBR) 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 l'an passé (12 vs. 18 shifts demandés), nous ont conduit à privilégier l'étude du cuivre en 2006 et en 2007, au détriment de celle du zinc.

Les mesures réalisées en 2006 avaient montré que le complexe Cu-matière organique (Cu-MO) ne dépend ni du type de tourbe ni de la concentration en cuivre pour des concentrations comprises entre ~0.3 et 3 mg de Cu par gramme de matière sèche (300 à 3000 ppm). Puisque les macromolécules organiques naturelles sont polyfonctionnelles, ce résultat suggère que les sites de haute affinité sont déjà saturés dès 300 ppm, et donc seuls les sites majoritaires de faible affinité sont détectés aux concentrations intermédiaires et hautes ($[Cu] \geq 300$ ppm). Nous nous sommes attachés en 2007 à identifier les sites de haute affinité à partir des expériences suivantes:

- + Les fractions acides insolubles dites 'humiques' (HA=humic acid) et 'fulviques' (FA= fulvic acid), ainsi que la fraction soluble riche en molécules de faible poids moléculaire (DOM=dissolved organic matter) ont été séparées. Puis 60 et 3000 ppm de cuivre ont été fixés sur chacune d'entre elles.

- + Des composés modèles de coordination connue ont été synthétisés à partir des données structurales contenues dans la base CSD et des constantes de complexation du cuivre, lorsqu'elles étaient disponibles. Les ligands organiques choisis correspondent aux groupements chimiques majoritairement présents dans la matière organique. Les spectres de ces références ont été utilisés pour reconstruire les spectres des fractions HA, FA et DOM.

Les spectres EXAFS des trois fractions sont reproduits dans la figure 1. On peut les séparer en deux groupes. Le groupe I (tracé continu), qui comprend les échantillons DOMTBR300, DOMTBL100, HATBR60, FATBR60 et HATBL60, se distingue par la présence de deux épaulements à 7.2 et à 7.8 Å⁻¹ (flèche rouge). La concentration en cuivre est comprise entre 60 ppm et 300 ppm. Le groupe II (pointillé), qui comprend les échantillons dont la concentration en Cu est ≥ 300 ppm, a un spectre moins structuré, semblable à celui observé en 2006 sur les échantillons bruts non fractionnés (TBR et TBL). Le cuivre se complexe donc à la matière organique selon deux mécanismes distincts qui dépendent de la concentration, et par conséquent sur deux types de site d'affinité différente.

Les spectres des composés modèles sont présentés dans la figure 2. Les deux épaulements observés à basse concentration sur les échantillons de tourbe sont également observés sur les spectres du phthalate, du lactate, du furanate, et du salicylate. *A contrario*, les spectres du citrate et du gluconate ressemblent à ceux du groupe II. L'oxalate et le méthymethoxyacetate de cuivre se distinguent de tous les autres, notamment par la présence de hautes fréquences. Celles-ci sont imputables à une structure bien ordonnée dans le cas de l'oxalate et à la présence de paires Cu-Cu dans le cas du méthymethoxyacetate de cuivre. Le spectre du thiolactate de cuivre à une fréquence principale plus élevée du fait de la présence de paires Cu-S. Ces paires sont totalement absentes dans les échantillons de tourbe.

Trois références sont nécessaires et suffisantes pour reconstruire l'ensemble des données: le phthalate, le salicylate et le citrate (Fig. 3, Tableau 1). Le premier type de complexe est majoritaire à basse concentration, le second à concentration intermédiaire et le troisième à haute concentration. Le cuivre possède donc une très grande affinité pour les groupements fonctionnels de type phthalate, qui sont portés par des noyaux aromatiques. Les complexes Cu-phthalate sont toujours dominants à basse concentration quelle que soit la fraction organique, mais ils seraient proportionnellement plus abondants dans la fraction soluble (DOM). Ce résultat, s'il est confirmé par les mesures à très basse concentration (60 ppm) des échantillons DOMTBL, FATBL et FATBR prévues en 2008, est important car cette fraction est la plus labile et également la plus phytotoxique.

Références

- Kirpichtchikova T. A., A. Manceau, L. Spadini, F. Panfili, M. A. Marcus, and T. Jacquet. 2006. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**:2163-2190.
- Manceau A., K. L. Nagy, M. A. Marcus, M. Lanson, N. Geoffroy, T. Jacquet, and T. Kirpichtchikova. 2007. Formation of metallic copper nanoparticles at the soil-root interface. *Environmental Science & Technology*, soumis.

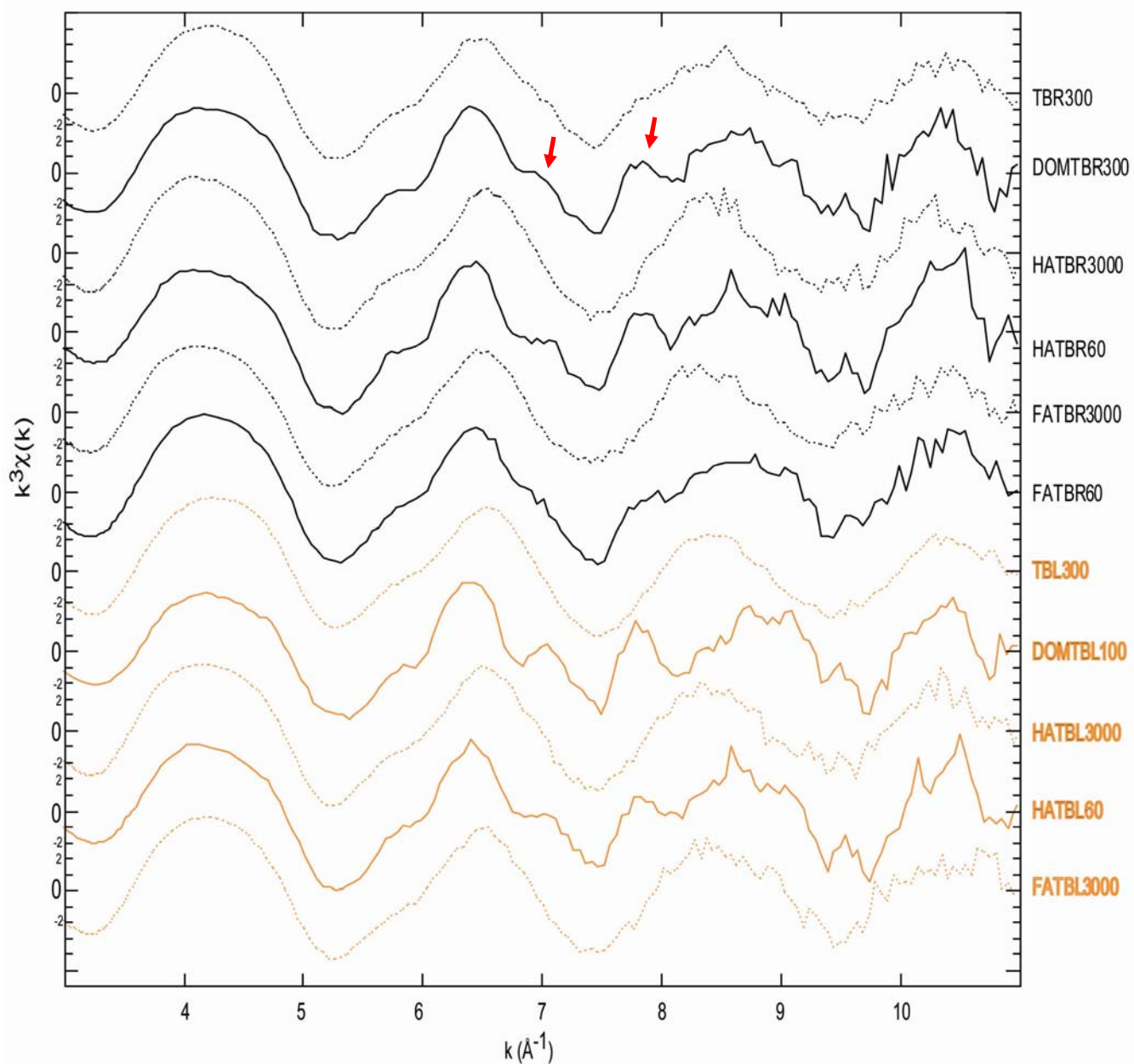


Fig 1 Spectres EXAFS enregistrés au seuil du cuivre à 10 K d'échantillons de tourbe blonde et brune brute (TBL et TBR), de matière organique dissoute issue des deux types de tourbe (DOMTBL et DOMTBR), et d'acides humiques et fulviques extraits des deux tourbes (FATBL, HATBL, FATBR et HATBR) pour différentes concentrations en cuivre.

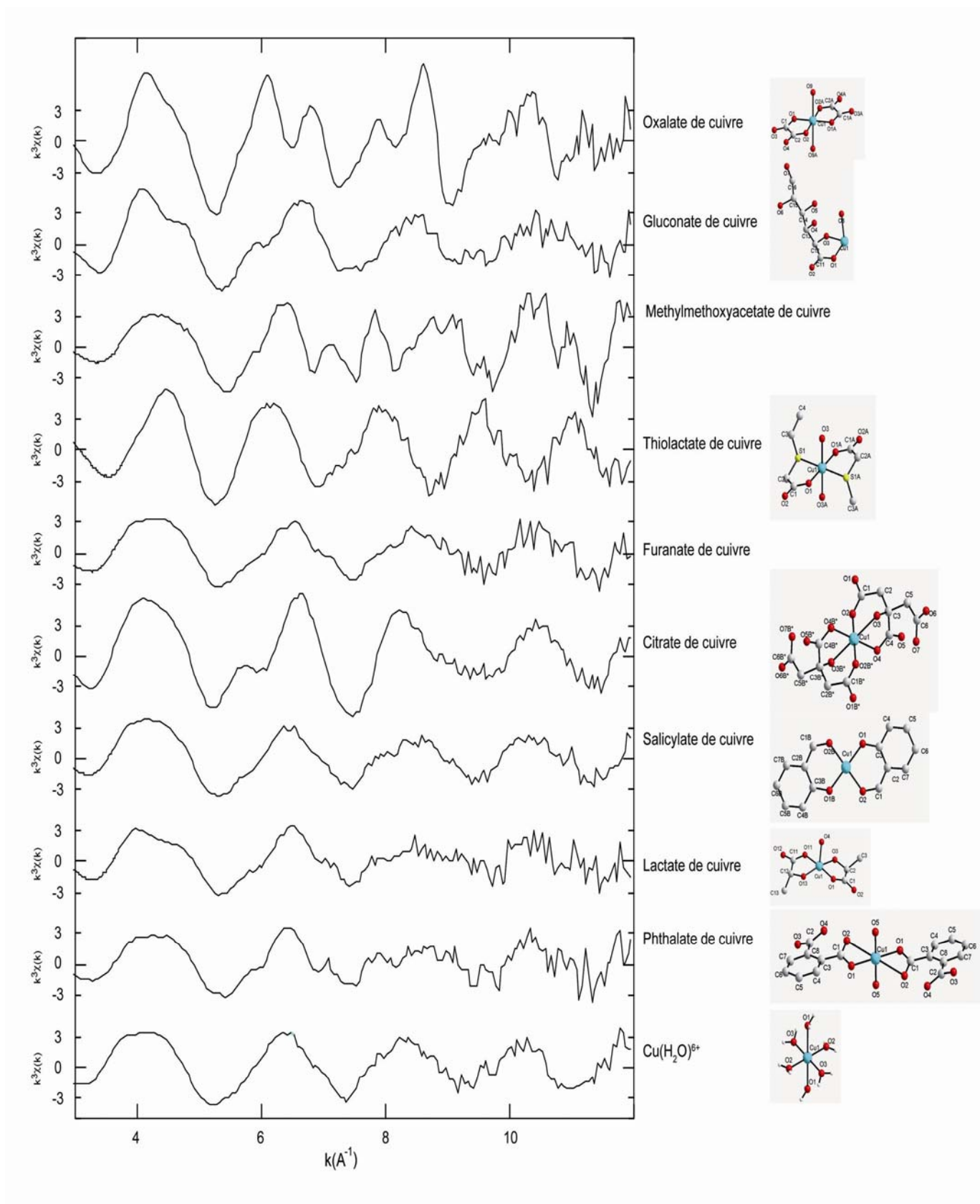


Fig. 2 Spectres EXAFS à 10 K au seuil du cuivre de références organiques.

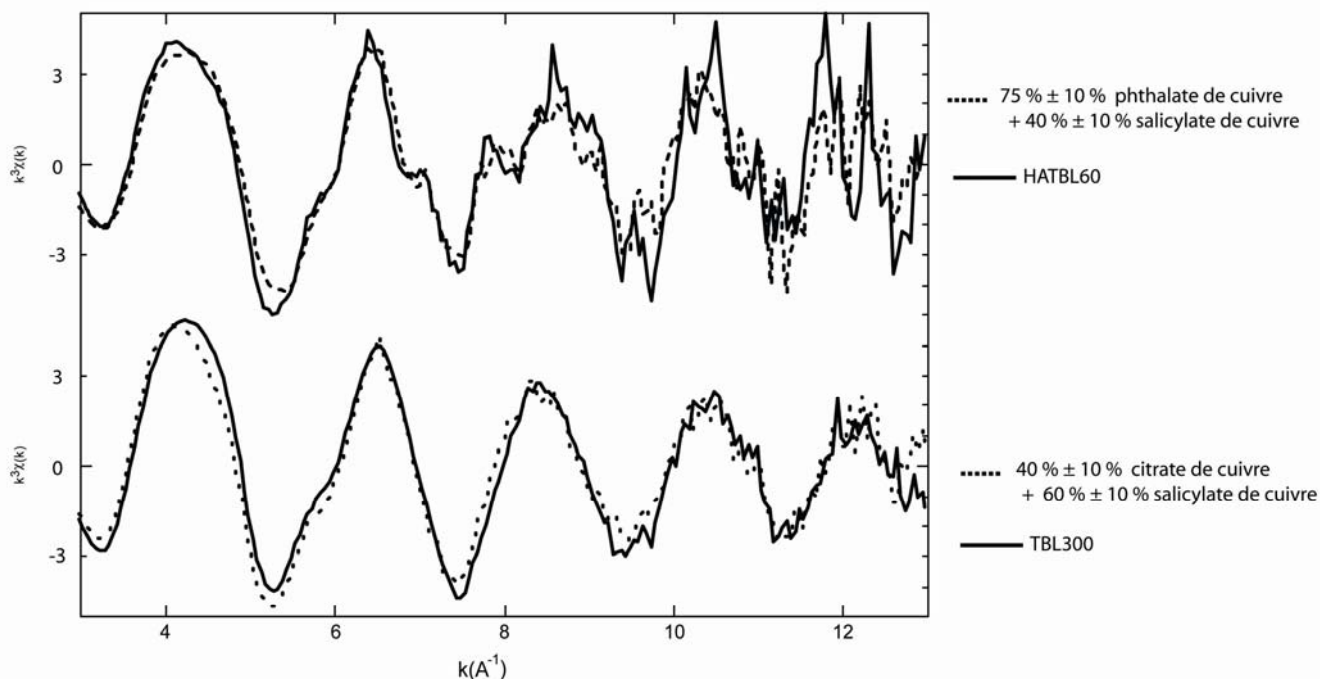


Fig. 3 Reconstruction de deux spectres d'échantillons de tourbe du groupe I (HATBL60) et du groupe II (TBL300).

Tableau 1 Proportion des complexes de cuivre dans les échantillons de tourbe.

	% Salicylate de cuivre*	% Citrate de cuivre*	% Phthalate de cuivre*	Somme des moindres carrés
Echantillons du groupe I				
DOMTBR300	50		70	$1.3 \cdot 10^{-1}$
HATBR60	45		75	$1.9 \cdot 10^{-1}$
FATBR60	55		65	$3.2 \cdot 10^{-1}$
DOMTBL100	35		80	$2.6 \cdot 10^{-1}$
HATBL60	40		75	$2.4 \cdot 10^{-1}$
Echantillons du groupe II				
TBR300	50	40		$4.9 \cdot 10^{-2}$
HATBR3000	45	55		$1.0 \cdot 10^{-2}$
FATBR3000	50	45		$7.0 \cdot 10^{-2}$
TBL300	60	40		$8.0 \cdot 10^{-2}$
HATBL3000	60	40		$7.8 \cdot 10^{-2}$
FATBL3000	60	40		$1.1 \cdot 10^{-1}$

* $\pm 10 \%$