

## L'adsorption du Fe(II) par les substances humiques : de l'expérimentation à la modélisation

C. Catrouillet<sup>a</sup> (doctorante), M. Davranche<sup>a</sup> (maitre de conférences), A. Dia<sup>a</sup> (directrice de recherche), M. Bouhnik-Le Coz<sup>a</sup> (ingénieur d'étude), R. Marsac<sup>b</sup> (post-doctorant), O. Pourret<sup>c</sup> (maitre de conférences), G. Gruau (directeur de recherche)

<sup>a</sup> Géosciences Rennes UMR 6118, Université Rennes 1, CNRS, 35042 Rennes cedex, France

<sup>b</sup> Institute for Technology, Institute for Nuclear Waste Disposal, D-76021 Karlsruhe, Germany

<sup>c</sup> HydrISE, Institut Polytechnique LaSalle Beauvais, 60026 Beauvais cedex, France

La matière organique (MO), et plus spécialement les substances humiques (SH), sont connues pour complexer de nombreux métaux comme les terres rares, Al, Mn, Mg... Cependant, il existe peu d'étude sur les interactions entre le Fe(II) et la MO (Schnitzer et Skinner, 1966; Van Dijk, 1971; Rose et Waite, 2003; Yamamoto et al., 2010). Or, bien comprendre et quantifier la complexation du Fe(II) par les SH est crucial, notamment pour les solutions de sol réduites comme celles des tourbières, des zones humides... En effet, dans ces eaux, les concentrations en Fe(II) et en MO sont fortes et les interactions entre Fe(II) et MO sont probablement très importantes et capables de contrôler en partie les processus de dissolution réductrices des oxydes de Fe comme suggéré par Davranche et al. (2012).

Nous avons donc réalisé des expériences de complexation de Fe(II) par des acides humiques (AH) (Léonardite) en fonction du pH (de 1.95 à 9.90) en conditions anaérobies. Le Fe(II) est fortement complexé par les AH. Afin de paramétrer et d'expliquer les mécanismes mis en jeu, les résultats expérimentaux ont été modélisés en couplant un programme de fit PHREEPLOT à un modèle spécifique de la complexation des cations par la MO, PHREEQC-Model VI. Les valeurs des paramètres de complexation spécifiques du modèle, confirme une forte sorption du Fe(II) par les AH ( $\log K_{MA} = 2.19 \pm 0.16$ ,  $\log K_{MB} = 4.46 \pm 0.47$  et  $\Delta LK_2 = 3.90 \pm 1.30$ ). A l'aide de PHREEQC-Model VI, il a été possible de déterminer la distribution du Fe(II) sur les différents sites de complexation des HA décrits dans le modèle. Ainsi, le Fe(II) forme majoritairement des complexes bidentates, quelques tridentates et très peu de monodentates avec les AH. Le Fe(II) est majoritairement complexé aux groupements carboxyliques à pHs acides et neutres et aux groupements phénoliques et carboxyphénoliques à pHs basiques et ce, majoritairement sous forme  $Fe^{2+}$ ,  $Fe(OH)^+$  n'apparaissant qu'à pHs basiques (pH 8.13 et 9.9).

La MO apparait donc ici comme un facteur majeur du control de la spéciation et la biodisponibilité du Fe(II) en conditions anaérobies. De plus, la formation des complexes Fe(II)-AH pourraient être déterminante dans la formation de ponts cationiques de Fe(II) et influencer, notamment, la sorption de contaminants comme l'As.

### Références :

Davranche, M., Dia, A., Fakih, M., Nowack, B., Gruau, G., Ona-nguema, G., Petitjean, P., Martin, S., Hochreutener, R., 2013. Organic matter control on the reactivity of Fe(III)-oxyhydroxides and associated As in wetlands soils: A kinetic modeling study. *Chem. Geol.* 335, 24-35.

Schnitzer, M., Skinner, S., 1966. Organo-metallic interactions in soils: 5. Stability constants of  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{++}$ , and  $Zn^{++}$ -Fulvic Acid Complexes. *Soil Science.* 102, 361-365.

Van Dijk, H, 1971. Cation Binding Humic Acids. *Geoderma.* 5, 53-67.

Rose, A. L., Waite, T. D., 2003. Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters. *Mar. Chem.* 84, 85-103.

Yamamoto, M., Nishida, A., Otsuka, K., Komai, T., Fukushima, M., 2010. Evaluation of the binding of iron(II) to humic substances derived from a compost sample by colorimetric method using ferrozine. *Bioresour. Technol.* 101, 4456-4460.