



Colloïdes, nanoparticules et éléments traces : vers une meilleure compréhension de leur comportement dans les sols

Mathieu Pédrot

► To cite this version:

Mathieu Pédrot. Colloïdes, nanoparticules et éléments traces : vers une meilleure compréhension de leur comportement dans les sols. Géochimie. Université de rennes 1, 2018. tel-02421590

HAL Id: tel-02421590

<https://insu.hal.science/tel-02421590>

Submitted on 20 Dec 2019

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.

Université de Rennes

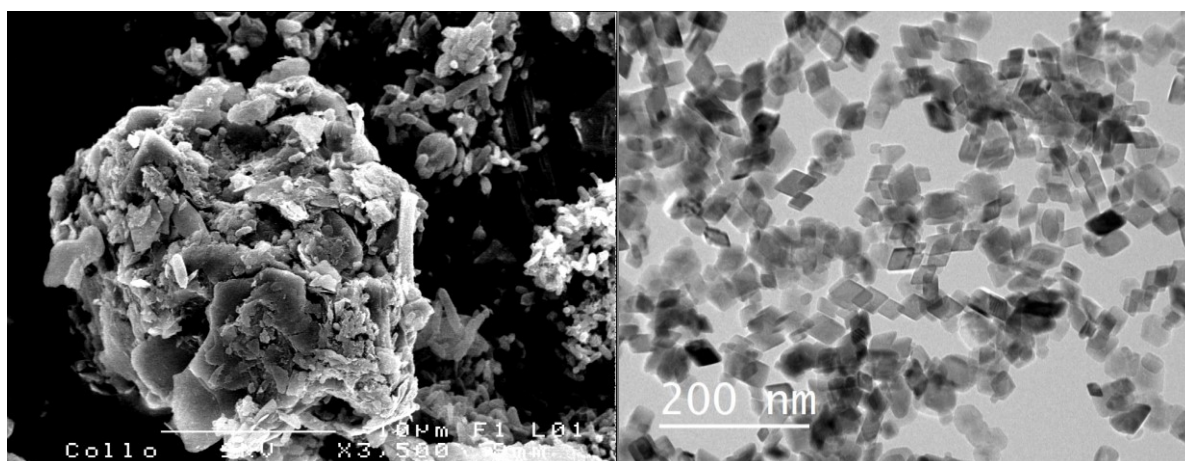
Mention : Sciences de la Terre et de l'Environnement

Mathieu Pédrot

Maître de Conférences

En vue de l'obtention du diplôme d'Habilitation à Diriger des
Recherches

Colloïdes, nanoparticules et éléments traces : vers une
meilleure compréhension de leur comportement dans les
sols



Soutenance le 21 septembre 2018, à Géosciences Rennes, devant le jury composé de :

Isabelle Lamy (DR INRA, ECOSYS, Thiverval-Grignon) - Rapporteur

Cécile Quantin (Pr, GEOPS, Orsay) - Rapporteur

Michael Komárek (Pr, Faculté des Sciences Environnementales, Prague) - Rapporteur

Armand Masion (DR CNRS, CEREGE, Aix-en-Provence) - Examineur

Gaël Le Roux (CR CNRS, ECOLAB, Toulouse) - Examineur

Francisco Cabello-Hurtado (MC, ÉCOBIO, Rennes) - Examineur

Table des matières

Partie A : Présentation du candidat	3
I. Identité et domaine de recherche	3
II. Cours universitaire et expériences professionnelles	4
1. Formation	4
2. Expériences de recherche	4
3. Expériences en enseignement	4
III. Responsabilités collectives et animation scientifique	5
1. Activité de recherche	5
2. Administration et expertises scientifiques	6
IV. Formation à et par la recherche et responsabilité d'encadrement	7
V. Activité d'enseignement	8
VI. Production scientifique	9
IV. Diffusion des travaux et rayonnement	11
Partie B : Synthèse des activités de recherche et perspectives	13
I. Synthèse des activités de recherche	13
1. Contexte des travaux	13
2. Chronologie des travaux de recherche menés	15
3. Le rôle des colloïdes dans le contrôle de la mobilité des éléments traces et ses conséquences sur la composition élémentaire des solutions de sols	16
4. Formation des colloïdes mixtes Fe/MO : structure, rôle dans la séquestration des éléments et biodisponibilité de la phase ferrique	20
5. Les terres rares et la spéciation du Ce en solution	27
6. Les nanoparticules de Fe manufacturées	29
7. Conclusions	34
II. Perspectives de recherche	35
1. Les nanoparticules d'oxydes de Fe manufacturées : quel peut-être leur impact environnemental ?	35
2. Objectifs et hypothèses de travail	43
3. Démarche scientifique et organisation du projet de recherche	44
4. Les retombées attendues	48
III. Références	50

Partie A : Présentation du candidat

I. Identité et domaine de recherche

Mathieu Pédrot

Née le 04/04/1982

Marié, 1 enfant

MC - Université de Rennes - Section CNU 35 - Laboratoire Géosciences Rennes

Adresse Personnelle :

Appt C21

7, Rue Sophie Germain

35235 Thorigné-Fouillard

Adresse Professionnelle :

Géosciences Rennes

Université de Rennes 1

263 avenue du Général Leclerc

35042 Rennes Cedex

E-mail : mathieu.pedrot@univ-rennes1.fr

Tél: 02 23 23 60 83

Situation actuelle : Maître de Conférences - Entrée en fonction le 01/09/2010 - Université de Rennes 1, Géosciences Rennes (UMR CNRS 6118).

Domaine de recherche : Étude des mécanismes et paramètres clés régissant l'acquisition et l'évolution de la composition chimique des eaux, en se focalisant notamment sur la détermination et la compréhension des interactions entre le compartiment colloïdal/nanoparticulaire et les éléments traces dans les environnements de surface.

Mot-clés : Biogéochimie - Colloïdes - Nanoparticules - Sol - Eau - Bactéries - Fe - Éléments traces - Terres Rares - Chimie analytique

Compétences :

- 11 années d'activités de recherche et d'enseignement
- Auteur de 18 publications de rang A
- Supervision de 5 étudiants en Master II recherche et de 2 doctorants.
- Porteurs ou co-porteurs de plusieurs projets de recherches (> 300 k€)
- H-index de 12 avec 618 citations ([google scholar](https://scholar.google.com/citations?user=...))
- Maîtrise de nombreuses techniques d'analyses géochimiques, minéralogiques, microbiologiques et de techniques d'imagerie

II. Cours universitaire et expériences professionnelles

1. Formation

- 2006-2009 **Doctorat en Sciences de la Terre**, Géosciences Rennes, Université de Rennes 1. Soutenue le 9 octobre 2009, Bourse MESR.
Titre : “Colloïdes et compositions élémentaires des solutions de sols”
Directrices : Aline Dia et Mélanie Davranche.
- 2004-2006 **Master Sciences de l'Environnement**, parcours BES (Bassin, Eau, Sol), Université de Rennes 1.
Matières principales : Géochimie de surface, Pédologie, Hydrologie, Hydrogéologie, Géologie, Écologie.
- 2003-2004 **Licence en Biologie des Organismes**, Université de Rennes 1.
Matières principales : Biologie, Chimie, Biochimie, Biologie moléculaire, Microbiologie, Informatique.
- 2001-2003 **DEUG SVT** (Sciences de la Vie et de la Terre), UCO (Université Catholique de l'Ouest à Guingamp).
Matières principales : Biologie, Microbiologie, Biochimie, Géologie, Écologie, Chimie, Outils statistiques.

2. Expériences de recherche

- 2010-actuel **Maître de Conférences**, Université de Rennes 1
- 2009-2010 **Post-doctorat, ATER**, Université de Rennes 1
- 2006-2009 **Doctorat** réalisé au laboratoire Géosciences Rennes (UMR 6118 et Université de Rennes 1).
Sujet : "Colloïdes et compositions élémentaires des solutions de sols".
- 2006 **Stage recherche** en Master 2 Sciences de l'Environnement parcours BES (Bassin, Eau, Sol), Géosciences Rennes-UMR 6118, Université de Rennes 1.
Sujet : Mobilisation colloïdale d'éléments traces réputés immobiles (Ti, Th).

3. Expériences en enseignement

- 2010-actuel **Maître de Conférences**, Université de Rennes 1 (192h éq. TD)
Enseignements : Chimie de l'Environnement, Pédologie, Biogéochimie, Hydrologie, Hydrogéologie, Outils statistiques
- 2009-2010 **ATER**, Université de Rennes 1 (96h éq. TD)
Enseignements : Biogéochimie, Pédologie, Hydrochimie, Hydrologie, Hydrogéologie et Géologie.
- 2006-2009 **Moniteur**, Université de Rennes 1 (64h éq. TD x 3 années)
Enseignements : Biogéochimie, Pédologie, Hydrochimie, Hydrologie, Hydrogéologie et Géologie.

III. Responsabilités collectives et animation scientifique

1. Activité de recherche

Responsabilité de projets scientifiques.

5. Programme interne OSUR - AO RISCE (2017). Fractionnement élémentaire au sein de communautés microbiennes ferro-oxydantes. 3 K€. Responsable du projet : Mathieu Pédrot (Géosciences Rennes).
4. Programme Actions Interdisciplinaires - COPIL MI INSU CNRS (2017) - Devenir et impact environnementAL de nanoparticules de fEr manufacturées dans un sol : rôle des états de surface, actions et rétroactions du vIvaNt sur le milieu (ALIEN), 19.5 k€. Responsable du projet : Mathieu Pédrot (Géosciences Rennes).
3. Programme INSU-SIC EC2CO BIOHEFFECT/ECODYN (2015-2016) Nanoparticules et assemblages multiphasiques : Devenir et influence de leur transport sur la solubilisation du COD et des éléments traces (NanoOrgaTraces), 32 K€. Responsable du projet : Mathieu Pédrot (Géosciences Rennes).
2. Programme de l'Université Rennes 1 Défis scientifiques émergents - Préciput ANR (2014-2015) Interactions nanoparticules manufacturées / Sol et impact sur la solubilisation du carbone organique et des éléments traces métalliques dans les eaux (NANOSOLEAU) (7 k€) Responsable du projet : Mathieu Pédrot (Géosciences Rennes).
1. Programme interne OSUR (2013). Colloïdes naturels et nanoparticules manufacturées : Assemblage synergique ? 3 K€. Responsable du projet : Mathieu Pédrot (Géosciences Rennes).

Participation à des projets scientifiques.

4. Programme de soutien de Rennes Métropole à l'Acquisition d'équipements scientifiques (2017). Analyse de l'impact environnemental des nanoparticules, 71 k€. Responsable du projet : Aline Dia (Géosciences Rennes).
3. Programme de l'Université Rennes 1 Défis scientifiques émergents - Préciput ANR (2016 et 2017) Nanoparticle Surface State Impact on soil trace Elements bioavailability (NESSIE), 7 k€. Responsable du projet : Aline Dia (Géosciences Rennes).
2. Programme EC2CO-CNRS 2011-2012 Integrated analysis of the microbial community of a microbial mat implicated in the oxydation of iron by méta-omics (SANGFEE). Responsable du projet : Achim Quaiser (Ecobio).
1. Programme ANR non-thématique : 'Jeune chercheur(se)' (2011-2015) 'Arsenic, Fe, organic matter association : Can wetlands be a source of Arsenic for underlying aquifers', ARSENGORG, 207 K€. Responsable du projet : Mélanie Davranche (Géosciences Rennes). Coordinateur de la tâche 1 : Mathieu Pédrot.

Projets en cours d'évaluation.

4. Projet ANR JCJC C-FACTOR : Contaminants FAte is ConTrolled by colloidal ORganic matter speciation. Responsable du projet : Rémi Marsac (Géosciences Rennes). Co-Coordinateur de la tâche 2 : Mathieu Pédrot. Soumis en Mars 2018.

3. Projet ANR PRC STAR-SPECTRE : SpeciaTion As a clue of Rare Earth Element tranSfer ProcEsses and reaCTivity in suRface Environments. Responsable du projet : Aline Dia (Géosciences Rennes). Coordinateur de la tâche 2 : Mathieu Pédrot. Soumis en Mars 2018.
2. Projet ANR PRC INCA : Influence of Fe – organic matter Nano-aggregates structural organization on their Capacity to Adsorb metals and metalloids. Responsable du projet : Delphine Vantelon (SOLEIL). Coordinateur de la tâche 2 : Mathieu Pédrot. Soumis en Mars 2018.
1. Demande Allocation de Recherche Doctorale (ARED-Région Bretagne). NANO FER : Spéciation et mobilité des NANOparticules de FER et des contaminants/nutriments associés dans les sols. Responsables de la demande : Mathieu Pédrot et Rémi Marsac (Géosciences Rennes). Soumis en Février 2018.

2. Administration et expertises scientifiques

Administration scientifique de la recherche.

- Responsable scientifique du service spécialisé '[Géochimie Élémentaire et Moléculaire](#)' de Géosciences Rennes depuis Janvier 2011. Ce service est un centre de ressources analytiques dédié aux analyses élémentaires et moléculaires d'échantillons environnementaux (eaux, solutions de sols, végétaux, micro-organismes, échantillons biogéniques...). Cette structure est ouverte aux chercheurs de Géosciences Rennes et des unités constitutives de l'Observatoire des Sciences de l'Univers de Rennes (OSUR), aux établissements de recherche qui collaborent avec ces unités et éventuellement dans une proportion moindre, et sous réserve de disponibilité, à des organismes privés. Ce service regroupe la gestion de nombreux appareils analytiques (ICP-MS, Absorption Atomique, Analyseurs de Carbone Organique Dissous, Chromatographie Ionique, Spectrophotomètre UV-Visible) et il réalise plus de 7000 analyses chaque année. Il regroupe trois Ingénieurs d'Étude CNRS placé sous ma responsabilité (N+1).
- Membre du [comité d'organisation](#) du 'réseau francophone (France/Belgique/Luxembourg) utilisateurs de sondes ioniques' depuis Juin 2013. Participation à l'organisation des journées SIMS francophones réalisées annuellement.

Expertises scientifiques.

- Expertise pour des articles de recherche dans les journaux scientifiques suivants : Journal of Colloids and Interface Science, Geochimica et Cosmochimica Acta, Geoderma, Advances in Chemistry, Biogeochemistry. Science of the Total Environment, Environmental Science and Technology, Applied Geochemistry, Chemical Geology, Environmental pollution, Chemosphere, Environmental Chemistry.
- Expertise de projet de recherche : Région Île de France (2014), IDEX Université Sorbonne Paris Cité (2015) et région Aquitaine Limousin Poitou-Charentes (2016).
- Membre expert du jury de concours externe CNRS Assistants Ingénieurs n° 130 BAP A / année 2017.

IV. Formation à et par la recherche et responsabilité d'encadrement

Encadrement Doctoral :

2. Edwige Demangeat - Université Rennes 1 : 'Devenir des ENPs dans les sols' - Octobre 2015 à Octobre 2018 (Bourse présidence UR1/MESR). Co-direction (33%) avec Aline Dia et Francisco Cabello-Hurtado.
1. Maya Al-Sid-Cheikh - Université Rennes 1 : 'Devenir des nanoparticules et des éléments traces associés dans l'environnement' - Octobre 2012 à Octobre 2015 (Bourse MESR). Co-direction (50%) avec Aline Dia. Position actuelle : Post-doctorat, Université de Plymouth, Royaume-Uni.

Étudiants de Master 2 Recherche :

5. Grâce Compaoré - Université Rennes 1 - Février à Juillet 2018. Interactions ENPs de Fe/plantes : rétroactions sur le devenir des ENPs et la composition chimique des eaux.
4. Maodo Sow - Université de Nancy - Février à Juillet 2017. Peut-on prédire la spéciation redox du cérium ?
3. Emmanuelle Maria - Université Rennes 1 - Février à Juillet 2014. Nanoparticules de Fe et bioréduction par *Shewanella oneidensis*.
2. Sébastien Martin - Université Rennes 1 - Février à Juillet 2012. Solubilisation de l'Arsenic dans les zones humides.
1. Ange Le Boudec - Université Rennes 1 - Février à Juillet 2009. Bioréduction d'oxydes de Fe par *Shewanella putrefaciens*.

Étudiants de Master 1 :

3. Gwendal Dufeil - Université Rennes 1 - Mai à Juillet 2018. Dynamique des nanoparticules de Fe dans un milieu poreux et effet vecteur des nanoparticules pour les contaminants.
2. Emmanuelle Maria - Université Rennes 1 - Mai à Juin 2013. Interaction entre nanoparticules de Fe manufacturées (Fe_3O_4), Fe dissous, matière organique et arsenic.
1. Sébastien Martin - Université Rennes 1 - Mai à Juin 2011. Étude du rôle des colloïdes mixtes sur la séquestration de l'As.

Étudiants de Licence 3^{ème} année :

4. Ludwig Deneuve - UniLaSalle Beauvais - Juin à Juillet 2017 et Sept à Octobre 2017. Étude de l'impact des nanoparticules manufacturées sur le développement de biomasse végétale.
3. Gwendal Dufeil - Université Rennes 1 - Mai à Juin 2017. Cinétique de transformation des nanoparticules de Fe_3O_4 en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
2. Eliot Wantz - Université Rennes 1 - Mai à Juin 2016. Étude de l'adsorption du Cérium sur des oxydes de manganèse par utilisation de proxis : Le lanthane et le thorium.
1. Laura Martinez - Université Rennes 1 - Mai à Juin 2014. Synthèse de nanoparticules de Fe.

V. Activité d'enseignement

Disciplines enseignées.

Chimie de l'Environnement, Pédologie, Biogéochimie, Hydrologie, Hydrogéologie, Outils statistiques.

Distribution des enseignements entre Licence et Master.

¼ Licence et ¾ Master

Volumes horaires dispensés.

2010-2011 : 151.50 h éq. TD (décharge ¼ nouvel arrivant)

2011-2012 : 168.50 h éq. TD (décharge ¼ nouvel arrivant)

2012-2013 : 251.50 h éq. TD

2013-2014 : 236.50 h éq. TD

2014-2015 : 218 h éq. TD

2015-2016 : 221 h éq. TD

2016-2017 : 239 h éq. TD

2017-2018 : 238 h éq. TD

Responsabilités administratives et pédagogiques.

- Membre du comité de pilotage du campus numérique [ENVAM](#) (Environnement & Aménagement) - Représentant Université de Rennes 1 depuis fin 2016.
- Membre du comité d'experts du campus numérique [ENVAM](#) (Environnement & Aménagement) - Représentant Université de Rennes 1 depuis fin 2016.
- Responsable du nouveau parcours pédagogique '[Qualité et pollution des eaux et des sols](#)' au sein du Master 2 Sciences de l'Environnement (ouverture en sept 2017).
- Responsable de modules de Licence - Master I et Master 2 depuis sept 2010 :
 - UE Cycle de l'eau, Climatologie et Masse d'eau continentales en L2 Sciences de la Terre (2010 à 2016)
 - UE Climatologie-Hydrosphère-Altération en L3 Sciences de la Terre (2010 à 2016)
 - UE Formations superficielles-Hydrosphère-Altération en L3 Sciences de la Terre parcours Géosciences et parcours Environnement (2017 à aujourd'hui)
 - UE Hydrologie et Géochimie de l'environnement en L3 Physique-Chimie (2017 à aujourd'hui)
 - UE Hydrosystèmes (2010 à 2016) en M1 Sciences de l'Environnement parcours Hydro3 et M1 Biologie-Écologie parcours GHBV
 - UE Cycles Hydro-biogéochimiques et écosystèmes en M1 Sciences de l'Environnement parcours Hydro3 et M1 Biologie-Écologie parcours GHBV (2010 à 2016)
 - UE Transfert d'eau et d'éléments dans les écosystèmes en M1 Sciences de l'Eau parcours Hydro3 et GHBV (2017 à aujourd'hui)
 - UE Biopédologie et MO des sols en M2 Sciences de l'Environnement parcours Hydro3 puis en M2 Sciences de l'eau parcours Hydro3 et GHBV (depuis 2010 à aujourd'hui)

VI. Production scientifique

Les noms soulignés correspondent aux doctorants encadrés dont les travaux ont été réalisés durant la thèse. (IF₁₆ = facteur d'impact en 2016)

Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture.

18. Demangeat, E., **Pédrot, M.**, Dia, A., Bouhnik-le-Coz, M., Grasset, F., Hanna, K., Mahamadouand, K. and Cabello-Hurtado, F. Colloidal and chemical stabilities of iron oxide nanoparticles in aqueous solutions: The interplay of structural, chemical and environmental drivers. *Environmental Science: Nano*, **2018**, 5, 992-1001. IF₁₆ = 6.05
17. Marsac, R., Réal, F., Banik, N.L., **Pédrot, M.**, Pourret, O., and Vallet, V. Aqueous chemistry of Ce(IV): Estimations using actinide analogues. *Dalton Transactions*, **2017**, 39, 13553-61. IF₁₆ = 4.03
16. Guénet, H., Davranche, M., Vantelon, D., Gigault, J., Prevost, S., Tache, O., Jaksch, O., **Pédrot, M.**, Dorcet, V., Boutier, A. and Jestin, J. Characterization of iron-organic matter nano-aggregate networks through a combination of SAXS/SANS and XAS analyses: Impact on As binding. *Environmental Science: Nano*, **2017**, 4, 938-954. IF₁₆ = 6.05
15. Guénet, H., Davranche, M., Vantelon, D., **Pédrot, M.**, Al-Sid-Cheikh, M., Dia, A. and Jestin, J. Evidence of organic matter control on As oxidation by iron oxides in riparian wetlands. *Chemical Geology*, **2016**, 439, 161-172. IF₁₆ = 3.35
14. Al-Sid-Cheikh, M., **Pédrot, M.**, Bouhnik-Le Coz, M., Dia, A., Davranche, M., Neaime, C. and Grasset, F. A robust method using online steric exclusion chromatography-UV-ICPMS to investigate nanoparticle fate and behavior in environmental samples. *Analytical chemistry*, **2015**, 87, 10346-10353. IF₁₆ = 6.32
13. Catrouillet, C., Davranche, M., Dia, A., Bouhnik-Le Coz, M., **Pédrot, M.**, Marsac, R. and Gruau, G. Thiol groups controls on arsenite binding by organic matter: New experimental and modeling evidence. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2015**, 460, 310-320. IF₁₆ = 4.23
12. **Pédrot, M.**, Dia, A., Davranche, M., Martin, S., Al-Sid-Cheikh, M. and Gruau, G. Unravelling the fate of arsenic during re-oxidation of reduced wetland waters: Experimental constraints and environmental consequences. *Comptes Rendus Geoscience*, **2015**, 347, 304-314. IF₁₆ = 1.54
11. Al-Sid-Cheikh, M., **Pédrot, M.**, Dia, A., Guénet, H., Vantelon, D., Davranche, M., Gruau, G. and Delhaye, T. Interactions between natural organic matter, sulfur, arsenic and iron oxides in re-oxidation compounds within riparian wetlands: NanoSIMS and X-ray adsorption spectroscopy evidences. *Science of the Total Environment*, **2015**, 515-516, 118-128. IF₁₆ = 4.90
10. **Pédrot, M.**, Dia, A., Davranche, M. and Gruau, G. Upper soil horizons control rare earth element patterns in shallow groundwaters. *Geoderma*, **2015**, 239-240, 84-96. IF₁₆ = 4.04
9. Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., Marsac R., **Pédrot, M.** and Pourret O. Biogeochemical factors affecting rare earth element distribution in shallow wetland groundwater. *Aquatic geochemistry*, **2014**, DOI 10.1007/s10498-014-9247-6. IF₁₆ = 1.98
8. Quaiser, A., Bodi, X., Dufresne, A., Naquin, D., Francez, A.-J., Dheilly, A., Coudouel, S., **Pédrot, M.** and Vandenkoornhuyse P. Unraveling the stratification of an iron-oxidizing microbial mat by metatranscriptomics. *PLOS ONE*, **2014**, DOI 10.1371/journal.pone.0102561. IF₁₆ = 3.54

7. Marsac, R., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., **Pédrot, M.**, Le Coz-Bouhnik, M. and Briant, N. Effects of Fe competition on REE binding to humic acid: Origin of REE pattern variability in organic waters. *Chemical Geology*, **2013**, 342, 119-127. IF₁₆ = 3.35
6. **Pédrot, M.**, Le Boudec, A., Davranche, M., Dia, A. and Henin, O. How does organic matter constrain the nature, size and availability of Fe nanoparticles for biological reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 359, 75-85. IF₁₆ = 4.23
5. Davranche, M., Grybos, M., Gruau, G., **Pédrot, M.**, Dia, A. and Marsac, R. Rare earth elements patterns: A tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction. *Chemical Geology*, **2011**, 284, 127-137. IF₁₆ = 3.35
4. **Pédrot, M.**, Dia, A. and Davranche, M. Dynamic Structure of Humic Substances: Rare Earth Element as a Fingerprint. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2010**, 345, 206-213. IF₁₆ = 4.23
3. Grybos, M., Davranche M., Gruau G., Petitjean P. and **Pédrot, M.** Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions. *Geoderma*, **2009**, 154, 13-19. IF₁₆ = 4.04
2. **Pédrot, M.**, Dia, A. and Davranche, M. Double pH control on humic substance-borne trace elements distribution in soil waters as inferred from ultrafiltration. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 339, 390-403. IF₁₆ = 4.23
1. **Pédrot, M.**, Dia, A., Davranche, M., Bouhnik-Le Coz, M., Henin, O. and Gruau, G. Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 325, 187-197. IF₁₆ = 4.23

Publications soumises dans des journaux internationaux à comité de lecture.

3. Demangeat, E., **Pédrot, M.**, Dia, A., Bouhnik-le-Coz, M., Davranche, M. and Cabello-Hurtado, F. Further clues to investigate Cu adsorption dynamics on iron oxide NP: insights revealed by surface transformations using Humic Acid and Phosphatidylcholine coatings. *Chemosphere*. Soumis.
2. Burté, L., Cravotta, C., Bethencourt, L., Farasin, J., **Pédrot, M.**, Dufresne, A., Gérard, M.F., Baranger, C., Le Borgne, T. and Aquilina, L. Rapid clogging of geothermal loops triggered by mixing-induced biogeochemical reactions. *Environmental Science & Technology*. Soumis.
1. Bochet, O., Bethencourt, L., Dufresne, A., Farasin, J., **Pédrot, M.**, Labasque, T., Chatton, E., Lavenant, N., Petton, C., Abbott, B.W., Aquilina, L. and Le Borgne, T. Fractures sustain dynamic microbial hotspots in the subsurface. *Nature Geoscience*. Soumis.

Publications en préparation pour des journaux internationaux à comité de lecture.

1. Al-Sid-Cheikh, M., **Pédrot, M.**, Dia, A., Rose, J., Davranche, M., PetitJean, P., Bouhnik-Le Coz, M., Cormier, M.A. and Grasset, F. Trace element mobility impacted by Fe₃O₄-nanoparticles surface coating within wetland soil. *Chemosphere*. En préparation.

Livre.

1. Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., Le Coz-Bouhnik, M., Marsac, R., **Pédrot, M.** and Pourret O. Rare Earth Elements in wetlands, Jörg Rinklebe (Ed.). *Trace elements in waterlogged soils and sediments*, Taylor & Francis Group/CRC Press, Chapter 7, **2016**.

IV. Diffusion des travaux et rayonnement

Communications à des conférences internationales.

15. Davranche, M., Guénet, H., Vantelon, D., Dia, A., **Pédrot, M.**, Bouhnik-Le Coz, M., Jestin, J. and Al-Sid-Cheikh, M., 2017. International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements (ICOBTE), Zürich (Switzerland) Jul 2017: "Fe and OM Interactions and Consequences on As Mobility in Wetlands".
14. Marsac, R., **Pédrot, M.** and Banika, N.L., 2017. Workshop on Environmental Concentrations, Cycling & Modeling of Technology Critical Elements, Rehovot (Israel) Jan 2017: "Cerium(III/IV) aquatic geochemistry: what can be learnt from actinide analogues?"
13. Demangeat, E., **Pédrot, M.**, Dia, A., Cabello-Hurtado, F. and Le Coz-Bouhnik, M., 2016. American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco (USA) 12-16 December 2016: "Unravelling Iron Oxide Nanoparticles (IONPs) interactions in the environment".
12. Guénet H., Davranche M., Vantelon D., Al-Sid-Cheikh M. and **Pédrot, M.**, 2015. Goldschmidt Conference, Prague (République Tchèque) 16-21 August 2015: "Study of the As-bearing byproducts of wetland reoxidation using μ XAS".
11. Feuillie C., **Pédrot M.**, Sverjensky D.A. and Hazen R.M., 2015. Goldschmidt Conference, Prague (République Tchèque) 16-21 August 2015: "Adsorption of ribonucleotides onto aluminum and iron oxides".
10. Bochet O., Le Borgne T., **Pédrot M.**, Labasque Th., Lavanant N., Petton Ch., Dufresne A., Ben Maamar S., Chatton E., De la Bernardie J. and Aquilina L., 2015. European Geosciences Union Conference, Vienne (Autriche) 12-17 April 2015: "Biofilm development in a hotspot of mixing between shallow and deep groundwater in a fractured aquifer: field evidence from joint flow, chemical and microbiological characterization".
9. Feuillie C., **Pédrot M.**, Sverjensky D.A. and Hazen R.M., 2015. Deep carbon observatory meeting, Munich (Allemagne) March 2015: "Interactions of ribonucleotides with aluminium and iron oxides under varying environmental conditions".
8. Bochet O., Le Borgne T., Aquilina L. and **Pédrot M.**, 2014. Gordon Research Conference on Flow & Transport in Permeable Media, Bates College in Lewiston ME (USA) June 2014: "Reactive tracer tests to characterize in situ biogeochemical reaction rates in fractured media".
7. Al-Sid-Cheikh M., **Pédrot, M.**, Dia, A., Davranche, M. and Le Coz-Bouhnik, M., 2014. Goldschmidt Conference, Sacramento (USA) June 2014: "Behavior of iron nanoparticles in wetland soil".
6. Al-Sid-Cheikh M., **Pédrot, M.**, Dia, A., Davranche, M., Gruau, G. and Delhaye, T., 2014. Goldschmidt Conference, Sacramento (USA) June 2014: "Assessment of colocalization of arsenic, ferric oxide and organic matter within wetland soil through NanoSIMS mapping".
5. **Pédrot M.**, Dia A., Davranche M. and Gruau G., 2011. Goldschmidt Conference, Prague (République Tchèque) 14-19 August 2011: "Key impact of soil (Fe/Organic C) ratio on REE shallow groundwater patterns". Mineralogical Magazine, June 2011, v. 75, no. 3, p. 1584-1678.
4. **Pédrot M.**, Dia A., and Davranche M., 2009. European Meeting on Environmental Chemistry, Limoges (France) 2-5 December 2009: "Increased bioavailability of Fe-organic matter colloids regards to pure Fe phases and involved consequence on Fe dynamics in wetlands".

3. Davranche, M., Grybos, M., Gruau, G., **Pédrot, M.** and Dia, A., 2009. European Geosciences Union Conference, Vienne (Autriche) 19-24 April 2009: "Rare earth elements as fingerprint of soil components solubilization".
2. **Pédrot, M.**, Dia, A. and Davranche, M., 2009. European Geosciences Union Conference, Vienne (Autriche) 19-24 April 2009: "pH: a key control on the nature and distribution of dissolved organic matter and associated trace metals in soils".
1. Dia, A., **Pédrot, M.**, Davranche, M., Pourret, O., Petitjean, P., Henin, O. and Le coz-Bouhnik M., 2006. American Geosciences Union Fall Meeting, San Francisco (USA) 11-15 December 2006: "Unravelling the organo-colloidal control on trace element distribution: an experimental contribution".

Conférence nationale.

1. Davranche, M., Dia, A., Lauga, B., Nowack, B., Fakih, M., Martin, S., Al-Sid-Cheikh, M., Catrouillet, C., Guénet, H. and **Pédrot, M.**, 2014. 24^{ème} Réunion des sciences de la Terre, Pau (France) October 2014: "Les zones humides source ou piège d'arsenic ?"

Conférences invitées.

4. **Pédrot, M.**, Colloidal and chemical stability of iron oxides nanoparticles in aqueous solution. Wuhan University (China) October-November 2017. Séjour invité de 3 jours pour participer au 'Sino-French Workshop on Application of Iron Chemistry for Environmental Remediation Technologies' à Wuhan (Chine), Octobre 2017.
3. **Pédrot, M.**, Unravelling Iron Oxide Nanoparticles (IONPs) interactions in the environment. NIMS, Fukuoka (Japan) Octobre 2016. Séjour invité de 6 jours pour établir une collaboration avec le NIMS (National Institute for Material Science) et pour participer au 6^{ème} workshop NIMS-UR1 à Fukuoka (Japan), Octobre 2016. Titre de la présentation : Unravelling Iron Oxide Nanoparticles (IONPs) interactions in the environment. Participants : Mathieu Pédrot et Edwige Demangeat.
2. **Pédrot, M.**, Nanoparticles and trace elements, Eawag: L'institut de Recherche de l'Eau du Domaine des EPF, Dübendorf (Suisse) Avril 2010. Séjour invité de 4 jours.
1. **Pédrot, M.**, Colloïdes, éléments traces et nano-oxydes, LIMOS (Laboratoire Interactions Micro-organismes - Minéraux - Matière Organique dans les sols) UMR 7137, Nancy (France) Décembre 2009.

Communications grand public.

3. Participation à la rencontre Sciences/Monde agricole organisé par un professeur du lycée de Pommerit (22) : présentation du métier de chercheur dans les sciences de l'environnement (2017 et 2018).
2. Participation à l'animation d'une table ronde sur invitation pour des adhérents agriculteurs de la coopérative agricole Triskalia sur la thématique du semis sous couverture végétale : Intérêt dans la diminution de l'IFT et de la qualité des sols et des eaux (2017).
1. Participation au 'congrès de Jeunes Chercheurs en Sciences' à Rennes (2011) rassemblant les élèves de plusieurs écoles primaires de la région rennaise (Pacé, Landéan, St Jean sur Vilaine...).

Partie B : Synthèse des activités de recherche et perspectives

I. Synthèse des activités de recherche

1. Contexte des travaux

Dans le cadre de la protection des eaux et des sols, la compréhension des mécanismes fondamentaux responsables de l'acquisition de la qualité chimique de ces milieux est indispensable. Il apparaît que de nombreuses problématiques concernant ces milieux sont liées aux éléments traces. L'utilisation d'éléments traces par l'homme, et par conséquent leur inévitable dissémination dans l'environnement (eau, sol et atmosphère), n'a cessé de croître au cours du XX^{ème} siècle. La contamination des eaux et des sols qui en découle constitue donc un enjeu à la fois fondamental et sociétal non seulement, parce qu'elle affecte notre environnement proche mais aussi et surtout, parce qu'elle est susceptible d'affecter notre alimentation en eau potable et en denrées 'propres'. Le groupe des éléments traces représente l'ensemble des éléments chimiques de la croûte continentale terrestre dont la concentration est pour chacun d'entre eux inférieure à 0,1 % (Baize, 1997). Bien que ces éléments ne représentent que 0,6 % du total des éléments chimiques de la croûte terrestre, leurs impacts sur les écosystèmes sont souvent importants. Certains de ces éléments sont des métaux (p. ex. Cd, Cr, Cu, Pb, Zn), d'autres des métalloïdes (comme l'As, le Sb ou le Se). Les éléments traces sont naturellement contenus dans les sols (représentant le fond pédogéochimique) et sont issus de l'altération des minéraux des roches, des émissions volcaniques et des apports éoliens des aérosols naturels. Les sols reçoivent également des flux d'éléments traces d'origine anthropique par les apports industriels, les apports agricoles et domestiques. Les éléments traces sont potentiellement polluants, selon leur concentration et/ou leur forme chimique (spéciation) dans le milieu. Certains de ces éléments, appelés oligoéléments, s'avèrent indispensables à l'activité biologique à des concentrations raisonnables : Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Mn, V, Mo, Se ou Sn.

L'objectif de nombreuses études s'intéressant aux éléments traces est de prévoir *in fine* le devenir des éléments traces dans les sols et les eaux, et de mieux appréhender leur circulation dans les environnements de surface. La plupart des prévisions de transfert de contaminants sont basées sur des modèles d'adsorption à l'équilibre entre une phase dissoute et une phase immobile (qualifiée de sorbante) constituée des composants solides du milieu. Les petits éléments solides organiques ou inorganiques ($< 2 \mu\text{m}$) présentent de grandes surfaces spécifiques qui leur confèrent de fortes propriétés de sorption des éléments chimiques (métaux, métalloïdes...). La mobilité des contaminants est alors liée à la solubilité des contaminants, à leur adsorption sur des solides et à la vitesse de l'eau. Cependant, l'apparition inattendue de contaminants très peu solubles à une forte distance de la source a conduit à envisager le rôle joué par des colloïdes mobiles dans le transport des contaminants (McCarthy et Zachara, 1989 ; Penrose et al., 1990 ; Grolimund et al., 1996 ; Honeyman, 1999). Des études expérimentales et/ou de terrain suggèrent qu'une large fraction des éléments traces pourrait être associée aux colloïdes (Dai et al., 1995 ; Karathanasis, 1999). Ainsi, la mobilité des éléments traces est contrôlée par leur

distribution au sein : (a) des phases solides immobiles, (b) des particules colloïdales mobiles et (c) de la phase dissoute (Kretzschmar et al., 1999).

Ubiquistes dans les sols et les eaux naturelles, les colloïdes sont présents en fortes concentrations, parfois $>10^6$ colloïdes. cm^{-3} dans les eaux de surface (McCarthy & Zachara, 1989 ; Gounaris et al., 1993 ; Ryan & Elimelech, 1996 ; Stumm & Morgan, 1996). Par définition, les colloïdes représentent toutes les entités organiques ou inorganiques suffisamment petites pour ne pas sédimenter, en l'absence d'agrégation, pendant un laps de temps assez long (quelques jours) (Buffle et al., 1998). La fraction colloïdale, dans les eaux naturelles, est caractérisée par une extrême complexité et diversité de nature. Elle peut être composée d'organismes, de débris biologiques, de macromolécules organiques, de minéraux (argiles et d'oxydes) éventuellement recouverts de matière organique (MO) (Stumm & Morgan, 1996). La taille des colloïdes est généralement comprise entre 1 nm et 1 μm , ce qui leur permet d'être transportés par l'eau sur de grandes distances en un délai très court. Du fait de leur surface spécifique importante (entre 10 et 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), les colloïdes sont extrêmement complexants. Les éléments traces se lient aux colloïdes principalement par adsorption (spécifique ou non spécifique), échange d'ions et co-précipitation. Les mécanismes de sorption des éléments traces sur les colloïdes dépendent des paramètres physico-chimiques du milieu, de la nature du solide, des interactions entre solides eux-mêmes, de la nature de l'espèce ionique impliquée et de sa spéciation et de l'activité biologique. En piégeant de nombreux éléments traces métalliques à leur surface, les colloïdes contrôlent ainsi en grande partie leurs transferts dans les sols et les eaux (Grolimund et al., 1996 ; Pokrovsky & Schott, 2002). Ce ne sont plus les mécanismes propres aux éléments chimiques qui contrôlent leur dynamique mais bien, les processus de genèse et de piégeage des colloïdes auxquels ils sont liés (Figure 1).

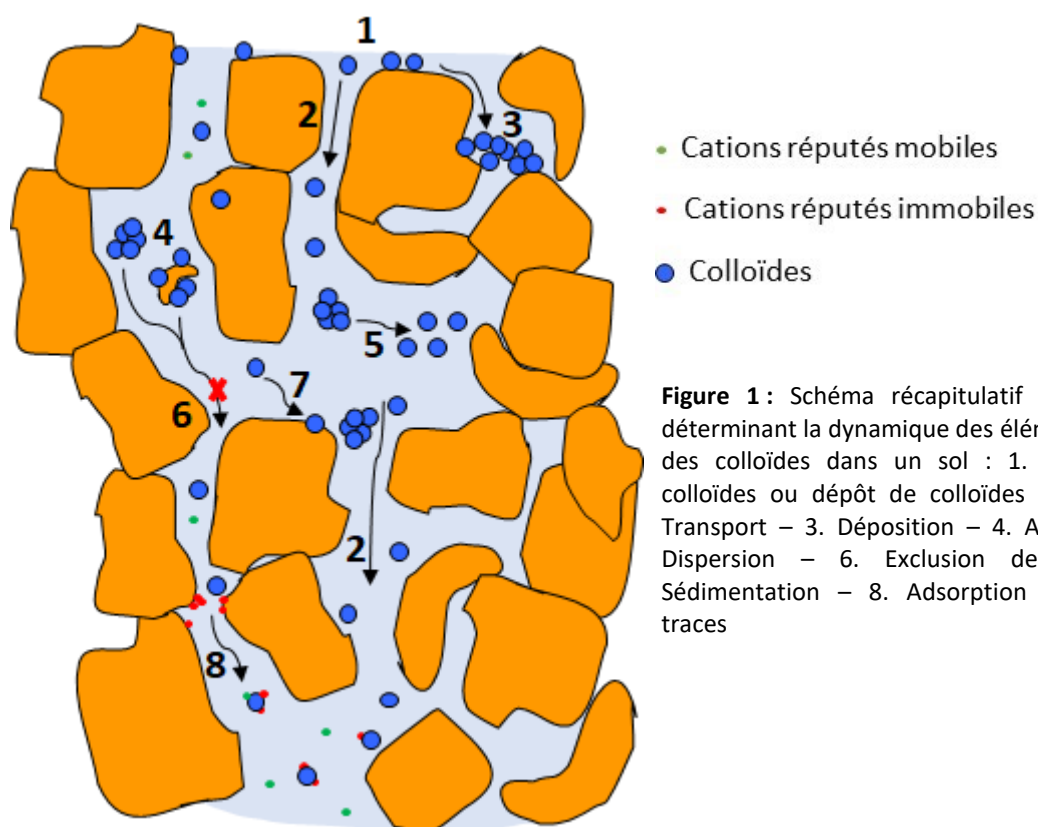


Figure 1 : Schéma récapitulatif des processus déterminant la dynamique des éléments traces et des colloïdes dans un sol : 1. Formation de colloïdes ou dépôt de colloïdes exogènes – 2. Transport – 3. Déposition – 4. Agrégation – 5. Dispersion – 6. Exclusion de taille – 7. Sédimentation – 8. Adsorption des éléments traces

La mobilité des colloïdes dépend des propriétés de surface, des colloïdes et de la matrice du milieu, ainsi que de la composition chimique de la solution (nature et concentration des atomes-molécules incluant la présence de composés organiques telles que les substances humiques), des paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, Eh, T°) et de la vitesse d'écoulement de l'eau (Kretzschmar & Sticher, 1997 ; 1998). La production naturelle de colloïdes est particulièrement favorisée dans les zones humides puisqu'elle est sous l'influence de facteurs géochimiques, biologiques et hydrologiques (modification des flux d'eau, d'humidité dans les sols, des paramètres physico-chimiques, forte activité biologique...). La production de colloïdes est directement ou indirectement affectée par les activités humaines telles que, l'agriculture, les activités conduisant à l'acidification des sols (pluies acides, changements de végétation...) ou au changement climatique (changements de température, précipitations, périodes d'inondation du sol...). Parmi les solides présentant un état colloïdal, les nanoparticules occupent une place privilégiée. Les nanoparticules sont, en effet, des particules de taille inférieure à 100 nanomètres, présentant donc un important rapport surface/volume. Outre une surface spécifique très importante, cet important rapport surface/volume augmente l'activité catalytique de la surface du fait de la prépondérance des atomes présents en surface sur la somme totale des atomes constituant la nanoparticule.

Afin de prédire le comportement et la dynamique des éléments traces dans les eaux et les sols, il est indispensable de définir le potentiel de sorption des éléments traces par les colloïdes, de déterminer leur nature, les mécanismes de contrôle de leur mobilité et d'évaluer l'influence des apports anthropiques, notamment en nanoparticules manufacturées, sur les cycles biogéochimiques des éléments traces.

2. Chronologie des travaux de recherche menés

Au cours de mes onze années de travaux de recherche, je me suis focalisé sur l'étude de la fraction colloïdale présente dans les sols et les eaux et de son impact sur les cycles biogéochimiques des éléments traces. Au cours de mes travaux de thèse, je me suis tout d'abord intéressé au rôle des colloïdes naturels dans la mobilisation des éléments traces en définissant (a) la nature des phases piégeant les éléments traces, et (b) les modes de genèse de ces colloïdes. Puis, je me suis lancé le défi d'étudier plus spécifiquement les interactions entre la matière organique et les oxyhydroxydes de Fe afin de comprendre quel lien unissait ces deux facteurs majeurs du contrôle du comportement de nombreux éléments traces dans le milieu naturel. À la suite de ces travaux, il est apparu évident que les particules colloïdales générées dans les zones humides étaient des molécules organiques associés étroitement au Fe présent sous forme nanoparticulaire. Je me suis donc focalisé sur l'étude de ces colloïdes mixtes Fe/MO à partir de colloïdes soit, naturels collectés sur le terrain soit, synthétisés en conditions contrôlées au laboratoire afin de déterminer leur potentiel de sorption en éléments traces, la bioréductibilité de la phase ferrique par des bactéries ferro-réductrices et les facteurs et paramètres physico-chimiques clés gouvernant la formation de ces colloïdes mixtes. Par la suite, la caractérisation de la fraction ferrique nanoparticulaire et la compréhension de son rôle dans le contrôle de la mobilité de nombreux éléments traces m'a amené à étudier plus attentivement ces nano-objets, et notamment à étudier les nanoparticules de Fe manufacturées. Pour cela, j'ai développé des techniques de caractérisation et de séparation en taille de la fraction nanoparticulaire, puis,

déterminé l'impact de leur présence dans des solutions de lessivage sur le comportement des éléments traces du sol. La stabilité chimique et colloïdale a aussi été étudiée. Dans ces travaux, un intérêt particulier a été porté à l'arsenic (As), métalloïde toxique fréquent dans les eaux et les sols, en raison de la lithologie du milieu associé à des processus biogéochimiques et/ou du fait des activités anthropiques. L'As est probablement le contaminant responsable des risques les plus élevés de morbidité et de mortalité à travers le monde (Manlius et al., 2009).

Je me suis aussi également intéressé au comportement des terres rares (REE), et notamment au cérium (Ce), terre rare rédox-sensible dans les environnements de surface. Je me suis attaché à démontrer le comportement dynamique de la spéciation du Ce dans les conditions naturelles et son étroite relation à son comportement rédox-sensible.

Lors de ces travaux, une attention particulière a été portée aux zones humides et notamment à la zone humide du Mercy dans le bassin versant de Kervidy/Coët-Dan (Morbihan), appartenant à l'Observatoire de Recherche en Environnement [AgrHyS](#) piloté par l'INRA et inséré dans l'infrastructure de recherche nationale pluri-organismes sur la Zone Critique [OZCAR](#). Les études menées préalablement sur ce bassin versant nous ont en effet apporté une bonne connaissance, à la fois, du contexte hydro-pédo-climatique (Curmi et al., 1998) et hydro-géo-chimique (Dia et al., 2000 ; Molénat et al., 2000). Ceci fait de cet observatoire de recherche en environnement une zone cible particulièrement adaptée à des études mécanistiques. De nombreuses expériences ont été réalisées avec des échantillons de sol prélevés dans cette zone connue pour sa réactivité, sa richesse en MO et éléments traces et sa propension à générer et libérer des colloïdes lors d'interactions eau/sol (Grybos et al., 2007).

3. Le rôle des colloïdes dans le contrôle de la mobilité des éléments traces et ses conséquences sur la composition élémentaire des solutions de sols (Pédrot et al., 2008 ; 2009 ; 2010 ; Grybos et al., 2009)

Mes premiers travaux ont permis de préciser le rôle des colloïdes dans le contrôle de la mobilité des éléments traces dans les zones humides et de déterminer la nature de ces colloïdes. L'étude a consisté en un suivi de la cinétique de libération des colloïdes et des éléments traces associés. Des expériences de lixiviation de sol ont montré que les éléments traces ont un comportement variable entre eux et vis-à-vis des colloïdes (Figure 2 ; Pédrot et al., 2008). Certains éléments sont fortement contrôlés par le compartiment colloïdal (Al, Cr, U, Mo, Pb, Ti, Th, Fe, et les REE), d'autres le sont plus modérément (Cu, Cd, Co, et le Ni) alors qu'une autre partie n'interagit pas ou faiblement avec les colloïdes (Li, B, K, Na, Rb, Si, Mg, Sr, Ca, Mn, Ba et le V). Les colloïdes complexant sont représentés en majorité par des acides humiques (AH) riches en nanoparticules de Fe. Ce Fe colloïdal mobilise une fraction importante du Pb, Ti, et U. Ainsi, les AH sont un acteur majeur du transport colloïdal de nombreux éléments traces, soit via un processus de complexation directe (sur leurs propres fonctions de surface) ou soit, indirecte via les oxyhydroxydes de Fe qu'ils stabilisent dans leur matrice sous forme nanoparticulaire. Ces données expérimentales ont démontré que les REE sont essentiellement complexées par les AH, puisque le spectre de REE développé dans les solutions expérimentales est un spectre de REE spécifique de leur adsorption à la surface de substances humiques (SH) (Pourret et al., 2007). La MO exerce donc un contrôle majeur sur leur spéciation et fractionnement dans les zones humides.

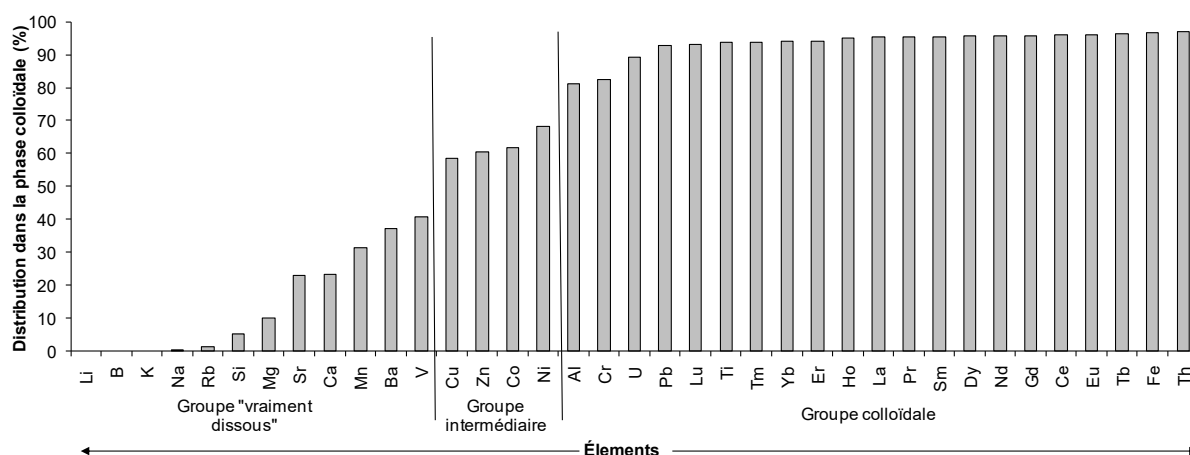


Figure 2. Distribution des éléments dans la phase colloïdale (> 2 kDa) en fin d'expérience. Trois groupes d'éléments sont identifiés selon leur comportement vis-à-vis de la phase colloïdale : (i) le groupe du « vrai dissous », (ii) le groupe intermédiaire, et (iii) le groupe colloïdal (Pédrot et al., 2008).

À la suite de ces travaux, j'ai étudié le rôle des paramètres physico-chimiques sur le comportement des colloïdes et sur la composition en éléments traces de la phase dissoute (< 0,2 μm). Les travaux ont révélé l'influence du pH sur la solubilisation des colloïdes dans la solution de sol (Pédrot et al., 2009). L'étude expérimentale consistait tout d'abord à identifier les distribution et spéciation chimique des éléments dans un sol de zone humide, via une extraction chimique sélective. Puis, une analyse de l'impact du pH sur la solubilisation des colloïdes et des éléments traces associés a été effectuée, en simulant des interactions eau/sol en réacteur fermé. La figure 3 reprend les principaux résultats de cette étude. La charge colloïdale et élémentaire dans la phase dissoute varie fortement entre les deux pH étudiés (pH = 4 et 7,2). Lors d'une diminution du pH, la concentration de plusieurs éléments chimiques a très fortement augmenté, pouvant représenter une fraction importante de la concentration totale du sol. En revanche, la concentration d'autres éléments a augmenté lors de l'augmentation du pH, en association avec une augmentation de la quantité de colloïdes solubilisées. Deux phases porteuses colloïdales ont été identifiées au cours de l'augmentation du pH : (a) la première correspond à des substances humiques et véhicule la majorité des éléments associés à la phase colloïdale, et (b) la deuxième est constituée de nanoparticules ferriques. Le fractionnement du carbone organique dissous (COD) dans le sol joue donc un rôle clé sur la concentration élémentaire de la solution de sol lors de changements de conditions de pH. A pH acide, les éléments composant la phase dissoute sont distribués dans la phase < 2 kDa, donc sous forme soluble (soit libre, soit lié à des très petits ligands). Les éléments solubilisés sont surtout représentés par des éléments du groupe 'vrai dissous' et du groupe intermédiaire (Figure 2). A pH neutre, les concentrations des éléments du groupe colloïdal augmentent significativement (fraction > 2 kDa), avec des éléments traces (p. ex. Th, REE) essentiellement associés aux colloïdes organiques (fraction comprise entre 2 kDa et 0,2 μm) et quelques éléments traces (p. ex. Ti, Pb) associés à la phase ferrique colloïdale (dans la fraction comprise entre 30 kDa et 0,2 μm).

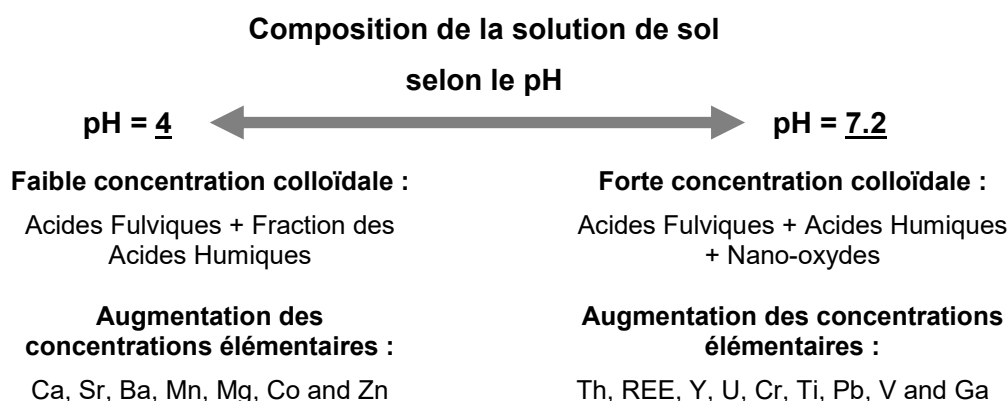


Figure 3. Principaux résultats de l'étude dédiée à l'influence du pH sur la libération de colloïdes et sur la composition élémentaire de la phase dissoute (Pédrot et al., 2009).

Ces premiers travaux ont ainsi mis en exergue le rôle prépondérant des substances humiques dans le comportement de nombreux éléments traces, leur solubilisation entraînant la solubilisation de ces derniers. Les zones humides sont des milieux très riches en substances humiques et la saturation en eau du sol engendre des conditions anoxiques propices à de nombreux processus redox. La question en suspens dans ces milieux était donc de déterminer quel(s) mécanisme(s) principal(aux) opérant à l'interface eau/sol étai(en)t responsable(s) de la solubilisation de la MO en milieu réducteur ; solubilisation fréquemment observée dans les sols de zones humides. Les données de la littérature suggèrent trois mécanismes potentiels permettant la solubilisation de la MO : (a) une dissolution réductrice des oxydes de Fe et Mn induisant une solubilisation de la MO liée à ces solides ; (b) un changement du pH induit par les conditions réductrices provoquant la désorption de la MO de la surface des solides et (c) une production de matière organique dissoute (MOD) produite par la biomasse microbienne (Avena & Koopal, 1999 ; Kalbitz et al., 2000). Pour différencier ces sources de MOD, trois types d'expériences ont été réalisées :

- une expérience de réduction biologique de sol à pH libre, correspondant aux conditions de terrain dans laquelle la dissolution réductrice des oxydes de Fe et Mn et la désorption de MO se produisent simultanément,
- une incubation de sol en conditions anaérobies à pH 5,5 dans laquelle le processus activé est la dissolution réductrice seule,
- enfin une incubation de sol en conditions aérobies à pH 7, dans laquelle le processus activé est la désorption de MO.

Les résultats de cette étude (Grybos et al., 2009) ont clairement montré qu'en conditions anaérobies, la solubilisation de la MO était due en majorité à un processus de désorption de la MO des phases solides du sol en réponse à l'augmentation de pH, induit par la consommation des H^+ par les réactions de réduction, à hauteur de 67 à 88 %. La dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe proprement dite, participe quant à elle à hauteur de 22 %. Dans ce contexte, les bactéries n'ont qu'un rôle de catalyseur, ne contribuant pas ou très peu par leur activité métabolique à la solubilisation de la MO, majoritairement constitué de SH.

L'action du pH ne s'arrête pas sur les mécanismes de sorption mais modifie également la conformation des SH solubilisées. Ceci a été démontré dans une étude axée sur la caractérisation de la structure dynamique de ces molécules complexantes (Pédrot et al., 2010). Dans la littérature, plusieurs modèles structuraux de SH ont été proposés; les SH seraient composées soit de : (a) polyélectrolytes macromoléculaires susceptibles de former des agrégats moléculaires (composés de haut poids moléculaire), soit, (b) d'assemblages supramoléculaires (agrégats moléculaires) de petites molécules (faible poids moléculaire), réunies par des forces attractives de faible intensité (Stevenson, 1994 ; Conte & Piccolo, 1999). L'étude expérimentale consistait tout d'abord à obtenir une solution de sol riche en SH via la désorption de MO des phases solides du sol par augmentation du pH (pH = 7,5). Puis, des expériences à l'équilibre en réacteur fermé ont été réalisées sur la fraction dissoute (< à 0,2 μm) de la solution riche en SH. Le pH ou la force ionique ont été modifiés, puis les solutions ont été ultrafiltrées à différents seuils de coupure (30 kDa, 5 kDa et 2 kDa) avant d'être analysées. Cette étude a permis, par le suivi de la taille et de l'aromaticité des MO et des teneurs en REE, utilisées comme traceur des MO, de déterminer l'impact majeur du pH sur la stabilité structurale des SH, et par conséquent sur la distribution de la phase organique et élémentaire dans la phase dissoute (Figure 4). Les résultats démontrent non seulement, la présence de macromolécules, mais aussi, la présence d'associations supramoléculaires de petites molécules organiques dans la solution. Une fraction des SH présente ainsi une structure dynamique, qui évolue selon le pH, mais relativement peu selon la force ionique. Les pH acides induisent une déstabilisation de la structure des SH ; ce qui enrichit la solution en petites molécules plus labiles et complexantes. Cette déstabilisation modifie la distribution des éléments traces dans la solution de sol, comme l'atteste la distribution des REE. Inversement, le degré de déstabilisation des SH semble être influencé par la charge en ions métalliques de la solution. Ainsi, la structure des SH est fortement influencée par le pH et sa variation impacte le comportement et le devenir des éléments traces associés.

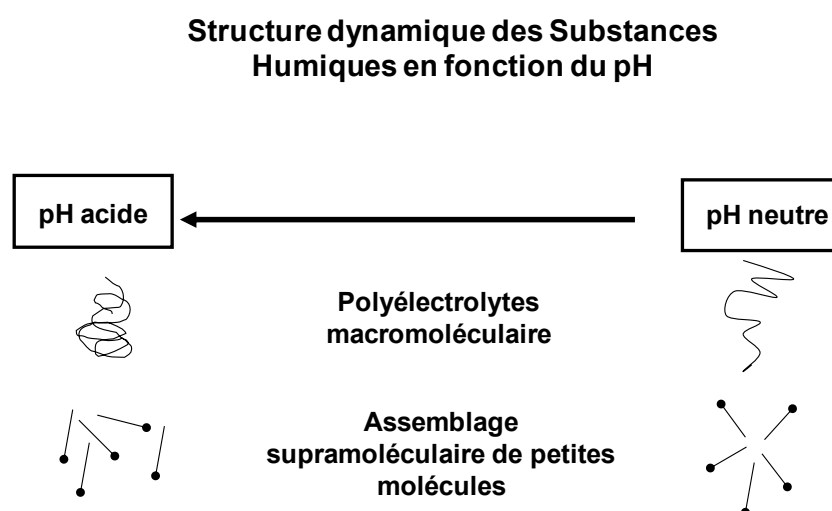


Figure 4. Schéma de synthèse retranscrivant la structure dynamique des substances humiques en fonction du pH. (Pédrot et al., 2010).

4. Formation des colloïdes mixtes Fe/MO : structure, rôle dans la séquestration des éléments et biodisponibilité de la phase ferrique (Pédrot et al., 2011 ; 2015^a ; Catrouillet et al., 2015 ; Al-Sid-Cheikh et al., 2015^a ; Guénet et al., 2016 ; 2017)

Ce volet rassemble tous les travaux dédiés à l'étude des produits de ré-oxydation de la solution de sol des zones humides. Les zones humides sont de véritables réacteurs biogéochimiques, des régulateurs des échanges de matière et d'énergie entre les milieux terrestres et aquatiques et l'atmosphère. C'est non seulement, un système épurateur (p. ex. dénitrification) mais aussi, une zone source potentielle de polluants (p. ex. production de gaz à effet de serre). La fonction réacteur des zones humides est en grande partie liée au développement de réactions de réduction induites par la saturation temporaire en eau des horizons organiques superficiels des sols de ces zones. Les processus d'oxydo-réduction, de précipitation ou de dissolution générés dans ces milieux modifient la spéciation des éléments traces et le devenir de leurs phases porteuses. Si des processus de réductions entraînent une solubilisation des phases ferriques, le retour de conditions oxiques (précipitations ou désaturations hydrique du sol) ou la présence de communautés bactériennes ferro-oxydantes conduit à la formation de nouvelles phases ferriques liées à des réactions d'oxydation-hydrolyse dans des conditions bio-physico-chimiques particulières (forte concentration en MOD, présence d'une microfaune importante...) (Reddy & DeLaune, 2008).

Les études précédentes ont mise en évidence la présence de colloïdes mixtes Fe-MO dans les solutions de sol de zone humide et la présence d'éléments traces associés. Maintenant, intéressons nous à leur structure et à la conformation entre la phase organique et la phase ferrique. Dans une première étude (Pédrot et al., 2011), nous avons étudié l'impact des SH sur la nature des oxyhydroxydes de Fe formés dans ces colloïdes mixtes. Pour cela, j'ai mis au point une méthode de synthèse de ces colloïdes Fe/MO par titrage d'une solution de MO à l'aide d'une solution de Fe(II) en conditions contrôlées. Cette méthode permet l'oxydation et l'hydrolyse du Fe en présence de SH. Les résultats montrent que les SH non seulement ralentissent mais aussi diminuent les réactions d'oxydation-hydrolyse du Fe. Elles agissent directement sur la taille des oxydes de Fe formés par inhibition du développement des nuclei d'hydroxydes de Fe(III) formés et par diminution de l'agrégation des nanoparticules de Fe. Le Fe est ainsi présent sous forme ionique complexé aux SH (20 % du Fe sous forme Fe^{2+} et Fe^{3+}), et sous forme de nano-agrégats de 30 ± 15 nm de diamètre, inclus dans la matrice organique (Figure 5).

J'ai ensuite étudié la bioréductibilité de ces colloïdes mixtes afin d'évaluer leur biodisponibilité potentielle dans les zones humides en période de réduction. L'hypothèse testée était que les colloïdes mixtes formés pourraient concentrer une fraction importante du Fe dans l'horizon organique des zones humides. Ce piégeage du Fe dans la matrice organique influencerait la biodisponibilité du Fe pour les microorganismes. L'étude de leur bioréduction par les bactéries ferro-réductrices *Schewanella putrefaciens* a montré une cinétique de réduction 8 fois plus rapide que celle opérée avec des nanoparticules ferriques *sensu stricto* de lépidocrocite (particules formées en absence de SH). Les colloïdes mixtes Fe-MO sont donc plus facilement bioréductibles que les nanoparticules de lépidocrocite. Cette augmentation de la bioréductibilité est due à la présence des acides humiques qui :

- indirectement, contrôlent la taille, forme et densité numérique des oxyhydroxydes formés
- directement, par la présence de groupements fonctionnels, complexent le Fe ionique (Fe^{2+} et Fe^{3+}) et favoriseraient le transfert d'électrons entre la cellule bactérienne et le Fe(III) en jouant le rôle de ponts électroniques.

Par conséquent, les colloïdes mixtes Fe-MO modifient la mobilité du Fe en maintenant les oxyhydroxydes de Fe sous forme nanométrique dans la matrice organique et en augmentant leur bioréductibilité. Ainsi, lors des périodes de réduction, ce Fe colloïdal serait réduit préférentiellement au détriment des oxyhydroxydes de Fe particuliers ou plus cristallisés du sol. Ainsi, seule une fraction du Fe serait alternativement réduite puis ré-oxydée en fonction des conditions de saturation du milieu, permettant ainsi le stockage de phases ferriques, plus inertes, moins biodisponibles dans le sol.

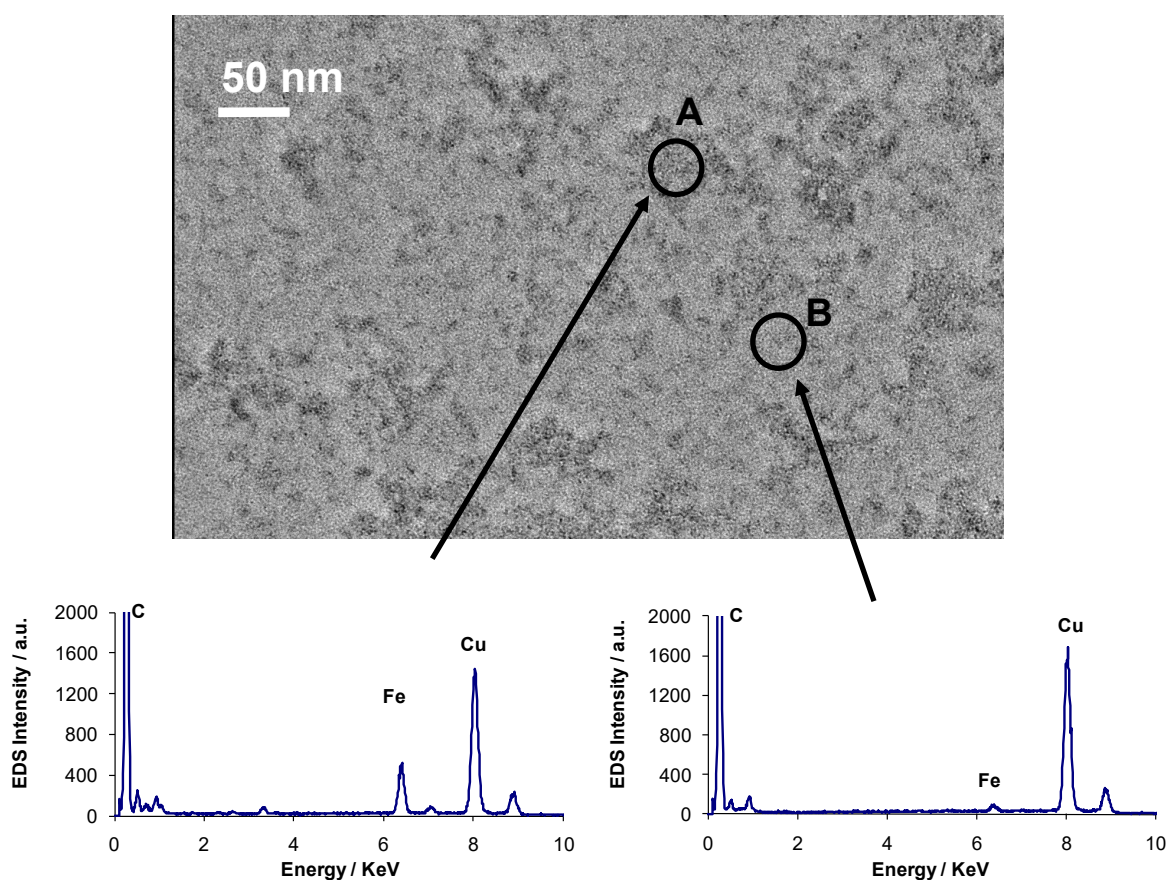


Figure 5. Analyse au Microscope Electronique à Transmission (MET), couplé à un détecteur X-EDS. Le spot A, en comparaison du spot B, indique la présence de nanoparticules de Fe au sein de la matrice humique (Pédrot et al., 2011).

La modification des paramètres physico-chimiques de la zone humide, en réponse à la saturation hydrique du sol, peut menacer la qualité de l'eau. Par exemple, les phases ferriques sont connues pour séquestrer de nombreux éléments traces métalliques et métalloïdes (Cornell & Schwertmann, 2003). La diminution de la concentration en oxygène dissous va potentiellement pouvoir induire une réduction de ces phases porteuses, ce qui entraîne la solubilisation des éléments traces associés. Lors du retour des conditions oxydantes, lorsque le niveau de l'eau dans le sol décroît en réponse à la chute des précipitations et à l'augmentation

de l'évapotranspiration, les colloïdes mixtes se forment en présence de concentration élevée en éléments traces dans la solution de sol. La question est donc de savoir quelle est leur capacité de sorption en éléments traces. Nous avons étudié l'impact de la réoxydation de solution de Fe(II) riche en MOD (ici AH) sur la spéciation de l'As(III) (Pédrot et al., 2015^a). L'ultrafiltration des produits de ré-oxydation associée à des analyses de microscopie à balayage ont montré que la présence d'AH joue un rôle majeur sur la réaction d'oxydation/hydrolyse du Fe(II) et dans le devenir de l'As. En l'absence d'AH, l'As est totalement distribué au sein de la fraction $> 0,2 \mu\text{m}$ associé aux microparticules de Fe formées. En présence d'AH, la formation d'une phase ferrique amorphe diffuse dans la matrice organique est favorisée. Ces colloïdes mixtes Fe-AH sont concentrés dans la fraction comprise entre 30 kDa et $0,2 \mu\text{m}$, piégeant ainsi l'intégralité de l'As dans cette fraction. Ces résultats ont été confirmés par des observations NanoSIMS. En absence d'AH, les images ont montré une sorption de l'As sur les microparticules de Fe (Figure 6). En revanche, en présence d'AH, les résultats ont montré une association préférentielle de l'As avec les colloïdes mixtes Fe-AH, les oxydes de Fe de taille micrométrique incorporant peu d'As (Figure 7).

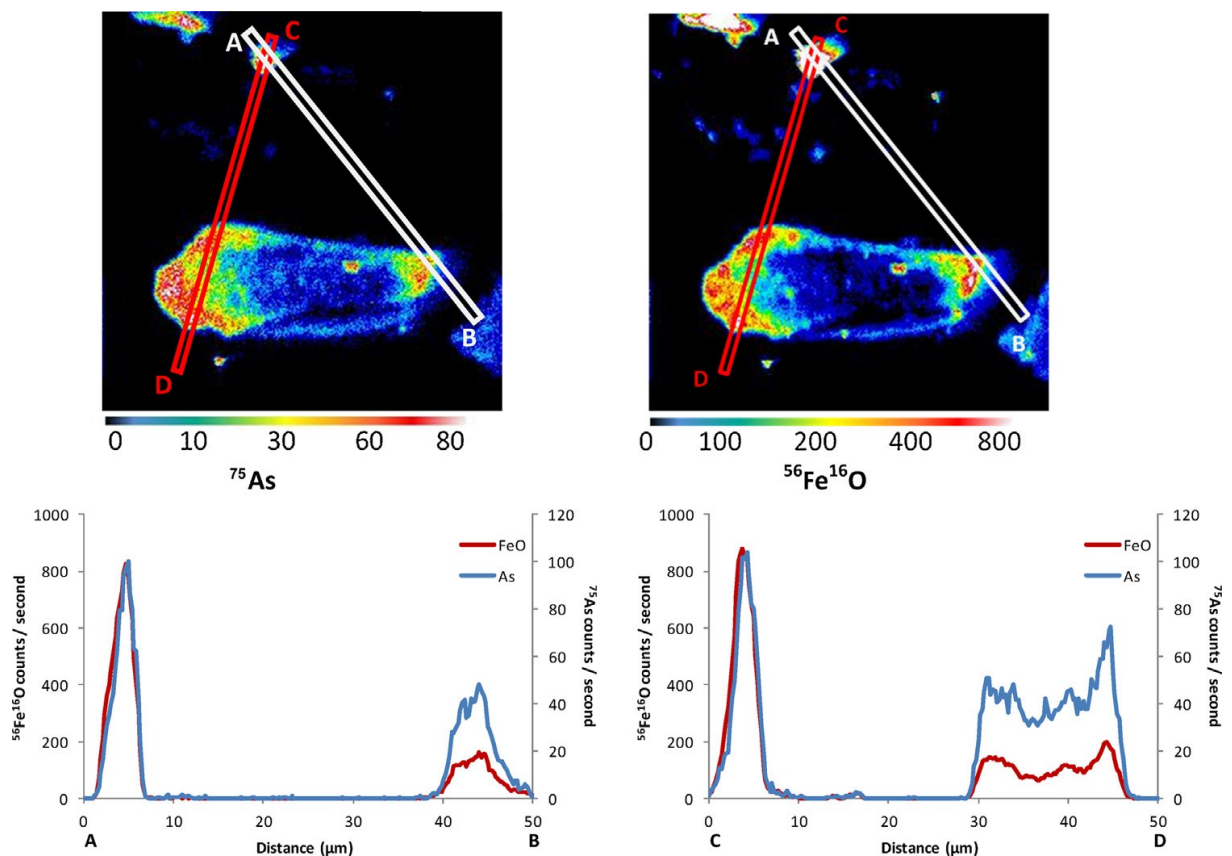


Figure 6. Analyse NanoSIMS des précipités d'oxydation du Fe en présence d'As (Pédrot et al., 2015^a).

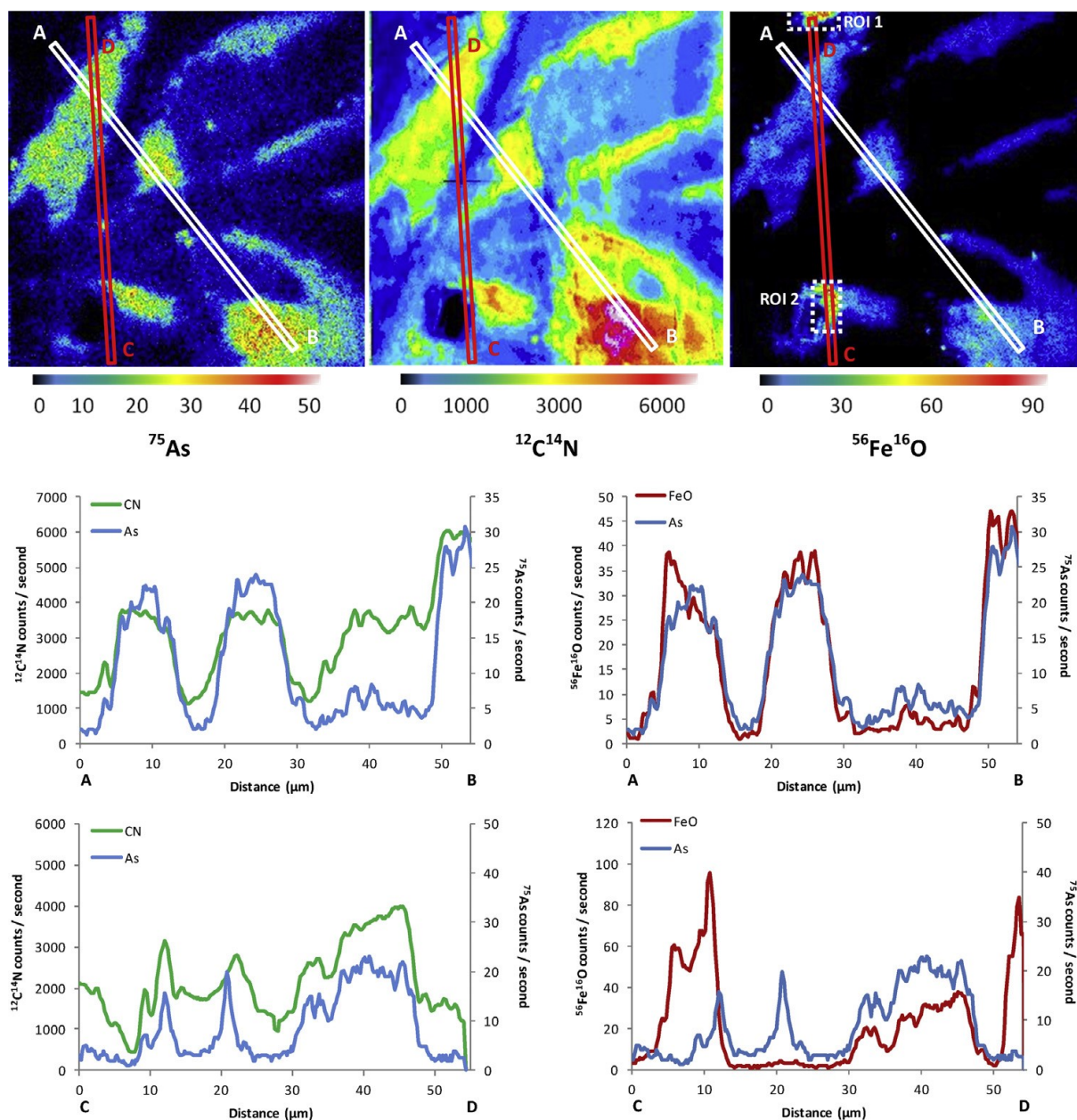


Figure 7. Analyse NanoSIMS des précipités d'oxydation du Fe en présence d'AH et d'As. Les deux rectangles blancs dénommés ROI 1 et ROI 2 soulignent la présence d'oxydes de Fe pauvres en As (Pédrot et al., 2015^a).

En parallèle à ces expérimentations, des colloïdes naturels provenant de produits de ré-oxydation ont été échantillonnés au sein d'une zone humide riparienne (ZH du Mercy, Naizin, France). L'échantillonnage a pu être réalisé à l'aide de plaques chimiquement inertes de polytétrafluoroéthylène (PTFE) insérées directement dans le sol de la zone humide en période de réduction et collectées en période d'oxydation (Figure 8). Cette technique d'échantillonnage est inspirée de Belzile et al. (1989) qui ont mis au point des collecteurs hydrophobes permettant l'échantillonnage d'oxydes de Fe dans des sédiments de lac. Les plaques de PTFE ont été insérées verticalement dans le sol et y ont séjourné plusieurs années afin de récupérer une quantité suffisante de produits de ré-oxydation.

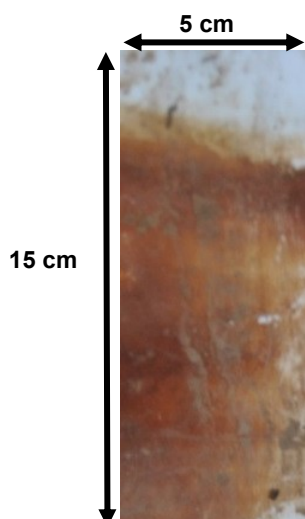


Figure 8 : Plaque de PTFE recouverte de produits de ré-oxydation de la solution de sol de la ZH.

Les analyses élémentaires totales ont fourni des informations sur les concentrations en éléments majeurs et traces ainsi que sur les quantités de soufre (S) et MO contenues dans ces précipités. La cartographie chimique élémentaire réalisée par NanoSIMS et la spéciation du S évaluée par absorption des rayons X au seuil K du soufre (XANES) ont fourni des informations sur la distribution et sur les interactions spécifiques entre l'As, le Fe, la MO et le S. Nous avons étudié les images NanoSIMS sur les précipités naturels, pour les isotopes $^{75}\text{As}^-$, $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$, le $^{32}\text{S}^-$ et la MO ($^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$). Un premier traitement statistique sur les images NanoSIMS a mis en évidence deux types de colocalisations : (1) $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$, $^{32}\text{S}^-$, $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$ et $^{75}\text{As}^-$, et (2) $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$, $^{32}\text{S}^-$ et $^{75}\text{As}^-$. Les analyses en composantes principales soulignent l'importance du S dans les deux principales colocalisations. La première composante explique 70% de la variance de la répartition des éléments et est fortement corrélée avec la présence de $^{32}\text{S}^-$. La deuxième composante explique 20% de la variance et est fortement corrélée avec la présence de $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$. Des analyses XANES ont mis en évidence que le S était présent à 55 % sous forme réduite et à 45 % sous forme oxydée. La présence significative de S sous forme réduite pourrait induire un processus cinétique lent d'oxydation des complexes MO-As(III) (Langner et al., 2014). Ainsi, cette étude réalisée durant la thèse de Maya Al-Sid-Cheikh a permis de mettre en évidence des interactions MO, oxydes de Fe et As sans exclure la possibilité qu'il y ait des interactions directes entre As et MO à travers des groupements fonctionnels soufrés (tels les thiols) en milieu aérobie (Al-Sid-Cheikh et al., 2015^a). Plusieurs études ont montré la capacité de la MO à adsorber l'As. L'As(III) peut être lié aux AH par des ponts cationiques impliquant par exemple l'Al, le Fe et le Ca, ou par des liaisons directes entre les groupements fonctionnels amines des AH (Warwick et al., 2005). Buschmann et al. (2006) ont suggéré que les groupements carboxyliques et phénoliques des AH pourraient aussi complexer l'As. Mais plus récemment, des expérimentations associant des analyses spectroscopiques ont montré que les groupements thiols (SH^-) d'AH et de tourbe complexaient l'As(III) (Langner et al., 2012 ; Hoffmann et al., 2012). Ces auteurs ont suggéré que l'As(III) et les sites thiols de la MO s'associaient via des complexes monodentates (AH) et tridentates (tourbe).

Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé des isothermes d'adsorption d'As(III) sur des AH, greffés ou non de sites thiols (Catrouillet et al., 2015). Les concentrations d'As(III) complexées aux AH sont faibles et dépendent de la densité en sites thiols. Les jeux de données expérimentales ont ensuite été utilisées afin de développer un nouveau modèle (PHREEQC-

Model VI modifié), qui définit les AH comme un ensemble de sites discrets non seulement carboxyliques et phénoliques (version initiale de PHREEQC-model VI) mais également de thiols. Dans un premier temps, les constantes de protonation/déprotonation pour chaque site ont été déterminées. Cela a été réalisé pour des AH bruts ou enrichis en thiols via une méthode de greffage (Hoffmann et al., 2012). La constante spécifique de protonation/déprotonation des sites thiols - pKS - correspond à celles des ligands organiques simples contenant des fonctions thiols. Deux modèles de complexation ont été testés, le modèle 'Mono', qui considère que l'As(III) et les sites thiols forment des complexes monodentates, et le modèle 'Tri' qui considère que l'As(III) et les sites thiols forment des complexes tridentates. Les données de la littérature ont été utilisées pour valider ou non les modèles. C'est, finalement, le modèle 'Mono' qui permet de reproduire le mieux les données expérimentales et qui a donc été validé. Cette étude a mis en évidence l'importance des groupements thiols dans la réactivité de la MO et a permis de développer un modèle capable de déterminer les concentrations en As(III) directement lié à la MO.

J'ai eu l'opportunité d'étudier plus finement la spéciation de l'As associé à la phase ferrique de ces colloïdes mixtes et d'explorer la structure/organisation de ces agrégats nanométriques en participant aux travaux de thèse d'Hélène Guénet. La spéciation de l'As et du Fe a été étudiée par spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAS pour X-ray Absorption Spectroscopy) (Guénet et al., 2016). L'analyse des spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) au seuil K de l'As ont montré que l'As était partiellement oxydé (65 à 100 % d'As(V), selon les points d'analyse). L'analyse des spectres EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) a montré que l'As formait avec le Fe des complexes bidentates mononucléaires 2E (distance As-Fe = 2,74 à 2,95 Å) et binucléaires 2C (distance As-Fe = 3,28-3,43 Å). La persistance de l'As(III) a été expliquée par le contrôle exercé par la MO sur les phases de Fe porteuses de l'As. Les fortes concentrations en MO induisent 1) la formation de nano-lépidocrocite piégée dans la matrice organique et 2) la présence de petits polymères ou monomères de Fe complexés à la MO. La taille nanométrique des particules de Fe et la présence de polymères de Fe conduisent à une augmentation de la complexation de l'As sous forme de complexes bidentates mononucléaires 2E par rapport aux complexes binucléaires 2C . Ce sont ces derniers qui sont identifiés comme étant actifs dans la catalyse de l'oxydation de l'As(III). Étant en nombre limité dans le système, l'As(III) n'est oxydé que partiellement. Dans les zones humides, la nature et la structure des produits d'oxydation riches en Fe sont donc fortement contraintes par la MO qui limite indirectement la réoxydation de l'As(III) et promeut ainsi sa persistance dans les sols.

Ces analyses spectroscopiques au seuil K de l'As de la fraction riche en colloïdes mixtes (30 kDa à 0,2 µm) ont appuyé nos premiers résultats indiquant que l'As était principalement associé à la partie ferrique de ces agrégats. Il apparaissait donc crucial de mieux caractériser ces agrégats nanométriques et d'identifier l'impact que pouvait avoir leur structure sur les processus d'adsorption de l'As. En effet, leur capacité de sorption dépend de la densité de sites disponibles pour l'As. Or, cette densité est fortement dépendante de la surface spécifique, du taux de recouvrement entre surfaces... Nous avons donc synthétisé des agrégats nanométriques à partir de Fe(II) et d'AH. Dans une seconde étape, nous avons réalisé des expériences de complexation d'As sur ces agrégats synthétiques. L'influence de différents rapports Fe/carbone organique (CO) (mg/mg) situés dans la gamme des rapports naturels a été étudié. En couplant

les techniques de diffusion de neutrons et de rayons-X aux petits angles (SANS, SAXS) avec des techniques d'absorption des rayons-X (XAS), nous avons montré qu'il existe une organisation fractale du Fe dans la matrice organique (Figure 9 ; Guénet et al., 2017). Des billes primaires de 0,8 nm sont associées pour former des agrégats intermédiaires dont le rayon augmente de 3,3 à 5,7 nm lorsque le rapport Fe/CO varie de 0,1 à 0,4. Ces agrégats intermédiaires peuvent soit être isolés dans la matrice organique non agrégée soit constituer des agrégats secondaires dont les rayons géométriques augmentent de 131 nm à 689 nm avec le rapport Fe/CO. Ces agrégats secondaires sont liés à un agrégat de MO sphérique et compact dont le rayon géométrique varie de 90 nm à 136 nm avec le rapport Fe/CO. Étonnamment, bien que le rapport Fe/As ait été identique quel que soit le rapport Fe/CO des agrégats, la concentration d'As adsorbé augmente avec l'augmentation du rapport Fe/CO. Par analyse des courbes de diffusion et observations par microscopie électronique à transmission (MET), cette augmentation de sorption pourrait être reliée à une augmentation des distances entre les agrégats intermédiaires formant les agrégats secondaires, résultant d'une augmentation des forces de répulsion avec le rapport Fe/CO. La conséquence directe est un accroissement de la densité de sites de complexation disponible pour la sorption de l'As. Cette augmentation de la sorption pourrait aussi être liée à une chute du taux de recouvrement des sites de sorption de l'As dans l'agrégat secondaire. Avec l'augmentation des rapports Fe/CO, la taille des agrégats de Fe et leur ramification augmentent plus fortement que celle de la MO entraînant une chute du taux de recouvrement des agrégats de Fe par la MO. Cette étude a permis de porter un regard nouveau sur l'impact de la structure des réseaux formés entre les différents composants des agrégats nanométriques hétérogènes sur leur capacité de sorption. Ils pourraient expliquer certains résultats obtenus pour des solutions naturelles dont les rapports Fe/CO varient temporellement et spatialement.

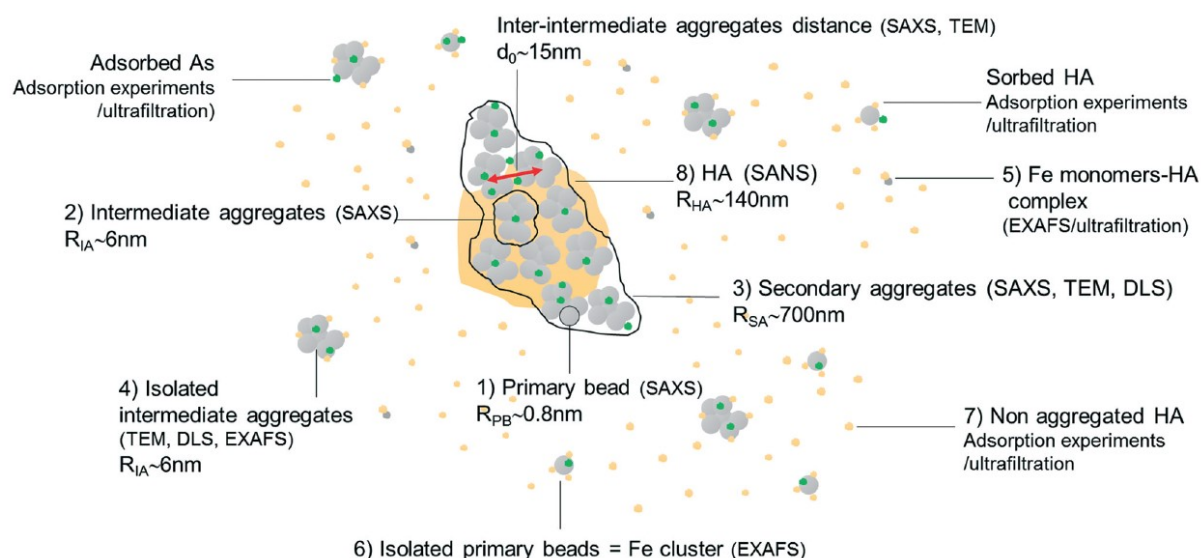


Figure 9 : Représentation schématique des différents agrégats Fe-MO. Les chiffres font référence aux différents niveaux d'agrégation et des méthodes associées utilisées pour leur identification. La couleur grise est attribuée au Fe, la couleur orange à la MO et la couleur verte à l'As (Guénet et al., 2017).

5. Les terres rares et la spéciation du Ce en solution (Pédrot et al., 2008 ; 2009 ; 2010 ; 2015^b, Davranche et al., 2011 ; 2014 ; Marsac et al., 2013 ; 2017)

Les terres rares (REE pour 'Rare Earth Elements') regroupe 15 éléments dont 14 sont stables et au comportement chimique similaire. En étudiant l'ensemble de ces éléments stables sous forme de spectre, un fractionnement de ces éléments est observable. Ce fractionnement permet de mettre en évidence des mécanismes réactionnels (complexation en solution, adsorption à la surface des particules et des colloïdes, oxydation en présence de phase oxydante, processus de réduction...). Cette particularité fait des REE de remarquables traceurs de processus géochimiques. Les MO, notamment les SH, ont une forte capacité à complexer les REE (Pédrot et al., 2008 ; Marsac et al., 2013). Le fractionnement produit aboutit à la formation d'un spectre de REE de forme concave (enrichissement en REE moyennes). Cette signature a permis de constater qu'une fraction de la MO avait une structure supramoléculaire (Pédrot et al., 2010). Nous avons également pu identifier les phases responsables de la solubilisation des REE dans la zone humide du Mercy, la MO étant le principal réservoir (Davranche et al., 2011). La solubilisation des REE est liée à la désorption de la MO des surfaces minérales du sol, processus contrôlé par l'augmentation du pH induit par la mise en place de mécanismes réactionnels de réduction (Pédrot et al., 2009 ; Davranche et al., 2011 ; 2014).

Dans ce groupe d'éléments chimiques, le Ce est le seul élément pouvant être oxydé sous forme +IV dans des conditions naturelles de surface. Cette sensibilité aux conditions redox est souvent utilisée dans des études paléoclimatiques, faisant du Ce un proxy redox, à la fois dans les océans ou les paléosols. Plusieurs études ont présenté une variation systématique de l'anomalie de Ce en fonction de la topographie dans de nombreuses eaux souterraines peu profondes (Braun et al., 1998 ; Pourret et al., 2010). Une anomalie négative de Ce en solution est le résultat d'une oxydation du Ce(III) en Ce(IV) à la surface d'une phase oxydante (oxydes de Mn ou Fe), le Ce(IV) étant par la suite plus fortement adsorbé que les REE(III). Une diminution progressive de l'anomalie négative de Ce dans les eaux souterraines est observée du haut vers le bas du bassin versant. L'absence d'une anomalie de Ce dans les eaux souterraines des bas-fonds est due à la présence d'une importante quantité de colloïdes organiques sans anomalie de Ce (Viers et al., 1997 ; Pourret et al., 2007). A partir de ce constat, nous avons émis l'hypothèse que la présence d'une anomalie de Ce dans les eaux souterraines de haut de versant soit sous le contrôle des horizons supérieurs du sol, plus riches en phases oxydantes. Afin de tester cette hypothèse, des sols ont été échantillonnés le long d'un transect sur un versant permettant ainsi de couvrir la gamme de variabilité du rapport CO/Fe (Mn), dépendant de la topographie. Des expériences de lixiviation ont été réalisées avec les horizons supérieurs du sol. Les formes des spectres de REE de la solution de lixiviation du sol étaient comparables à celles des spectres de REE de l'eau souterraine du bassin versant. L'anomalie négative de Ce évolue donc spatialement selon la localisation topographique des échantillons de sol. Cette variation spatiale est fortement corrélée avec le rapport CO/Fe du sol. Pour un rapport CO/Fe faible, l'anomalie de Ce dans la solution de sol est élevée, tandis qu'un rapport CO/Fe élevé génère une anomalie de Ce faible ou insignifiante. Des expériences de dissolution réductrice sur un sol à faible rapport CO/Fe ont démontré que les oxyhydroxydes de Fe du sol présentaient une anomalie de Ce positive et un enrichissement en REE lourdes, indiquant une association préférentielle de ces REE avec les oxyhydroxydes de Fe du sol. La signature des REE observée

dans les eaux souterraines est ainsi affectée par les oxyhydroxydes de Fe des horizons supérieurs du sol. En revanche, dans un sol ayant un rapport CO/Fe élevé, le spectre de REE obtenu en conditions réductrices ne présentait aucune anomalie de Ce. Cette étude a mis en évidence l'impact du rapport CO/Fe des horizons supérieurs du sol sur le développement d'une anomalie de Ce négative dans les eaux souterraines peu profondes (Pédrot et al., 2015^b) (Figure 10).

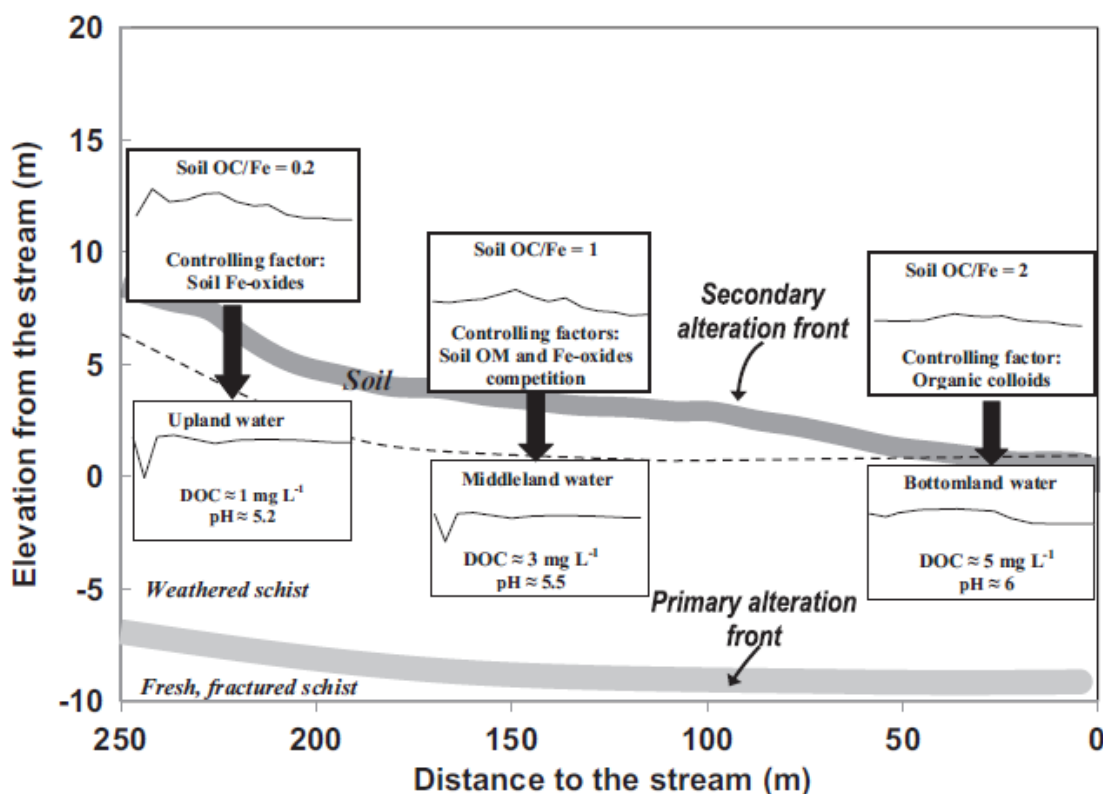


Figure 10 : Schéma résumant les processus responsables du spectre de REE lié à la topographie dans un bassin versant théorique. Les rectangles supérieurs correspondent aux spectres de REE de la fraction réductible du sol (Pédrot et al., 2015^b).

L'ensemble de ces travaux démontre que le comportement redox-sensible du Ce dans les conditions naturelles influence sa spéciation, et la signature du spectre de REE. Néanmoins, ces travaux ne fournissent pas d'informations concernant l'état d'oxydation du Ce, mais envisage la présence de Ce(III) en tant que ions libres ou complexés à des SH en solution et la présence de Ce(IV) associés à des oxyhydroxydes de Fe colloïdaux. En fait, il n'existe que peu de données disponibles permettant d'évaluer la spéciation chimique du Ce en solution. Pour pallier ce manque de données, nous avons utilisé les connaissances sur les actinides pour améliorer notre compréhension du comportement chimique du Ce. En effet, lorsqu'ils sont sous le même degré d'oxydation, les propriétés chimiques des actinides sont très proches de celles des REE et sont souvent étudiées comme analogues (Loges et al., 2012 ; Šulka et al., 2014).

Des calculs de chimie quantique ont été menés pour mettre en évidence les similitudes entre les structures des ions aqueux du Ce(IV) et actinides tétravalents (An-(IV), An = Th, Pa, U, Np, Pu), en particulier le Pu(IV) (Marsac et al., 2017). Les connaissances actuelles sur l'hydrolyse des An(IV), la solubilité et la formation de colloïdes dans l'eau ont été passées en revue, mais d'importantes discordances ont été observées dans les données disponibles pour le

Ce(IV). Par conséquent, de nouvelles estimations de constantes d'hydrolyse du Ce(IV) et de solubilité des (hydr)oxydes de Ce(IV) ont été proposées, par analogie avec le Pu(IV). En traçant les diagrammes pH-Eh (diagrammes de Pourbaix), nous avons montré que les valeurs de pH correspondant à la formation des espèces Ce(IV) ((hydr)oxydes ou Ce(IV) dissous) concordaient avec les résultats expérimentaux. Bien que d'autres études expérimentales soient nécessaires pour obtenir une base de données thermodynamiques plus précise, ce travail pourrait d'ores et déjà permettre de prédire avec plus de précision le comportement chimique du Ce en solution aqueuse.

6. Les nanoparticules de Fe manufacturées (*Al-Sid-Cheikh et al., 2015^b ; Al-Sid-Cheikh et al., en préparation ; Demangeat et al., 2018 ; Demangeat et al., soumis*)

Mes travaux précédents identifient le rôle important de la fraction colloïdale dans la spéciation et le transport de nombreux éléments traces dans les sols. Cette fraction colloïdale constituée de molécules organiques, de nanoparticules et de leur assemblage aboutissant à la formation de colloïdes mixtes Fe-MO est ainsi très réactive vis-à-vis des métaux traces, et ce, partout dans l'environnement (sols, sédiments, eaux...) (Nowack & Buchelli, 2007 ; Pédrot et al., 2008). Cette réactivité de surface des nano-objets présent dans la phase dissoute ($< 0,2 \mu\text{m}$) n'a laissé, ni l'industrie, ni la recherche, indifférentes. Ainsi, depuis quelques années le monde industriel emploie et produit de plus en plus de nanoparticules manufacturées (ENPs) de compositions très variables. Des estimations récentes font état d'une production mondiale pouvant déjà atteindre plusieurs millions de tonnes (Gottschalk et al., 2013). La production et l'utilisation des ENPs impliquent que leur concentration dans l'environnement ne va cesser de croître. Parmi, les inquiétudes évoquées quant à l'impact des ENPs sur l'environnement, la contamination des sols et des eaux est devenue une problématique environnementale et sociétale émergente. Des études récentes montrent en effet, des contaminations significatives de rivières et de sols de zones humides par des ENPs provenant d'eaux usées (Nowack & Buchelli, 2007 ; Bystrzejwska-Piotrowska et al., 2009). Cependant, un manque de données se fait ressentir concernant l'influence des ENPs sur la qualité des sols et des eaux et la connaissance des mécanismes mis en jeux. Seules quelques études font état de l'impact des ENPs sur le transport des éléments traces métalliques dans l'environnement (Lowry et al., 2012 ; Zhao et al., 2015). Il reste donc énormément à apprendre dans ce domaine pour lequel un manque crucial de données se fait sentir. Nous avons donc besoin de documenter les propriétés de surface de ces phases vectrices pour comprendre comment celles-ci sont susceptibles d'impacter la composition des eaux et des sols dans lesquels elles circulent, en interagissant avec des molécules organiques et un certain nombre d'éléments traces potentiellement toxiques (As, Cd, Pb...). Les oxydes métalliques nanoparticulaires sont les ENPs les plus utilisées dans l'industrie (Aitken et al., 2006). Au sein de ce groupe de ENPs, l'utilisation des ENPs de Fe est en plein développement (dépollution des eaux et des sols, médecine, nouvelles technologies, nano-agrochimie). C'est dans le contexte d'une future dissémination de ENPs de Fe dans les sols que j'ai commencé à m'intéresser à l'impact de ces nano-objets sur la composition chimique de la solution de sol.

Afin d'identifier le rôle vecteur d'éléments traces métalliques des ENPs, nous avons développé un couplage Chromatographie d'Exclusion Stérique/détecteur UV/ICPMS

(SEC/UV/ICP-MS) (Al-Sid-Cheikh et al., 2015^b). Le développement de cette technique d'analyse élémentaire permet de déterminer la présence de ENPs dans des matrices environnementales complexes telles que les eaux d'épurations, les eaux souterraines ainsi que l'eau potable. Plus précisément, notre méthode nous a permis de travailler, avec un temps d'analyse relativement court (i.e. 10 min), dans une large gamme de pH (i.e. pH 2-8). Ainsi, cette méthode pourrait être appliquée à une large gamme d'études, telles que l'étude de la cinétique d'adsorption, le comportement, la caractérisation et la quantification des nanoparticules dans différentes conditions. De plus, notre méthode permet une calibration de qualité en taille pour les ENPs et en poids moléculaire pour les molécules organiques. Cette technique permet aussi de discriminer les éléments traces associés aux ENPs des éléments traces libres présents en solution. La figure 11 présente les résultats de l'analyse d'expériences d'interactions entre des ENPs de magnétite (Fe_3O_4), des AH et du Th. En absence de molécules organiques complexantes, nous avons mis en évidence l'association d'une fraction significative du Th avec les ENPs de Fe, association qui n'est pas observée en présence d'AH en solution. Ce développement analytique permettra ainsi de déterminer plus précisément les propriétés de surface des nanoparticules et les conséquences que celles-ci génèrent sur la capacité de ces nano-objets à séquestrer et transporter des éléments traces dans le milieu naturel.

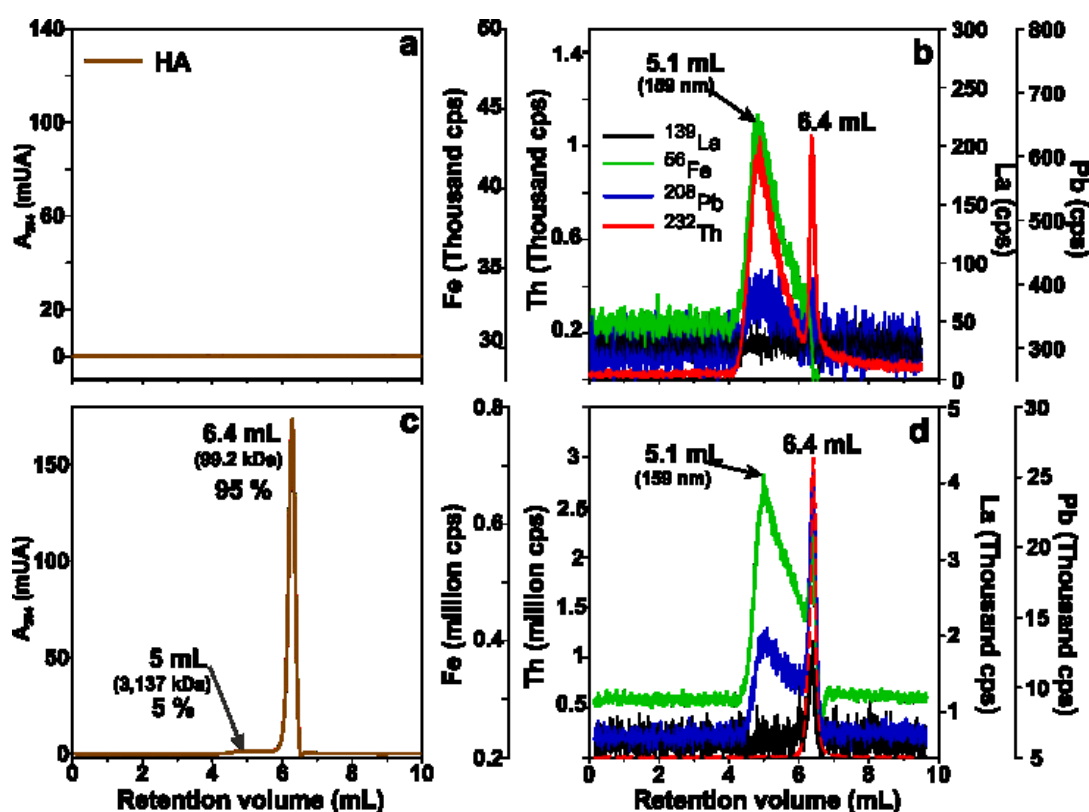


Figure 11 : (a, b) Modalités avec ENPs de Fe_3O_4 ($[\text{Fe}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$) en présence de Th ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), (c, d) modalités avec ENPs de Fe_3O_4 ($[\text{Fe}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$) en présence de Th ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) et d'AH ($[\text{C}_{\text{org}}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$). (a, c) Chromatogrammes absorption UV à 254 nm (matière organique). (b, d) Chromatogrammes ICP-MS à la masse 56 (Fe), 139 (La), 208 (Pb), 232 (Th) (Al-Sid-Cheikh et al., 2015^b).

Nous avons ensuite étudié l'impact de l'ajout de ENPs de Fe (ENPs de magnétite de 7-8 nm) dans l'horizon organo-minéral d'un sol de zone humide sur la composition chimique de la

solution lors d'un lessivage (Al Sid Cheikh et al., en préparation). Les lixiviats collectés au cours du lessivage ont été ultrafiltrés afin de séparer la fraction colloïdale (2 kDa à 0,2 μ m) de la fraction vraiment dissoute (< 2 kDa). La détermination des concentrations en cations majeurs et traces, l'analyse des concentrations en COD et la détermination de l'aromaticité des molécules organiques lessivées ont ensuite été réalisées sur l'ensemble des filtrats. Ce travail a aussi nécessité la mise en place d'une méthode de suivi des ENPs de Fe au sein de la phase solide du sol. Des analyses microXRF ont été réalisées à cet effet à l'aide d'un marquage au cobalt des ENPs de Fe (dopage par substitution $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$). Cette étude a montré que l'ajout de ENPs de Fe dans la solution de lixiviation a impacté la nature et la quantité de COD. En effet, comparé au témoin, nous avons observé une augmentation significative de la quantité de molécules organiques lessivées, mais de valeurs d'aromaticité un peu plus faibles (30 % d'aromaticité au lieu de 40 %) en présence de ENPs de Fe. La distribution des éléments traces au sein des différents filtrats a aussi été modifiée. En présence de ENPs de Fe, la fraction colloïdale associait un plus grand nombre d'éléments traces. De plus, il a été identifié une zone d'accumulation des ENPs de Fe proche de la surface (< 1 cm de profondeur) indiquant une faible capacité de migration au sein du sol (Figure 12). Ces résultats préliminaires ont montré que les ENPs de Fe peuvent agir indirectement sur la mobilité des éléments traces du sol en augmentant la solubilité de la MO riche en éléments traces.

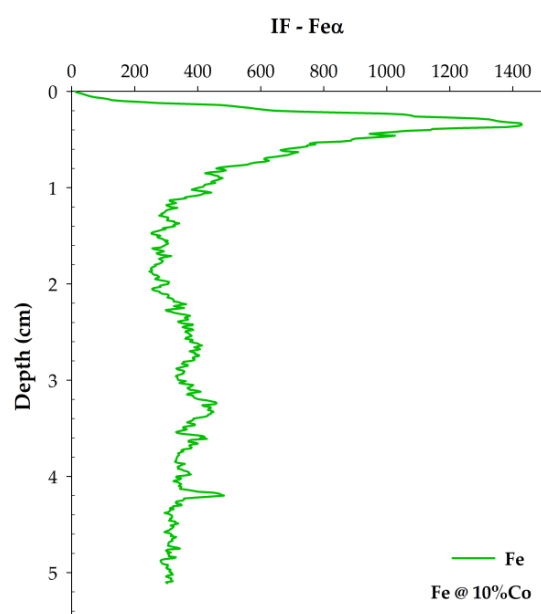


Figure 12 : Analyse μ XRF des 5 premiers cm d'une colonne de sol après lessivage avec une solution enrichie en ENPs de Fe_3O_4 . Les résultats mettent en évidence une accumulation de ENPs de Fe_3O_4 sur le premier cm de la colonne de sol.

À la suite de ces travaux, nous avons étudié la stabilité chimique et colloïdale des ENPs de Fe en solution aqueuse. La stabilité des ENPs dans les environnements aqueux dépend de nombreux paramètres, y compris les conditions environnementales, les concentrations en ENPs ainsi que les caractéristiques intrinsèques des ENPs. Dans cette étude, nous avons testé l'effet du pH sur la stabilité colloïdale de la magnétite (Fe_3O_4), de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et testé la stabilité chimique des ENPs de Fe_3O_4 (Demangeat et al., 2018). L'effet d'une modification de la surface des ENPs de Fe_3O_4 a aussi été testé en modélisant deux enrobages pouvant subvenir naturellement dans les eaux naturelles : 1) un enrobage d'AH, molécules organiques naturelles présentes dans les eaux et les sols, et 2) de phospholipides (phosphatidylcholine - PC), constituant prépondérant des membranes cellulaires (Figure 13).

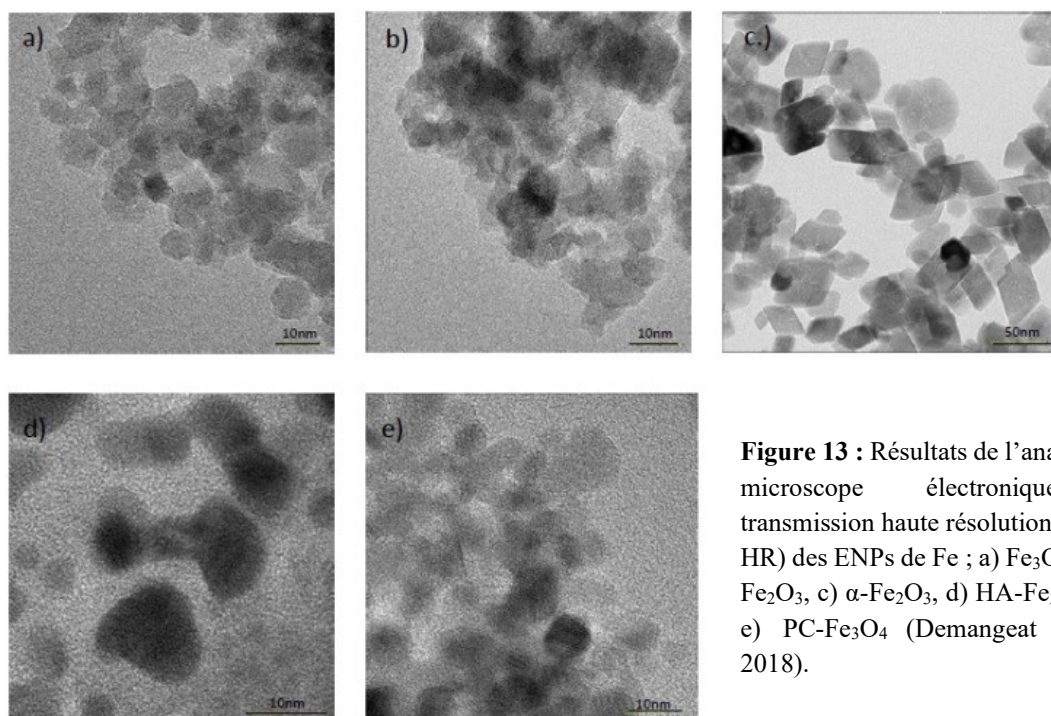


Figure 13 : Résultats de l'analyse au microscope électronique à transmission haute résolution (MET-HR) des ENPs de Fe ; a) Fe₃O₄, b) γ-Fe₂O₃, c) α-Fe₂O₃, d) HA-Fe₃O₄ and e) PC-Fe₃O₄ (Demangeat et al., 2018).

Le pH joue un rôle clé dans la stabilité colloïdale puisqu'une modification de la charge de surface affecte la distribution en taille des ENPs. Une forte proportion des ENPs de magnétite se retrouve dans la fraction < 100 nm ($\approx 75\%$ entre pH 3 et 5) indiquant la formation de petits agrégats nanoparticulaire de magnétite. Une agrégation un peu plus importante des ENPs de magnétite est observée à des valeurs de pH proches du point de charge nul (pH_{zpc}). La sorption d'AH ou de phosphatidylcholine à la surface des ENPs affecte les interactions électrostatiques et impacte par conséquent le comportement colloïdal des ENPs. La présence d'AH a notamment augmenté significativement la stabilité colloïdale des ENPs, la proportion des ENPs se retrouvant dans la fraction < 100 nm atteignant environ 75 % sur une gamme de pH beaucoup plus large (entre pH 3 et 7,5). La transformation rapide de la magnétite en maghémite par oxydation à l'air (Figure 14) entraîne une modification significative de la charge de surface et de la surface spécifique des ENPs (valeur du pH_{zpc} augmenté de 1 point pH et SA augmenté de plus de 10 %). Dans la mesure où la maghémite forme en grande proportion des agrégats micrométriques, nous nous attendons à ce que la stabilité colloïdale de la magnétite soit réduite progressivement dans les environnements oxydants. Pour l'hématite, les données sur la distribution granulométrique soulignent aussi l'influence du pH et des propriétés intrinsèques de la surface sur la stabilité colloïdale. Ces résultats peuvent avoir de fortes implications pour une prédiction précise de la transformation et de la mobilité des ENPs de Fe₃O₄ dans des conditions environnementales pertinentes et donc de leur devenir dans le milieu naturel.

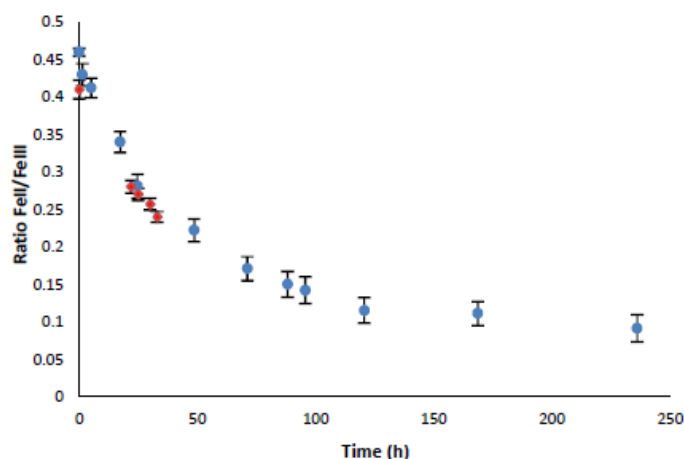


Figure 14 : Évolution du rapport Fe(II)/Fe(III) total (cercles bleus) et du rapport Fe(II)/Fe(III) intrinsèque (cercles rouges) au cours du temps en conditions oxydantes à pH 7,5 (Demangeat et al., 2018).

Enfin, après avoir déterminé leur stabilité chimique et colloïdale en solution, nous avons testé leur capacité de sorption en éléments traces en fonction de leur état de surface : nu, enrobé d'AH ou de PC, et oxydé en maghémite (Demangeat et al., soumis). L'élément choisi est le cuivre (Cu), choisi lié à sa présence en fortes concentrations dans de nombreux sols cultivés. Le Cu est, en effet, un élément très utilisé dans les préparations de fongicides, aussi bien présent dans des formulations adaptées à l'agriculture biologique que pour les systèmes agricoles conventionnels (Adrees et al., 2015). Des dépôts atmosphériques liés à certaines activités anthropiques peuvent aussi participer significativement à la contamination des sols. Les interactions ENPs de Fe - Cu ont été réalisées en réacteur fermé. Après avoir atteint le stade d'équilibre, les solutions ont été filtrées avec un seuil de coupure à 2 kDa puis analysées par ICP-MS afin de déterminer la concentration en Cu libre en solution. La quantité de Cu adsorbée à la surface des ENPs de Fe a été calculée en suivant l'équation suivante :

$$\text{Adsorption du Cu (\%)} = (C_0 - C_e) / C_0 * 100$$

dans laquelle le symbole C_0 (mM) représente la concentration initiale en Cu et le symbole C_e (mM), la concentration en Cu libre en solution (< 2 kDa) en fin d'expérience. La capacité des ENPs de Fe à adsorber le Cu est très importante (Figure 15). Cette capacité de sorption est liée à une densité de sites de surface élevée ($\approx 1,5$ sites.nm⁻² pour la magnétite ; Jolsterå et al., 2012) couplé à une surface spécifique importante (≈ 115 m².g⁻¹ pour la magnétite) et à la faible valeur du point de charge nul ($\text{pH}_{\text{zpc}} \approx 6$ pour la magnétite) des ENPs (Demangeat et al., 2018). La présence d'un enrobage d'AH a augmenté significativement la capacité de sorption des ENPs de Fe₃O₄ notamment liée à la modification de la charge de surface des ENPs de Fe (pH_{zpc} AH ≈ 2 -3). La forte agrégation des ENPs de Fe observée dans nos précédents travaux ne semble pas diminuer leur capacité de sorption en éléments traces métalliques, ce qui suggère une possible diffusion interparticulaire et l'absence d'un phénomène de coalescence. La présence d'un enrobage d'AH influe sur la capacité de sorption des ENPs et par conséquent, aussi sur la mobilité des éléments traces associés, l'enrobage d'AH améliorant la stabilité colloïdale en solution des ENPs. Le suivi des concentrations en Fe dissous (< 2 kDa) lors des expérimentations a permis de démontrer l'impact d'un enrobage sur la solubilisation des ENPs de Fe à pH acide. Une solubilisation significative des ENPs de magnétite soumises à un pH acide a été observée à la fin de l'expérience (solubilisation de 0,5 % des ENPs de magnétite à pH 4 et 1,5 % à pH 3 après 18h d'expérimentation). L'oxydation de la magnétite a diminué cette solubilisation (0,4 % à pH 3), tandis que l'enrobage de surface, de phospholipides ou d'AH,

l'a inhibé (solubilisation $< 0,01$ % à pH 3). Ce suivi de la solubilisation des ENPs de Fe démontre bien le rôle significatif d'une transformation chimique ou d'un enrobage de surface sur leur devenir. L'ensemble des résultats de ces deux dernières études montrent la nécessité d'une meilleure compréhension du devenir des ENPs libérées dans l'environnement, étant donné l'impact que cela peut avoir sur leur comportement et leur biodisponibilité-toxicité (stabilité chimique, colloïdale, capacité de sorption). Une meilleure connaissance des processus de dissolution, d'agrégation et de stabilité chimique permettrait une caractérisation plus fine du comportement des ENPs et donc de leur impact environnemental.

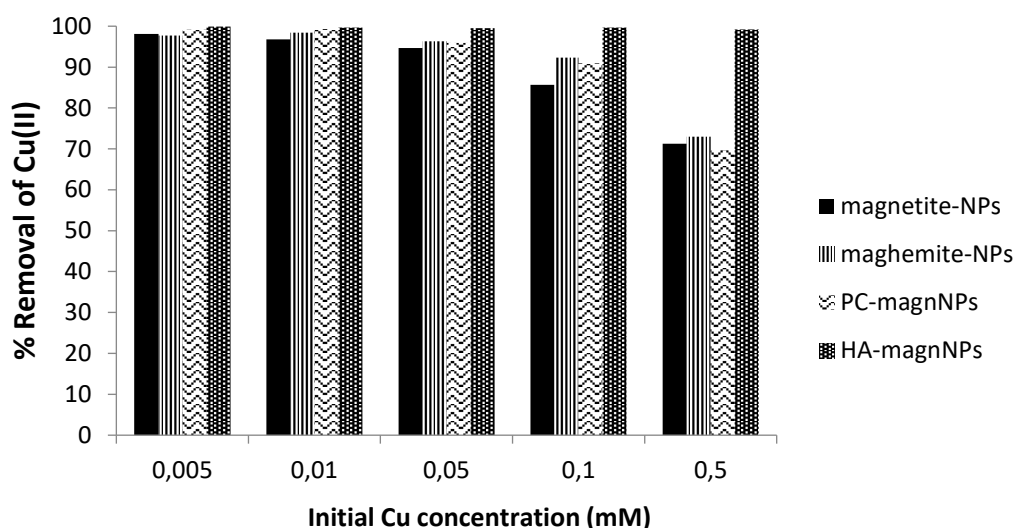


Figure 15 : Pourcentage d'adsorption du Cu dans les systèmes magnétite-NPs, HA/magn-NPs, PC/magn-NPs et maghemite-NPs ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de ENPs de Fe et Cu en concentration variable, de $0,005 \text{ mM}$ à $0,5 \text{ mM}$ à pH 6).

7. Conclusions

Ces différentes études ont permis d'apporter, via une multi-approche expérimentale, analytique, et modélisatrice, de nouveaux éléments dans la compréhension des mécanismes et des paramètres physico-chimiques responsables de l'acquisition de la composition chimique des eaux et de leurs évolutions spatio-temporelles. Elles ont, notamment, permis de mieux définir la nature des colloïdes présents et biogéochimiquement actifs dans les sols et les eaux, et déterminer leurs rôles dans la séquestration et le transfert des éléments traces associés. Ces travaux ont aussi permis de hiérarchiser les facteurs clés agissant sur la dynamique colloïdale et ainsi, sur la composition élémentaire des eaux et des solutions de sols. Les colloïdes mixtes Fe-MO ont été particulièrement étudiés (caractérisation physique et chimique, conditions de formation, facteurs de contrôle de solubilisation, potentiel de séquestration en éléments traces, biodisponibilité de la phase ferrique). Ces travaux ont aussi apporté de nouveaux éléments dans la compréhension du comportement des REE en solution, notamment du Ce. Le suivi du rapport MO/Fe du sol apparaît être un indicateur clé de contrôle de la formation d'une anomalie de Ce en solution. Parallèlement aux travaux portant sur des objets naturels, les nanoparticules de Fe manufacturées ont aussi été étudiées afin de définir leur distribution en taille en solution en fonction de modifications physico-chimiques liées par les conditions du milieu (oxydation, modification surfacique, fluctuation du pH), ainsi que leur capacité de sorption en éléments traces métalliques (en utilisant un élément trace modèle ; le Cu).

II. Perspectives de recherche

L'utilisation grandissante des ENPs de Fe et leur probable dissémination dans l'environnement lié notamment à certains secteurs potentiels d'utilisation (remédiation in situ des eaux et des sols pollués ou nano-agrochimie) posent de manière accrue la question de leur comportement et devenir tout au long de leur cycle de vie dans l'environnement. Au regard des travaux réalisés sur le comportement des ENPs de Fe, un certain nombre de questions demeurent. En effet, les études précédemment réalisées se sont focalisées sur la caractérisation de leur comportement en solution, de leur réactivité chimique et de leur potentiel rôle d'agent vecteur d'éléments traces dans les sols, y incorporant un développement analytique afin de discerner les éléments traces associés. Ces études préliminaires ont démontré une stabilité colloïdale et chimique fortement dépendante de l'état de surface des ENPs de Fe. Leurs capacités d'adsorption fortement élevée leur permettent d'interagir avec de nombreux éléments traces et MO. Cependant, l'évolution des états de surface des ENPs de Fe, facteurs de contrôle de leurs comportement et réactivité, reste mal contrainte dans un sol, ne permettant pas de prédire leur mobilité et devenir. De plus, le sol étant un milieu vivant, l'activité biologique doit être prise en compte, non seulement en ciblant les impacts des ENPs de Fe sur le biote du sol, mais aussi les rétroactions du vivant sur le comportement et devenir des ENPs de Fe. De nombreux verrous restent à lever pour sonder leur compatibilité environnementale. En conséquence, **mes perspectives de recherches se focalisent sur le devenir et l'impact environnemental des ENPs de Fe.**

1. Les nanoparticules d'oxydes de Fe manufacturées : quel peut-être leur impact environnemental ?

Le Fe est omniprésent dans les sols et représente l'une des sources d'énergie les plus abondantes sur Terre, et ce, en raison de son rôle de donneur d'électrons pour les communautés bactériennes couplé à l'oxydation du Fe (Emerson, 2012). Le Fe participe également au contrôle de la mobilité *sensu lato* de nombreux éléments traces potentiellement toxiques (p. ex. As, Pb, U, Cu, Ni). Les oxydes de Fe peuvent les séquestrer dans leur structure durant leur formation/croissance cristalline, les adsorber à leur surface ou les libérer par dissolution réductrice (Cornell & Schwertmann, 2003). Mes précédents travaux de recherche précédemment conduits corroborent plusieurs études indiquant la présence de colloïdes ferriques naturels, de taille nanoparticulaire dans l'environnement et leur rôle significatif dans la dynamique des éléments traces (Rose et al., 1998 ; Pokrovsky & Schott, 2002 ; Allard et al., 2004). Par ailleurs, il a été démontré que des interactions intimes entre les NPs de Fe et la matière organique naturelle (MON) entraînaient la formation de colloïdes organo-minéraux mixtes (Pokrovsky et al., 2005 ; Pédrot et al., 2009 ; 2011). L'association de NPs de Fe avec la MON contrôle à la fois la mobilité et le transport des NPs de Fe et des contaminants qui leur sont associés en diminuant l'hydrolyse des oxydes de Fe (Gaffney et al., 2008 ; Pédrot et al., 2011). Une autre source de NPs de Fe dans l'environnement, d'origine anthropique, est liée à l'utilisation de NPs d'oxydes de Fe manufacturées telles les Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - ENPs de Fe, dans de nombreux domaines au sein de notre société. Ces composés sont très distincts de leurs homologues naturels du fait de leurs synthèses en conditions contrôlées permettant

d'amplifier leurs propriétés chimiques (comme une surface spécifique accentuée, des modifications de surface). L'utilisation des ENPs de Fe conduit à se poser la question de leur impact environnemental lié à leur entrée probable dans le milieu naturel. Les ENPs de Fe sont impliquées dans de nombreux projets de recherche sur la thématique de la dépollution des eaux et des sols. On prévoit qu'ils deviendront une nouvelle solution pour les traitements des eaux et des sols contaminés (Tang & Lo, 2013). Ils sont retrouvés dans des procédés en développement concernant (a) la déchloration des solvants organiques (CCl_4 , C_2Cl_4), (b) la détoxification des pesticides (comme le lindane, le DDT), (3) la transformation des engrais (NO_3^-) et (4) l'immobilisation de métaux (p. ex. As, Pb, Cr). Cette dernière utilisation est liée à leur forte capacité de complexation, diminuant ainsi les biodisponibilité, mobilité et impact environnemental et sanitaire de ces éléments traces. Si les projets de remédiation utilisant des ENPs de Fe sont actuellement encore au stade de développement et axés sur des pollutions à l'échelle locale, un changement d'échelle pourrait être initié pour agir contre la pollution diffuse. De plus, leur utilisation en nano-agrochimie pourrait être développée dans les prochaines années et représenterait une source délibérée de ENPs de Fe dans l'environnement. En effet, le développement des nanomatériaux pourrait contribuer à une réduction significative des impacts de l'agriculture moderne sur l'environnement et à une augmentation de la qualité et de la quantité des rendements (Sekhon, 2014 ; Liu & Lal, 2015). Les nanomatériaux peuvent offrir un certain nombre d'avantages dont notamment, une efficacité accrue, avec une réduction des taux d'application, des principes actifs des produits phytopharmaceutiques, la diminution de l'exposition à des organismes non ciblés ou la lutte contre le développement de résistances (Kah, 2015). Plusieurs nanoparticules sont ou seront bientôt utilisées comme amendements agricoles, en raison de leurs propriétés photocatalytiques et antimicrobiennes (p. ex. afin de supprimer les maladies des plantes), vis-à-vis de leur biodisponibilité (source nutritionnelle) ou de leur capacité à transporter plusieurs micronutriments et/ou des composés chimiques (Servin et al., 2015 ; Liu et al., 2016).

Le Fe est considéré comme un micronutriment essentiel dans le sol du fait de sa participation à de nombreux processus vitaux chez les micro-organismes et les plantes. Sa biodisponibilité est cruciale pour leurs croissances. En présence d'oxygène et à pH proche de la neutralité, il a été estimé que la concentration totale d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la solution de sol est d'environ 10^{-10} M (Boukhalfa & Crumbliss, 2002), soit 10^4 - 10^5 fois inférieure à celle requise pour une croissance optimale des plantes (Colombo et al., 2014). Pour des sols au pH alcalins ($\text{pH} > 7$), la concentration en ions Fe dans la solution de sol peut même descendre à 10^{-15} M en raison de la formation d'oxyhydroxydes, d'hydroxydes et d'oxydes de Fe (Broadley et al., 2012). Par conséquent, bien que le Fe soit le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre et du sol, la carence en Fe est un problème fréquent pour de nombreuses cultures et qui peut potentiellement se retrouver dans plus de 30 % des terres arables de la Terre, en particulier dans les sols calcaires (provoquant de la chlorose ferrique) (Vose, 1982 ; Mengel, 1994). Pour améliorer la biodisponibilité du Fe, l'utilisation de molécules organiques de synthèse chélatantes (p. ex. EDTA, EDDHA) implique des effets toxiques pour la plante et l'écosystème sol. L'amendement en ENPs de Fe pourrait potentiellement permettre de pallier cette carence nutritive et d'améliorer la croissance des plantes. Il a, par exemple, été observé une augmentation de la concentration en chlorophylles en présence de ENPs de Fe en condition hydroponique (Ghafariyan et al., 2013) et un effet positif sur la germination et la croissance de

plantules (Alam et al., 2015 ; Liu et al., 2016 ; Pariona et al., 2017). Mais, comme il existe peu d'études sur ce sujet, notamment dans des conditions de culture sur sol, il paraît difficile de déterminer si cette application est réellement prometteuse dans une optique d'amélioration de la croissance des plantes. L'ajout de ENPs de Fe pourrait aussi impacter le cycle du C, impactant le comportement et le devenir de la MON du sol. La MON du sol est composée d'un mélange de molécules organiques, affichant un large spectre de groupements fonctionnels (acides carboxyliques, phénols, amines, etc.), de structure (moléculaire - supramoléculaire) et de distributions de poids moléculaire (petites molécules - macromolécules). La MON s'adsorbe à la surface des minéraux selon plusieurs mécanismes : (1) attraction électrostatique entre leurs groupements polaires (forces de van der Waals, liaison hydrogène - complexe de sphère externe), (2) complexation de surface par échange de ligand (complexe de sphère interne), (3) interaction hydrophobe, et (4) formation de complexes ternaires par pont cationique (Kang & Xing, 2008 ; Sposito, 2008). Sous l'effet de ces différents mécanismes, l'interaction de la MON avec la surface des minéraux peut engendrer un fractionnement du compartiment organique entre la solution et la surface des minéraux (Hur & Schlautman, 2003 ; Pérez et al., 2011). Plusieurs études ont observé qu'une fraction plus réactive de la MON vis-à-vis du proton s'adsorbe sur les surfaces minérales (Janot et al., 2012 ; 2013). Néanmoins, les comportements de la MON lors de sa sorption sont différents selon le type de surface. Des études ont en effet montré une sorption préférentielle de fractions plus aromatiques de la MON à la surface d'oxydes de Fe et d'Al (Reiller et al., 2006 ; Claret et al., 2008) tandis qu'il a été observé une sorption préférentielle de composés aliphatiques à la surface de minéraux argileux, enrichissant la solution en composés aromatiques (Ghosh et al., 2009). Ce mécanisme semble dépendant à la fois de la nature de la MON et de la surface minérale. L'adsorption de MON à la surface d'un minéral va engendrer conjointement une modification des propriétés électrostatiques et de la surface d'adsorption du minéral. L'assemblage disposera de propriétés pouvant induire des modifications dans les mécanismes d'adsorption des nutriments et contaminants (Ghosh et al., 2009). La règle de l'additivité dans le modèle d'adsorption d'un composé vis-à-vis de l'association d'une phase minérale avec une phase organique n'est généralement pas vérifiée (Christl & Kretzschmar, 2001 ; Saito et al., 2005). Un effet synergique peut être observé, qui découle à la fois de la modification des propriétés électrostatiques de l'assemblage, du fractionnement de la MON et de la formation de complexes ternaires, permettant une augmentation de la capacité de sorption. La biodisponibilité et la mobilité des éléments associés seront alors affectées. Cette modification de la charge globale du composé peut engendrer une augmentation de sa stabilité colloïdale, diminuant la taille des agrégats, ce qui peut engendrer potentiellement une plus grande mobilité (Demangeat et al., 2018). A l'inverse, l'agrégation pourrait aussi être accentuée, conduisant à la formation d'agrégats MON/ENPs de Fe de tailles micrométriques. Ce processus pourrait engendrer une protection chimique, physico-chimique et physique de la MON adsorbée comme cela est observé avec d'autres phases solides inorganiques du sol. De nombreuses études ont en effet étudié la vitesse de décomposition de la MON des sols. La cinétique de dégradation de la MON dans les sols ne serait pas seulement liée à la récalcitrance chimique des molécules, notamment en ce qui concerne les SH. En effet, les SH sont assez biodégradables si elles sont extraites du sol (Stevenson, 1994). Ces résultats sont en lien avec leur structure, une fraction des SH ne correspondant pas à des macromolécules complexes mais plutôt, à des composés moléculaires simples associés par des interactions

intermoléculaires (structure supra-moléculaire), dépendantes notamment des conditions physico-chimiques du milieu (Conte & Piccolo, 1999 ; Pédrot et al., 2010). Les paramètres physico-chimiques du milieu et l'activité biologique seraient deux facteurs de contrôle clés expliquant la persistance de la MON du sol (Schmidt et al., 2011). Des mécanismes potentiels basés sur la notion de volume de sol à faible activité biologique sont aujourd'hui explorés afin d'expliquer la protection chimique de cette fraction de MON (Ekschmitt et al., 2008) ; 80 à 90% de la décomposition de la MON dans les sols étant effectuées par voie microbienne (Lavelle et al., 1993). La nature de l'interaction, entre la phase minérale et la MON, et son âge implique différents degrés d'énergie de désorption à fournir pour libérer la MON, et que celle-ci devienne disponible pour les microorganismes du sol (Lefèvre et al., 2014). Cette énergie serait croissante avec le poids moléculaire et l'hydrophobicité des composés sorbés (Enell et al., 2005) et expliquerait pour partie la protection physico-chimique de la MON. L'interaction entre la MON et des phases solides mène à un agencement tridimensionnel conduisant à la formation de micro-agrégats puis de macro-agrégats dans le sol. Cette organisation tridimensionnelle modifie la biodisponibilité de ses constituants, rendant une fraction de la MON particulièrement inaccessible aux micro-organismes et aux enzymes. Cette stabilisation de la MON est d'autant plus efficace que la fraction minérale à laquelle la MON est associée est faite de particules de petites tailles (Balesdent, 1996 ; John et al., 2005). L'ensemble de ces mécanismes de protection pouvant exister entre la MON et les ENPs de Fe, un possible rôle sur la dégradation de la MON du sol peut être envisagé engendrant potentiellement une diminution de la cinétique de décomposition globale de la MON du sol. De plus, l'addition de ENPs de Fe à la surface d'amendements organiques pourrait améliorer leurs propriétés liées au cycle des éléments nutritifs, en particulier ceux impliqués dans le cycle du phosphore (Joseph et al., 2015). Cette hypothèse repose en partie sur les synergies potentielles résultant de la formation de complexes organo-minéraux dans les sols : forte capacité de neutralisation de l'acidité du sol, augmentation de la capacité d'échange cationique et augmentation des molécules organiques labiles. Ces derniers mécanismes pourraient contribuer à la fois à une réduction significative des impacts de l'agriculture moderne sur l'environnement tout en améliorant la fertilité des sols, et aider à réduire l'augmentation de la teneur en CO₂ atmosphérique. Mais, si l'application de ENPs de Fe sur les sols en tant qu'amendement semble prometteuse pour immobiliser les polluants métalliques et augmenter les productions agronomiques (Martínez-Fernández et al., 2015 ; Liu & Lal, 2015), il existe un consensus largement accepté selon lequel il n'existe pas actuellement de données fiables suffisantes permettant une évaluation des risques liés à leur utilisation (FAO/WHO, 2013 ; JRC-IPTS, 2014). Leur potentielle dissémination dans les sols soulève la question de leur compatibilité environnementale même si elles se caractérisent par une faible toxicité intrinsèque (Figure 16).

Leur petite taille pourrait leur permettre d'être incorporées dans des suspensions aqueuses et de se comporter comme des colloïdes. Cependant, dans la mesure où seul un nombre limité de publications concernant le transfert des ENPs dans les sols est à l'heure actuelle disponible (Sun et al., 2015), il est difficile d'y prédire leur mobilité. Un grand nombre d'études a été réalisé en conditions simplifiées en se consacrant exclusivement à l'étude du transport des ENPs dans des structures porales homogènes (billes de verres ou sable ; Ben-Moshe et al., 2010 ; Ersenkal et al., 2011).

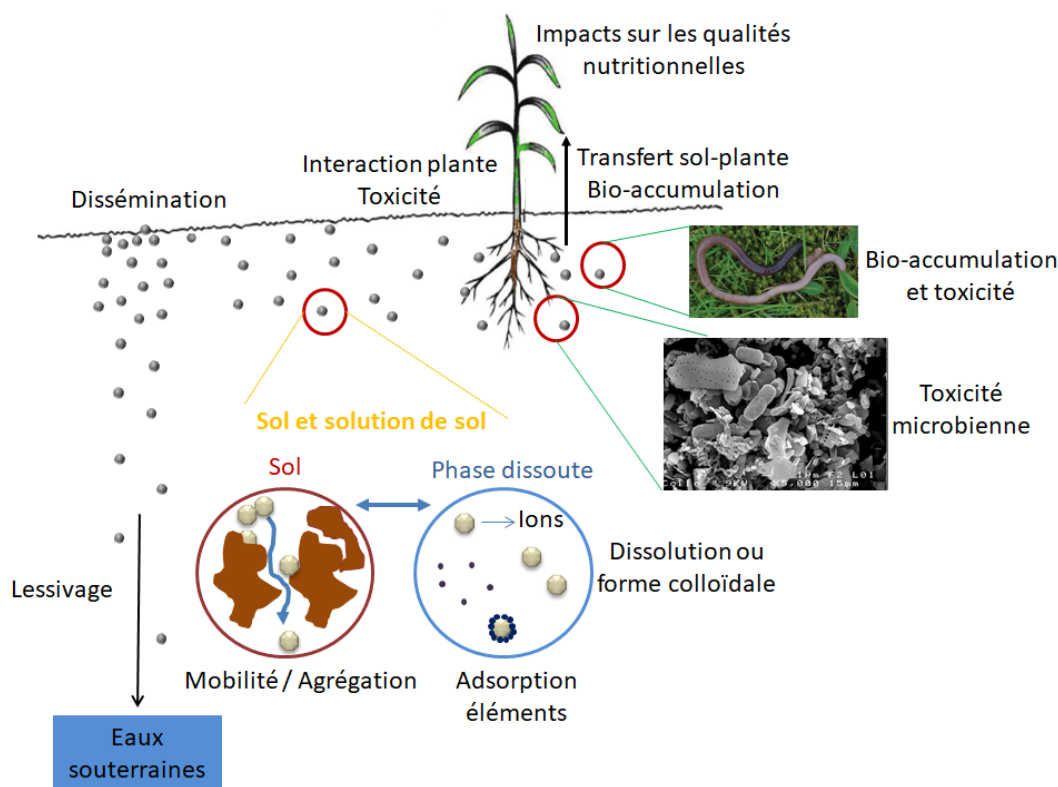


Figure 16 : Schéma synthétique des principaux risques potentiels environnementaux et écologiques induit par la présence de ENPs dans les sols.

De plus, seule une petite fraction des ENPs persiste dans l'environnement sous sa forme originelle (Isaacson et al., 2009). La biotransformation, l'oxydation/réduction, la dissolution, la précipitation, la sorption, la transformation photochimique peuvent se produire entre autres processus biogéochimiques (Nowack & Bucheli, 2007 ; Auffan et al., 2009). Peu d'études ont été consacrées à étudier l'impact de ces processus biogéochimiques sur leur devenir et comportement dans les sols (Nowack et al., 2012). Pourtant, ces transformations provoquent des modifications majeures des propriétés de surface des ENPs et par conséquent, modifient leurs mobilité, réactivité chimique, biodisponibilité et bioaccessibilité dans les sols. Leur impact sur le transport et le devenir des contaminants ou nutriments dans les sols peut aussi être marquant. L'adsorption de ligands organiques, de métaux ou d'oxy-anions peuvent se produire soit à la surface des ENPs, soit dans les sites structuraux vacants, soit dans le revêtement macromoléculaire organique (Charlet et al., 2011 ; Lowry et al., 2012). À faible pH, entraînant un processus de dissolution des ENPs de Fe, des précipitations de surface ont également été produites sur les ENPs séquestrant les éléments traces dans cette nouvelle phase minérale (Missana et al., 2009 ; Morin et al., 2009). Quelques études ont ainsi établi que les ENPs métalliques pouvaient affecter significativement le transport et le devenir des éléments traces. Fang et al. (2009) ont mis en évidence une mobilité significative de ENPs de Ti (jusqu'à 80% des ENPs ont en effet été lessivés selon la teneur en argile et la salinité) dans des colonnes de sol. Ceci a eu pour effet d'entraîner une mobilité du Cu associé aux ENPs, les ENPs agissant comme un vecteur de cet élément (Fang et al., 2011). Si peu d'études se focalisent sur l'analyse de l'impact des ENPs sur le comportement et la mobilité des molécules organiques et des éléments traces dans un sol, c'est que leur rôle est difficilement identifiable. Pour le déterminer,

nous devons faire la distinction entre les molécules organiques et les éléments traces associés aux ENPs de Fe de ceux associés aux colloïdes naturels. **Pour cela, une approche multiméthodes est souvent nécessaire afin d'évaluer avec précision la présence des ENPs et des éléments traces et/ou molécules organiques associées. Cette approche se compose à la fois de méthodes de fractionnement combinées à des détecteurs spécifiques (ultrafiltration, DLS, couplages SEC/UV/ICP-MS, A4F/ICP-MS, A4F/GC-MS). La réalisation de ces analyses est souvent lourde et nécessite des développements analytiques, ce qui explique que la majorité des travaux focalisés sur la mobilité des ENPs dans les sols n'impliquent pas une caractérisation fine des éléments traces ou des molécules organiques associées.**

Des phénomènes d'accumulation de ces nanomatériaux peut aussi être observé dans les sols, au sein des premiers centimètres qui représentent la zone la plus active de ce réacteur biogéochimique naturel (Al-Sid-Cheikh et al., en préparation). Cette accumulation des ENPs de Fe au sein du premier horizon du sol est associée à des interactions avec le biote du sol (micro-organismes, partie racinaire des plantes, mésofaune et macrofaune), notamment si l'hétéro-agrégation accentue leur temps de résidence. L'interaction peut être directe ou indirecte du fait de la sécrétion par le biote de nombreuses molécules organiques dans le sol, notamment au sein de la rhizosphère. Par exemple, une fraction des photosynthétats, estimés en moyenne à 17 % du C net fixé par la photosynthèse, est libérée au niveau de la rhizosphère (Nguyen, 2003). Ce processus de rhizodéposition généré par la présence des plantes associées aux sécrétions microbiennes aura un impact direct sur les caractéristiques physico-chimiques du sol telles que le pH, l'Eh et la capacité d'échange (cationique ou anionique), qui affecteront ensuite l'agrégation, la dissolution et l'oxydation/réduction des ENPs (Servin & White, 2016). La persistance des ENPs de Fe, leur mobilité et leur réactivité chimique seront significativement modifiées. Pourtant, l'impact de l'activité biologique sur le devenir des ENPs de Fe demeure peu étudié.

Le biote du sol peut aussi être directement impacté avec des conséquences potentielles sur la fertilité des sols (Simonin & Richaume, 2015). Parmi la faune du sol, les communautés microbiennes, à savoir les bactéries, les archées et les champignons, sont reconnues comme étant des indicateurs pertinents et sensibles pour l'évaluation de l'impact des ENPs sur le fonctionnement biologique du sol (Holden et al., 2014). La figure 17 synthétise la réponse des communautés microbiennes du sol induit par la présence de ENPs. La toxicité des ENPs sera non seulement, dépendante de leurs propriétés intrinsèques mais aussi, des propriétés du sol (par exemple, teneur en argile, teneur en matière organique, pH, force ionique). La présence de ENPs peut aussi ne pas entraîner de perturbations en fonction de leur toxicité et de la capacité de résistance de la communauté microbienne. Une toxicité va induire des perturbations sur la communauté microbienne qui peut être observée au niveau de l'activité microbienne, de la biomasse microbienne et de la structuration de la communauté et de sa diversité biologique. La perturbation potentielle peut être de courte durée en fonction de la résilience écologique de la communauté microbienne. Si la résilience est nulle ou limitée, les ENPs pourraient avoir des effets à long terme sur les communautés microbiennes du sol avec des effets en cascade sur le fonctionnement de l'écosystème, notamment les cycles biogéochimiques, la fertilité du sol et la régulation du climat.

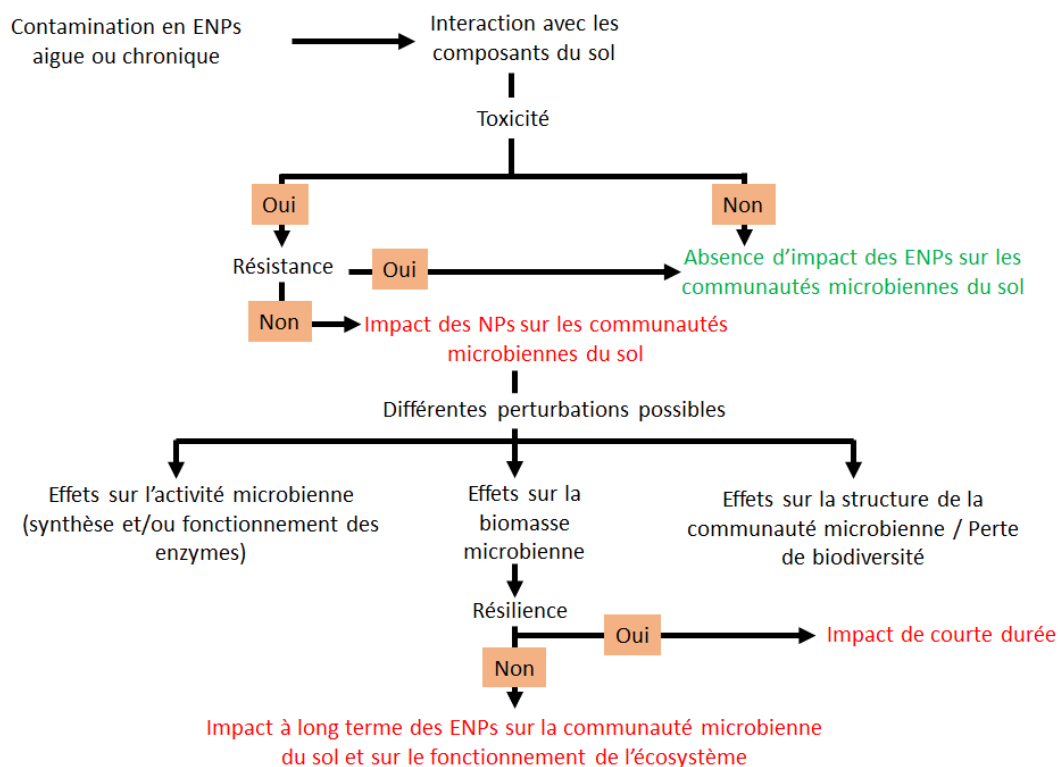


Figure 17 : Schéma synthétique de la réponse de la communauté microbienne du sol induit par la présence de ENPs. Adapté de Simonin & Richaume, 2015.

Plusieurs études ont rapporté soit, un effet inhibiteur soit, une augmentation de l'activité microbienne dans les sols en présence de ENPs de Fe (Braunschweig et al., 2013). Les ENPs chimiquement stables ne semblent pas générer de toxicité cellulaire directe significative, tandis que les ENPs oxydables, réductibles et solubles sont cytotoxiques et même génotoxiques (Auffan et al., 2009). Les mécanismes de toxicité associés à la déstabilisation chimique des ENPs métalliques pourraient être (a) la libération directe des ions métalliques dans les solutions (dissolution), (b) les propriétés catalytiques des ENPs et (c) le comportement redox de la surface qui peut générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS) induisant un stress oxydatif (Adams et al., 2006 ; Brunner et al., 2006). Les ENPs de Fe pourraient induire un stress oxydatif plus important que les microparticules de Fe du sol (Wang et al., 2011). La contamination du sol par des ENPs de Fe pourrait n'avoir aucun effet ni, sur la biomasse microbienne (addition de 10 et 100 mg.kg⁻¹ de sol ; Vittori Antisari et al., 2013) ni, sur l'abondance bactérienne (addition de 420 à 1260 mg.kg⁻¹ de sol ; He et al., 2011). Cependant, elle pourrait modifier la structure de la communauté bactérienne du sol en favorisant la croissance de certaines bactéries (He et al., 2011). Ces changements interviendraient rapidement après l'addition des ENPs de Fe, et impliqueraient une stimulation de groupes spécifiques de la classe des Actinobactéries (p. ex. *G. Streptomyces*, *G. Nocardioides*) et des Bétaprotéobactéries (comme le *G. Duganella*). Un grand nombre de bactéries de ces groupes sont des bactéries chimio-organotrophes impliquées dans la décomposition de la MON du sol. La modification de la structure de la communauté bactérienne a engendré une stimulation de certaines activités enzymatiques indiquant potentiellement une augmentation de la cinétique de décomposition de la MO (uréase et invertase).

Sans forcément entraîner un effet toxique, les ENPs peuvent aussi impacter le développement de la plante en impactant l'absorption des nutriments du fait de leur agrégation au niveau des racines, diminuant le diamètre des pores de la paroi cellulaire des racines (Rico et al., 2011). Cet impact pourrait n'être significatif que durant les premiers stades de développement de la plante, le système racinaire se développant, le colmatage partiel par les ENPs n'inhiberait plus significativement la croissance (Asli & Neumann, 2009). De plus, leur petite taille pourrait faciliter leur absorption dans les cellules. Par conséquent, elles pourraient s'accumuler dans la partie agronomiquement intéressante des plantes (telles que les racines, les feuilles, les fruits et les graines, selon les espèces) impliquant des impacts sur la qualité nutritionnelle des aliments et des opportunités de transfert dans la chaîne alimentaire (Servin & White, 2016). L'absorption, la translocation et l'accumulation dans les tissus végétaux de ENPs de Fe ont en effet été observées au cours d'expérimentation où les plantes se sont développées en système hydroponique sans substrat (Zhu et al., 2008 ; Ghafariyan et al., 2013 ; Pariona et al., 2017). Une accumulation au niveau des racines, des tiges mais aussi, dans les feuilles, où les voies de transport sont beaucoup plus étroites que celles des tiges, a été identifiée. Néanmoins, une autre étude expose des résultats antagonistes déduisant une translocation non possible des ENPs de Fe, aucune accumulation dans les parties racinaires n'ayant été mesurée (Wang et al., 2011).

Outre l'intérêt d'apporter des réponses complémentaires sur la translocation potentielle des ENPs de Fe et sur leur accumulation et bioamplification, de nombreuses études portent sur la toxicité aiguë (réponse à une agression ponctuelle et massive) plutôt que sur la toxicité chronique (réponse à une agression régulière et d'importance moindre). En effet, peu d'études ont été consacrées à l'impact d'une faible exposition sur tout un cycle de vie de la plante, dépassant systématiquement la concentration prédite la plus élevée (de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ à 1mg.L^{-1} pour les systèmes aquatiques et de 1 à 100mg.kg^{-1} pour les sols hors utilisation dans le cadre de la remédiation ou déversement accidentel) (Gottschalk et al., 2013 ; Servin & White, 2016). Pourtant ce mode d'interaction entre des ENPs métalliques et des plantes peut induire des effets sur la croissance et la reproduction (fitness) des organismes, et même un effet transgénérationnel (Wang et al., 2013). Enfin, au-delà d'un effet direct, les ENPs seront en interaction fine avec les différents constituants du sol, et donc avec potentiellement d'autres polluants. La formation d'agrégats de ENPs de Fe-MON pourrait impacter la dynamique de ces polluants. Par exemple, la présence de MON adsorbées en surface est également susceptible d'affecter l'adsorption des contaminants organiques interagissant avec les groupements aromatiques de la MON (Aristilde & Sposito, 2013 ; Qin et al., 2018). L'association peut donc entraîner des effets indirects de toxicité (p. ex. hots spots d'accumulation de produits organiques de synthèse avec effet protecteur vis à vis de la dégradation bactérienne). Dans le cadre d'une utilisation pour la séquestration d'éléments traces métalliques, les ENPs pourraient engendrer des hots spots de pollution métallique, n'éliminant pas finalement l'interaction contaminant/biote.

Par conséquent, au regard des verrous scientifiques persistants, des données critiques sont donc nécessaires pour déterminer les modalités de leur utilisation dans un cadre de gestion durable de la qualité des sols et des eaux (lessivage, vecteurs d'éléments traces et de contaminants organiques, accumulation dans les plantes, toxicité dans la rhizosphère...). C'est donc dans ce contexte que se place ce projet de recherche, projet en

continuité avec mes travaux antérieurs portant sur la caractérisation du comportement en solution des ENPs de Fe. Ce projet vise également à combler un déficit majeur de connaissances concernant l'impact d'un ajout raisonné de ENPs de Fe (Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dans un sol dans un cadre respectueux de l'environnement.

2. Objectifs et hypothèses de travail

Les objectifs du projet global de recherche que je compte mener sont :

- (1) évaluer le devenir et le comportement de ENPs de Fe dans des sols, contaminés ou non, soumis ou non à des fluctuations de paramètres physico-chimiques (Eh, pH),
- (2) déterminer les effets sur la composition chimique de la solution de sol, et
- (3) déterminer les conséquences de l'ajout de ENPs Fe sur la fertilité du sol en adoptant une approche multidisciplinaire couplant Chimie, Géochimie et Biologie.

Ce projet est ainsi axé sur l'acquisition de connaissances fondamentales sur le comportement et devenir des ENPs de Fe dans un sol et les effets environnementaux liés à leur introduction dans un sol. Une description des processus et des mécanismes liés à la réponse observée sera recherchée. Ce projet sera basé sur les hypothèses suivantes :

- **Hypothèse 1.** Dans un sol, les ENPs de Fe vont rapidement évoluer tant d'un point de vue de leurs compositions (p. ex. minéralogie, modifications surfaciques, pureté) que de leurs propriétés de surface.
- **Hypothèse 2.** Le comportement et le devenir des éléments (contaminants ou nutriments) dans le sol, et plus spécialement leur mobilité et leur biodisponibilité, seront significativement modifiés par la présence des ENPs de Fe, en lien avec leurs réactivité chimique, comportement et devenir.
- **Hypothèse 3.** L'ajout de ENPs de Fe va engendrer une modification des propriétés chimiques du sol qui aura des conséquences sur sa fertilité. Les propriétés chimiques choisies comme indicateurs comprennent le pH, l'Eh, la capacité d'échange cationique, la composition chimique de la solution de sol et la biodisponibilité des nutriments. En complément, la biomasse microbienne, la structure de la communauté et son activité, associées à la réponse physiologique des plantes seront analysées. L'ensemble de ces paramètres sont généralement considérés comme étant des indicateurs efficaces pour l'évaluation de la fertilité des sols étant connectés à la capacité d'un sol à fournir un support et les nutriments adéquats à la croissance des plantes (Schloter et al., 2003 ; Bastida et al., 2008 ; Cardoso et al., 2013).

3. Démarche scientifique et organisation du projet de recherche

Ce projet comportera deux axes majeurs de recherche qui pourront être partiellement réalisés conjointement : a) un premier axe **‘devenir et comportement des ENPs de Fe dans les sols et impact sur la composition chimique de la solution de sol’**, b) un deuxième axe **‘impact sur la fertilité du sol’** qui sera focalisé sur la modification des propriétés chimiques des sols et sur la réponse biologique des micro-organismes et des plantes.

Axe 1. Devenir et comportement des ENPs dans les sols

Les ENPs de Fe dans les sols peuvent subir de nombreux processus de transformation chimiques, physiques et biologiques (oxydo-réduction, dissolution, co-précipitation de surface, enrobage de MON, agrégation...) directement ou indirectement contrôlés par la présence d'agents réducteurs ou oxydants, par l'influence des paramètres physico-chimiques (pH, O₂, force ionique) et par l'activité biologique du sol. Ces transformations des nanomatériaux sont difficiles à identifier dans les matrices environnementales complexes comme les sols. Les techniques disponibles pour caractériser les nanomatériaux sur la base de leur taille, de leur charge et de leur composition chimique (DLS, MET, Nanosizer) ne sont généralement applicables qu'en phase aqueuse (Tourinho et al., 2012). De plus, une fois les ENPs disséminées dans le sol, il est difficile de réaliser un échantillonnage au cours du temps permettant un suivi de la modification structurale et de surface. Pour contourner ces difficultés, l'emploi de plaquettes striées inspirées de Birkefeld et al. (2005), et développées par Fakih et al. (2008) dans l'objectif de réaliser un suivi des changements minéralogiques d'oxydes de Fe en zone humide, sera étendu aux ENPs de Fe. Ces plaquettes chimiquement inertes (PolyMethylMethAcrylate-PMMA) seront recouvertes de ENPs de Fe (Figure 18). Le revêtement sera réalisé en laboratoire par dépôts des ENPs de Fe directement sur la surface des plaquettes. La méthodologie détaillée pour la caractérisation et la validation de ce système de suivi des plaquettes peut être trouvée dans Fakih et al. (2008). Cette technique est particulièrement intéressante dans ce contexte puisqu'elle permettra de suivre les modifications biogéochimiques (quantitatives et qualitatives) des ENPs de Fe et la caractérisation du consortium bactérien impliqué dans les mécanismes intervenant à la surface des plaquettes (Dia et al., 2015). Différentes ENPs de Fe seront synthétisées (Fe₃O₄ et γ -Fe₂O₃). La forme/taille, la surface spécifique et la charge de surface seront déterminées, respectivement, par HR-MET/DLS, par N₂-BET et par dosage potentiométrique. Les plaquettes recouvertes de ENPs de Fe seront insérées à la fois dans un sol subissant des alternances redox, en réponse à la saturation hydrique du sol saisonnière, et dans un sol bien drainé. En ce qui concerne le sol en conditions anaérobies, l'expérience sera réalisée *in situ* par l'insertion directe des plaquettes dans un sol de zone humide. Les expérimentations *in situ* pourront être réalisés sur le site du Mercy situés dans le bassin versant expérimental de Kervidy-Naizin (ORE AgrHyS - Infrastructure de Recherche OZCAR). La nappe de cette zone humide bénéficie d'un suivi des mesures piézométriques. La composition chimique des solutions de sol y est également régulièrement suivie. Des expérimentations seront également conduites *ex situ* par l'utilisation de mésocosmes à nappe battante. L'utilisation de ces derniers équipements composés de lysimètres pourra de plus permettre de confronter l'évolution de la structure physique et chimique des ENPs de Fe avec la composition chimique des lessivats.

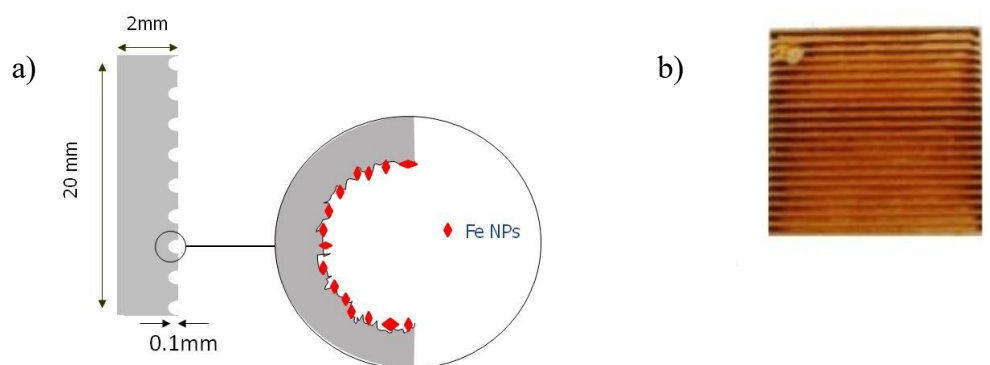


Figure 18 : a) Vue schématique des ENPs de Fe fixées dans les stries d'une plaquette b) photographie d'une plaquette recouverte d'oxydes de Fe.

Les plaquettes seront régulièrement collectées au cours du temps et transportées dans des conditions propices aux futures analyses (conditions anaérobies, fixation, acidification). Les changements temporels de la structure physique et chimique des ENPs de Fe seront surveillés par des analyses minéralogiques et géochimiques (DRX, MEB, MET-HR EDS, FT-IR, XAS). Le rapport Fe(II)/Fe(III) des ENPs de Fe sera également déterminé. Pour cela, après une digestion acide en condition anaérobie, les concentrations en Fe(II) et en Fe(III) dissous seront déterminées en utilisant la méthode à la phénantroline (Gorski & Scherer, 2010). Des analyses ICP-MS après digestion chimique des ENPs de Fe permettront de caractériser les concentrations des éléments traces associés. Des extractions chimiques séquentielles seront réalisées sur les ENPs de Fe collectées afin de définir les éléments associés à la fraction échangeable, réductible, oxydante et résiduelle (Pédrot et al., 2009). Le phénomène de fractionnement de la MO pourra être caractérisé de manière approfondie via l'application de techniques chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse (GC-MS, LC-MS) ou de spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN), infra-rouge (IR), fluorescence, photoélectron X (XPS) ou absorption des rayons X (XAS). Le but étant de décrire à l'échelle moléculaire le fractionnement de la MON dû à leur sorption sur les surfaces des ENPs de Fe, en apportant une connaissance approfondie des caractéristiques chimiques des composés de la MON (acidité, hydrophobicité, poids moléculaire) nécessaire à la compréhension des phénomènes préférentiellement impliqués dans la sorption (Galindo & Del Nero, 2014).

La colonisation bactérienne des plaquettes sera étudiée par l'analyse de l'ADN et de l'ARN (analyses métagénomiques et métatranscriptomiques ; méthodologie détaillée dans Quaiser et al., 2014). Ces analyses permettront de définir la diversité et l'abondance de la communauté microbienne associée se développant à la surface des plaquettes. Des informations seront aussi acquises concernant la stratification de la communauté microbienne, notamment en se focalisant sur les relations potentielles entre bactéries ferro-oxydantes et ferro-réductrices. Afin d'observer les relations entre les ENPs de Fe et les bactéries, des images au MEB seront réalisées après une préparation comprenant un séchage au point critique afin de conserver les structures biologiques. Selon les résultats de ces images, des analyses NanoSIMS pourront être réalisées afin d'établir une cartographie élémentaire. Ce dispositif permettra ainsi de fournir des informations critiques sur le devenir des ENPs de Fe dans les sols (p. ex. transformation chimique, modifications surfaciques, taux et vitesse de dissolution, biodisponibilités).

La capacité de migration des ENPs de Fe dans un sol modèle (sable de Fontainebleau) puis, dans des sols de différentes teneurs en MO et de textures variées, ainsi que celle des éléments traces et composés organiques associés, seront étudiées par des expériences de lixiviation à partir de colonnes de sol en conditions contrôlées. Pour cela, les expériences seront réalisées à partir d'un système de colonnes chromatographique asservies ÄKTA-Pure pour les conditions aérobies et d'un système ÄKTA-Prime localisé dans une enceinte à atmosphère contrôlée pour les conditions anaérobies. Afin d'identifier les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux, une expérience de traceur non réactif sera réalisée ($10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Br}^-$). Les ENPs de Fe nues ou après modification de leur surface (enrobage de SH ou PC modélisant un enrobage naturel) seront injectées. Des analyses par granulométrie laser et DLS permettront de définir la distribution en taille des ENPs de Fe avant élution dans la colonne. La présence de ENPs de Fe, d'éléments traces et de MO associés dans les lixiviats sera déterminée à l'aide de techniques innovantes (ultrafiltration des lixiviats à différents seuils de coupure ; couplage SEC/UV/ICP-MS ; couplage A4F/MALS/ICP-MS et GC-MS). Ces analyses permettront de définir la présence de colloïdes dans les lessivats et de déterminer la nature et la taille des colloïdes lessivés. Les analyses élémentaires par ICP-MS sur les différentes fractions et son couplage à une technique de séparation en ligne (SEC ou A4F) permettront de révéler la distribution des éléments traces au sein de la phase dissoute et colloïdale, identifiant notamment la présence potentielle d'éléments traces associés aux ENPs de Fe. Les molécules organiques solubilisées seront caractérisées par leur distribution entre les différentes fractions de la phase colloïdale. L'aromaticité des molécules organiques lessivées de chaque fraction sera calculée à partir des concentrations en COD mesurées et de l'analyse au spectrophotomètre UV-Vis de chacune des fractions (Weishaar et al., 2003). La stabilisation des ENPs de Fe sera enregistrée soit, a) en réalisant des analyses μXRF sur la colonne de sol, après un enrichissement en Co des ENPs de Fe pour surmonter une limite de détection potentielle liée au signal Fe du fond géochimique du sol, soit b) en réalisant des analyses de susceptibilité magnétique sur des échantillons de sol à différentes profondeurs si le signal naturel du témoin sol le permet.

Axe 2. Impact sur la fertilité du sol

Une composante essentielle du développement de pratiques agronomiques durables consiste à évaluer leurs effets sur la qualité du sol (Zuber et al., 2017). Il est largement reconnu que la rhizosphère est une zone essentielle du sol qui régit le cycle des nutriments dans le sol et agit comme facteur de contrôle de la dynamique des métaux du sol et des composés organiques. Cette région du sol est directement formée et influencée par les racines et les micro-organismes associés qui font partie du microbiote des plantes. Par conséquent, l'impact de la dissémination de ENPs de Fe dans le sol au cours d'un cycle de vie d'une plante sera étudié notamment à travers l'étude des différentes interactions intervenant au sein de la rhizosphère et dans les différentes parties de la plante. D'un point de vue méthodologique, il s'agira de réaliser une mise en place d'une culture dans un sol contaminé en ENPs de Fe, en y incluant le suivi tout au long du cycle de développement de la plante, depuis la germination jusqu'à la production de nouvelles graines. La culture des espèces végétales, d'intérêt écologique et agronomique (tournesol, haricot vert), sera réalisée *in vitro* dans des systèmes de type microcosme comprenant des échantillons de sols naturels. Une partie des échantillons de sols sera collectée

dans le bassin versant de Kervidy-Naizin. La culture sera effectuée *in vitro* dans une enceinte de culture contrôlée à l'humidité relative, température et à la durée et intensité lumineuse appropriées pour les espèces végétales sélectionnées. L'arrosage sera effectué quotidiennement afin d'éviter un stress hydrique et consistera en un apport d'eau similaire à la composition chimique de l'eau de pluie pouvant être pourvu de nutriments si besoin. Un arrosage sur deux sera plus conséquent afin d'induire un lessivat qui sera échantillonné. Les ENPs de Fe ajoutés seront préalablement finement caractérisées sous leur forme d'introduction (taille, agrégation, surface spécifique, pHzpc). Les paramètres physico-chimiques (pH, Eh), la composition chimique de la solution de sol (concentrations en cations, anions, COD) et la spéciation du Fe en solution seront déterminées sur les échantillons de solution collectés. Des mesures concernant la performance photosynthétique seront également réalisées au cours de l'expérimentation. À la fin de l'expérience, la biomasse en C et N microbienne, la biomasse végétale, l'analyse d'indicateurs d'homéostasie redox des cellules végétales, la mesure des variations d'indicateurs physiologiques (niveaux de pigments, activité réductase ferrique...) et la présence d'une phytoconcentration de ENPs de Fe dans les parties souterraines et aériennes de la plante seront déterminées (analyses ICP-MS, susceptibilité magnétique et aimantation rémanente, NanoSIMS). Des prélèvements de sol seront effectués au niveau de la rhizosphère (près des racines) afin d'évaluer les modifications des conditions physico-chimiques locales et la présence d'exsudats racinaires et de sécrétions microbiennes (petits acides organiques, sucres, acides gras et agents chélatants) permettant notamment d'améliorer la biodisponibilité des nutriments et pouvant affecter la transformation, le devenir et la biodisponibilité des ENPs de Fe (Cornelis et al., 2014). La biodisponibilité racinaire des éléments traces du sol, influencée par les interactions rhizosphère-plante, sera prise en compte en utilisant la méthode développée par Feng et al. (2005). Cette méthode induit une dissolution nulle ou insignifiante des oxydes de Fe et donc des ENPs de Fe. Elle consiste à extraire les éléments traces adhérant au système racinaire suivant un protocole d'extraction sélective en utilisant des acides organiques de faible poids moléculaire (acides lactique, citrique, malique). Les différentes fractions seront ensuite corrélées avec les teneurs en éléments traces dans les différentes parties de la plante. Les effets des ENPs de Fe sur la biodisponibilité des oligo-éléments seront ainsi mesurés. La réponse physiologique des plantes sera définie par différentes analyses morphologiques, physiologiques et moléculaires précédemment décrites. Ces expérimentations incluant des plantes permettront par conséquent d'identifier la réponse physiologique des organismes au forçage imposé par la présence des ENPs de Fe et la dynamique résultante sur la composition chimique du milieu. Deux types de modélisation d'interaction ENPs de Fe/plante seront traités selon deux modes d'expositions. La première interaction modélisera un ajout de ENPs de Fe à une forte concentration pour la remédiation de sols contaminés en métaux ou polluants organiques. La deuxième interaction se focalisera sur un ajout de ENPs de Fe à une faible concentration dans un contexte nutritionnel vis-à-vis de la culture. Des modalités contrôles/témoins appropriées seront incluses à chaque type d'interaction (p. ex. ajout de particules de Fe micrométriques, de Fe ioniques) afin de permettre une évaluation hiérarchisée de l'impact des ENPs de Fe et de discerner les mécanismes associés.

Dans le cadre d'une modélisation d'ajout de ENPs de Fe pour la remédiation de sols contaminés en métaux ou polluants organiques, les ENPs de Fe seront mélangées au sol à une concentration de 1 % (Komárek et al., 2013). L'élément trace ou le polluant organique sera

ajouté antérieurement au sol à une concentration induisant un stress significatif pour le développement physiologique de la plante. L'espèce végétale cible sera le tournesol, plante hyperaccumulatrice capable de développer un système racinaire dense avec une forte exsudation racinaire.

Concernant l'ajout de ENPs de Fe à faible concentration dans l'investigation de leur impact potentiel sur la fertilité, les ENPs de Fe, déposées sur des grains sorbants, seront ajoutées au sol à proximité de la graine (amendement localisé). La concentration en ENPs de Fe ciblée est de 0,01 % dans le sol. L'espèce végétale cible sera le haricot, en raison de ses importants besoins en Fe. Les microcosmes contiendront deux types de sols : (a) des sols riches en Fe et (b) des sols appauvris en Fe induisant des symptômes chlorotiques. De plus, pour augmenter les effets positifs potentiels, deux traitements seront testés : avec et sans inoculum microbien des graines. L'inoculum sera constitué soit, de champignons mycorhiziens à arbuscules (AMF) soit, de bactéries ferro-réductrices (DIRB). Les champignons mycorhiziens arbusculaires sont des microorganismes du sol importants et omniprésents qui peuvent former des associations symbiotiques avec 90 % des plantes terrestres (Smith et Read, 2008). La présence d'AMF devrait stimuler l'activité microbienne du sol et la croissance des plantes en diminuant la toxicité potentielle des ENPs de Fe (Aghababaei et al., 2014 ; Cao et al., 2016). La présence de bactéries ferro-réductrices devrait augmenter la biodisponibilité du Fe aux plantes.

4. Les retombées attendues

Les sols remplissent de nombreuses fonctions vitales telles que la production de nourriture et de biomasse. Ils jouent un rôle hydrologique notamment dans l'écrtage des crues. Ils constituent un habitat biologique, une ressource génétique et chimique et jouent sur le stockage, la filtration et la transformation de nombreuses substances telles que l'eau, le carbone, l'azote et les contaminants. Cependant, cette interface fragile subit une pression humaine croissante. La dégradation des sols a des effets négatifs sur la santé humaine, les écosystèmes naturels et le changement climatique, ainsi que sur l'économie. Le développement de la nano-agrochimie pourrait permettre de diminuer l'impact de l'agriculture moderne et des activités industrielles sur les sols. Néanmoins, deux scénarios sont envisageables : a) l'utilisation de nanomatériaux pouvant être responsable de la dissémination de contaminants émergents ou b) une solution émergente aux problèmes de dégradation des sols (Kah, 2015). L'étude du devenir et du comportement des ENPs dans les sols est donc nécessaire pour appréhender leur impact environnemental et leur condition d'utilisation dans un cadre respectueux de l'environnement.

Les retombées attendues de ce projet concernent donc à la fois : a) l'impact de la dissémination des ENPs de Fe dans l'environnement et plus spécifiquement à l'interface critique Eau/Sol/Plante et b) l'évaluation de l'influence de leur évolution structurale contribuant ainsi à l'étude du risque lié au vieillissement post-dissémination de ces contaminants émergents, c) la caractérisation des rétroactions du vivant sur la dynamique structurale de ces ENPs et donc sur la composition chimique du milieu, et d) l'efficacité de l'addition de ENPs de Fe dans un contexte d'amélioration de la fertilité des sols. Ce projet permettra d'améliorer sensiblement la connaissance du risque environnemental lié à l'utilisation croissante des ENPs de Fe dans un contexte de gestion durable de la qualité des sols, des eaux et des écosystèmes. Outre, le caractère très fondamental de cette étude mécanistique qui sera valorisée en tant que telle par

des publications dans des revues internationales à haut facteur d'impact, les données générées seront des outils nécessaires aux décideurs dans leur prise de position concernant ces matériaux et leur mode d'emploi. L'ensemble des données acquises pourra également être utilisé dans des études écotoxicologiques afin de mieux prendre en compte, en complément de leur potentielle toxicité intrinsèque, les effets environnementaux associés à l'introduction de ENPs de Fe dans un sol (notamment, la modification de la composition chimique de la solution de sol).

À moyen terme, le projet pourra être complété par l'étude de l'impact de la présence de ENPs de Fe sur la méso- et macrofaune du sol (biodiversité, impact sur les communautés, bioaccumulation au sein de la chaîne trophique). Des collaborations à l'échelle de l'OSUR pourront être réalisées en ces sens via la constitution de consortiums pluridisciplinaires avec des chercheurs de l'unité Écobio et d'Agrocampus Ouest. D'autre part, les effets morphologiques et physiologiques mesurés sur les plantes pourraient ne pas être un indicateur sensible des effets induits par la présence des ENPs de Fe. L'emploi de techniques omiques (comme la protéomique) pourrait être nécessaires afin de fournir des informations très détaillées et mécanistes sur les réponses des plantes à l'exposition. À ces fins, de nouvelles collaborations nationales et internationales sont en cours de développement.

III. Références

- Adams, L. K., Lyon, D. Y. & Alvarez, P. J. J. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Research* 40, 3527–3532 (2006).
- Adrees, M., Ali, S., Rizwan, M., Ibrahim, M., Abbas, F., Farid, M., Zia-ur-Rehman, M., Irshad, M. K. & Bharwana, S. A. The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 8148–8162 (2015).
- Agegnehu, G., Srivastava, A. K. & Bird, M. I. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. *Applied Soil Ecology* 119, 156–170 (2017).
- Aghababaei, F., Raiesi, F. & Hosseinpour, A. The combined effects of earthworms and arbuscular mycorrhizal fungi on microbial biomass and enzyme activities in a calcareous soil spiked with cadmium. *Applied Soil Ecology* 75, 33–42 (2014).
- Aitken, R. J., Chaudhry, M. Q., Boxall, A. B. A. & Hull, M. Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends. *Occupational Medicine* 56, 300–306 (2006).
- Alam, M. J., Sultana, F. & Iqbal, M. T. Potential of iron nanoparticles to increase germination and growth of wheat seedling. *Journal of Nanoscience with Advanced Technology* 1, 14–20 (2015).
- Allard, T., Menguy, N., Salomon, J., Calligaro, T., Weber, T., Calas, G. & Benedetti, M. F. Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon Basin (Brazil). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 3079–3094 (2004).
- Al-Sid-Cheikh, M., Pédrot, M., Dia, A., Guénet, H., Vantelon, D., Davranche, M., Gruau, G. & Delhay, T. Interactions between natural organic matter, sulfur, arsenic and iron oxides in re-oxidation compounds within riparian wetlands: NanoSIMS and X-ray adsorption spectroscopy evidences. *Science of The Total Environment* 515–516, 118–128 (2015^a).
- Al-Sid-Cheikh, M., Pédrot, M., Bouhnik-Le Coz, M., Dia, A., Davranche, M., Neaime, C. & Grasset, F. Robust method using online steric exclusion chromatography-ultraviolet-inductively coupled plasma mass spectrometry to investigate nanoparticle fate and behavior in environmental samples. *Analytical Chemistry* 87, 10346–10353 (2015^b).
- Aristilde, L. & Sposito, G. Complexes of the antimicrobial ciprofloxacin with soil, peat, and aquatic humic substances. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32, 1467–1478 (2013).
- Asli, S. & Neumann, P. M. Colloidal suspensions of clay or titanium dioxide nanoparticles can inhibit leaf growth and transpiration via physical effects on root water transport. *Plant, Cell & Environment* 32, 577–584 (2009).
- Auffan, M., Rose, J., Bottero, J.-Y., Lowry, G. V., Jolivet, J.-P. & Wiesner, M. R. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nature Nanotechnology* 4, 634–641 (2009).
- Avena, M. J. & Koopal, L. K. Kinetics of humic acid adsorption at solid-water interfaces. *Environmental Science & Technology* 33, 2739–2744 (1999).
- Baize, D. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation*. INRA Éditions, Paris (1997).
- Balesdent, J. The significance of organic separates to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. *European Journal of Soil Science* 47, 485–493 (1996).
- Bastida, F., Zsolnay, A., Hernández, T. & García, C. Past, present and future of soil quality indices: A biological perspective. *Geoderma* 147, 159–171 (2008).
- Belzile, N., De Vitre, R.R. and Tessier, A. In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments. *Nature*, 340: 376-377 (1989).
- Ben-Moshe, T., Dror, I. & Berkowitz, B. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. *Chemosphere* 81, 387–393 (2010).
- Birkefeld, A., Schulz, R. & Nowack, B. A New in situ method to analyze mineral particle reactions in soils. *Environmental Science & Technology* 39, 3302–3307 (2005).
- Boukhalfa, H. & Crumbliss, A. L. Chemical aspects of siderophore mediated iron transport. *Biometals* 15, 325–339 (2002).
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J. & Muller, J.-P. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 273–299 (1998).
- Braunschweig, J., Bosch, J. & Meckenstock, R. U. Iron oxide nanoparticles in geomicrobiology: From biogeochemistry to bioremediation. *New Biotechnology* 30, 793–802 (2013).
- Broadley, M., Brown, P., Cakmak, I., Rengel, Z. & Zhao, F. *Function of Nutrients*. In *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*, Chapter 7 191–248 (Third Edition), Academic Press (2012).

- Brunner, T. J., Wick, P., Manser, P., Spohn, P., Grass, R. N., Limbach, L. K., Bruinink, A. & Stark, W. J. In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: Comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility. *Environmental Science & Technology* 40, 4374–4381 (2006).
- Buffle, J., Wilkinson, K.J., Stoll, S., Filella, M., Zhang, J. A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach. *Environmental Science & Technology* 32, 2887–2899 (1998).
- Buschmann, J., Kappeler, A., Lindauer, U., Kistler, D., Berg, M. & Sigg, L. Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: Influence of pH, type of humic acid, and aluminum. *Environmental Science & Technology* 40, 6015–6020 (2006).
- Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J. & Urban, P. L. Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Management* 29, 2587–2595 (2009).
- Cao, J., Feng, Y., Lin, X. & Wang, J. Arbuscular mycorrhizal fungi alleviate the negative effects of iron oxide nanoparticles on bacterial community in rhizospheric soils. *Frontiers in Environmental Science* 4, (2016).
- Cardoso, E. J. B. N., Vasconcellos, R. L. F., Bini, D., Miyauchi, M. Y. H., Santos, C. A. dos, Alves, P. R. L., Paula, A. M. de, Nakatani, A. S., Pereira, J. de M. & Nogueira, M. A. Soil health: Looking for suitable indicators. What should be considered to assess the effects of use and management on soil health? *Scientia Agricola* 70, 274–289 (2013).
- Catrouillet, C., Davranche, M., Dia, A., Bouhnik-Le Coz, M., Pédrot, M., Marsac, R. & Gruau, G. Thiol groups controls on arsenite binding by organic matter: New experimental and modeling evidence. *Journal of Colloid and Interface Science* 460, 310–320 (2015).
- Charlet, L., Morin, G., Rose, J., Wang, Y., Auffan, M., Burnol, A. & Fernandez-Martinez, A. Reactivity at (nano)particle-water interfaces, redox processes, and arsenic transport in the environment. *Comptes Rendus Geoscience* 343, 123–139 (2011).
- Christl, I. & Kretzschmar, R. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3435–3442 (2001).
- Claret, F., Schäfer, T., Brevet, J. & Reiller, P. E. Fractionation of Suwannee River fulvic acid and Aldrich humic acid on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Spectroscopic evidence. *Environmental Science & Technology* 42, 8809–8815 (2008).
- Colombo, C., Palumbo, G., He, J.-Z., Pinton, R. & Cesco, S. Review on iron availability in soil: interaction of Fe minerals, plants, and microbes. *Journal of Soils and Sediments* 14, 538–548 (2014).
- Conte, P. & Piccolo, A. Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environmental Science & Technology* 33, 1682–1690 (1999).
- Cornelis, G., Hund-Rinke, K., Kuhlbusch, T., Brink, N. van den & Nickel, C. Fate and bioavailability of engineered nanoparticles in soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44, 2720–2764 (2014).
- Cornell, R.M. & Schwertmann, U. *The iron oxides: Structures, properties, reactions, occurrence and uses*. Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- Curmi, P., Durand, P., Gascuel-Oudou, C., Mérot, P., Walter, C. & Taha, A. Hydromorphic soils, hydrology and water quality: spatial distribution and functional modelling at different scales. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 50, 127–142 (1998).
- Dai, M., Martin, J.-M. & Cauwet, G. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France). *Marine Chemistry* 51, 159–175 (1995).
- Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., Marsac, R., Pédrot, M. & Pourret, O. Biogeochemical factors affecting rare earth element distribution in shallow wetland groundwater. *Aquatic Geochemistry* 21, 197–215 (2014).
- Davranche, M., Grybos, M., Gruau, G., Pédrot, M., Dia, A. & Marsac, R. Rare earth element patterns: A tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction. *Chemical Geology* 284, 127–137 (2011).
- Demangeat, E., Pédrot, M., Dia, A., Bouhnik-le-Coz, M., Grasset, F., Hanna, K., Kamagate, M. & Cabello-Hurtado, F. Colloidal and chemical stabilities of iron oxide nanoparticles in aqueous solutions: The interplay of structural, chemical and environmental drivers. *Environmental Science: Nano* 5, 992–1001 (2018).
- Dia, A., Lauga, B., Davranche, M., Fahy, A., Duran, R., Nowack, B., Petitjean, P., Henin, O., Martin, S., Marsac, R. & Gruau, G. Bacteria-mediated reduction of As(V)-doped lepidocrocite in a flooded soil sample. *Chemical Geology* 406, 34–44 (2015).
- Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J. & Curmi, P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 4131–4151 (2000).
- Ekschmitt, K., Kandeler, E., Poll, C., Brune, A., Buscot, F., Friedrich, M., Gleixner, G., Hartmann, A., Kästner, M., Marhan, S., Miltner, A., Scheu, S. & Wolters, V. Soil-carbon preservation through habitat constraints and biological limitations on decomposer activity. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171, 27–35 (2008).

- Emerson, D. Biogeochemistry and microbiology of microaerobic Fe(II) oxidation. *Biochemical Society Transactions* 40, 1211–1216 (2012).
- Enell, A., Reichenberg, F., Ewald, G. & Warfvinge, P. Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere* 61, 1529–1538 (2005).
- Ersenkal, D. A., Ziyilan, A., Ince, N. H., Acar, H. Y., Demirer, M. & Copt, N. K. Impact of dilution on the transport of poly(acrylic acid) supported magnetite nanoparticles in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 126, 248–257 (2011).
- Fakih, M., Davranche, M., Dia, A., Nowack, B., Petitjean, P., Châtellier, X. & Gruau, G. A new tool for in situ monitoring of Fe-mobilization in soils. *Applied Geochemistry* 23, 3372–3383 (2008).
- FAO/WHO (2013). State of the art on the initiatives and activities relevant to risk assessment and risk management of nanotechnologies in the food and agriculture sectors. Available online at: <http://www.fao.org/docrep/018/i3281e/i3281e.pdf>
- Feng, M.-H., Shan, X.-Q., Zhang, S.-Z. & Wen, B. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere* 59, 939–949 (2005).
- Gaffney, J. W., White, K. N. & Boulton, S. Oxidation state and size of Fe controlled by organic matter in natural waters. *Environmental Science & Technology* 42, 3575–3581 (2008).
- Galindo, C. & Del Nero, M. Molecular level description of the sorptive fractionation of a fulvic acid on aluminum oxide using electrospray ionization fourier transform mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 48, 7401–7408 (2014).
- Ghafariyan, M. H., Malakouti, M. J., Dadpour, M. R., Stroeve, P. & Mahmoudi, M. Effects of magnetite nanoparticles on soybean chlorophyll. *Environmental Science & Technology* 47, 10645–10652 (2013).
- Ghosh, S., Wang, Z.-Y., Kang, S., Bhowmik, P. C. & Xing, B. S. Sorption and fractionation of a peat derived humic acid by kaolinite, montmorillonite, and goethite. *Pedosphere* 19, 21–30 (2009).
- Gorski, C. A. & Scherer, M. M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review. *American Mineralogist* 95, 1017–1026 (2010).
- Gottschalk, F., Sun, T. & Nowack, B. Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies. *Environmental Pollution* 181, 287–300 (2013).
- Gounaris, V., Anderson, P.R. & Holsen, T.M. Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate. *Environmental Science & Technology* 27, 1381–1387 (1993).
- Grolmund, D., Borkovec, M., Barmettler, K. & Sticher, H. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study. *Environmental Science & Technology* 30, 3118–3123 (1996).
- Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G. & Petitjean, P. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 490–501 (2007).
- Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G., Petitjean, P. & Pédrot, M. Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions. *Geoderma* 154, 13–19 (2009).
- Guénet, H., Davranche, M., Vantelon, D., Gigault, J., Prévost, S., Taché, O., Jaksch, S., Pédrot, M., Dorcet, V., Boutier, A. & Jestin, J. Characterization of iron-organic matter nano- aggregate networks through a combination of SAXS/SANS and XAS analyses: Impact on As binding. *Environmental science: Nano* 4, 938–954 (2017).
- Guénet, H., Davranche, M., Vantelon, D., Pédrot, M., Al-Sid-Cheikh, M., Dia, A. & Jestin, J. Evidence of organic matter control on As oxidation by iron oxides in riparian wetlands. *Chemical Geology* 439, 161–172 (2016).
- He, S., Feng, Y., Ren, H., Zhang, Y., Gu, N. & Lin, X. The impact of iron oxide magnetic nanoparticles on the soil bacterial community. *Journal of Soils and Sediments* 11, 1408–1417 (2011).
- Hoffmann, M., Mikutta, C. & Kretzschmar, R. Bisulfide reaction with natural organic matter enhances arsenite sorption: Insights from X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science & Technology* 46, 11788–11797 (2012).
- Holden, P. A., Schimel, J. P. & Godwin, H. A. Five reasons to use bacteria when assessing manufactured nanomaterial environmental hazards and fates. *Current Opinion in Biotechnology* 27, 73–78 (2014).
- Honeyman, B. D. Geochemistry: Colloidal culprits in contamination. *Nature* 397, 23–24 (1999).
- Hur, J. & Schlautman, M. A. Molecular weight fractionation of humic substances by adsorption onto minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* 264, 313–321 (2003).
- Isaacson, C. W., Kleber, M. & Field, J. A. Quantitative analysis of fullerene nanomaterials in environmental systems: A critical review. *Environmental Science & Technology* 43, 6463–6474 (2009).
- Janot, N., Reiller, P. E. & Benedetti, M. F. Modelling Eu(III) speciation in a Eu(III)/PAHA/ α -Al₂O₃ ternary system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 435, 9–15 (2013).

- Janot, N., Reiller, P. E., Zheng, X., Croué, J.-P. & Benedetti, M. F. Characterization of humic acid reactivity modifications due to adsorption onto α - Al_2O_3 . *Water Research* 46, 731–740 (2012).
- John, B., Yamashita, T., Ludwig, B. & Flessa, H. Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. *Geoderma* 128, 63–79 (2005).
- Jolsterå, R., Gunneriusson, L. & Holmgren, A. Surface complexation modeling of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}^+$ and Mg(II) sorption onto maghemite and magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science* 386, 260–267 (2012).
- Joseph, S., Anawar, H. M., Storer, P., Blackwell, P., Chia, C., Lin, Y., Munroe, P., Donne, S., Horvat, J., Wang, J. & Solaiman, Z. M. Effects of enriched biochars containing magnetic iron nanoparticles on mycorrhizal colonisation, plant growth, nutrient uptake and soil quality improvement. *Pedosphere* 25, 749–760 (2015).
- JRC-IPTS (2014). Nanotechnology for the agricultural sector: from research to the field, eds Parsi C., Vigani M., Rodriguez-Cerezo E., editors. Available online at: [https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/ipts_jrc_89736_\(online\)_final.pdf](https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/ipts_jrc_89736_(online)_final.pdf)
- Kah, M. Nanopesticides and nanofertilizers: Emerging contaminants or opportunities for risk mitigation? *Frontiers in Chemistry* 3 (2015).
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B. & Matzner, E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science* 165, 277 (2000).
- Kang, S. & Xing, B. Humic acid fractionation upon sequential adsorption onto goethite. *Langmuir* 24, 2525–2531 (2008).
- Karathanasis, A. D. Subsurface Migration of copper and zinc mediated by soil colloids. *Soil Science Society of America Journal* 63, 830–838 (1999).
- Komárek, M., Vaněk, A. & Ettler, V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides--a review. *Environmental Pollution* 172, 9–22 (2013).
- Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D. & Elimelech, M. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Advances in Agronomy* 66, 121–193 (1999).
- Kretzschmar, R. & Sticher, H. Colloid transport in natural porous media: Influence of surface chemistry and flow velocity. *Physics and Chemistry of the Earth* 23, 133–139 (1998).
- Kretzschmar, R. & Sticher, H. Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of Ca^{2+} and trace metals. *Environmental Science & Technology* 31, 3497–3504 (1997).
- Langner, P., Mikutta, C. & Kretzschmar, R. Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. *Nature Geoscience* 5, 66–73 (2012).
- Langner, P., Mikutta, C. & Kretzschmar, R. Oxidation of organosulfur-coordinated arsenic and realgar in peat: Implications for the fate of arsenic. *Environmental Science & Technology* 48, 2281–2289 (2014).
- Lavelle, P., Blanchart, E., Martin, A., Martin, S. & Spain, A. A hierarchical model for decomposition in terrestrial ecosystems: Application to soils of the humid tropics. *Biotropica* 25, 130–150 (1993).
- Lefèvre, R., Barré, P., Moyano, F. E., Christensen, B. T., Bardoux, G., Eglin, T., Girardin, C., Houot, S., Kätterer, T., Oort, F. van & Chenu, C. Higher temperature sensitivity for stable than for labile soil organic carbon – Evidence from incubations of long-term bare fallow soils. *Global Change Biology* 20, 633–640 (2014).
- Liu, R. & Lal, R. Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions. *Science of The Total Environment* 514, 131–139 (2015).
- Liu, R., Zhang, H. & Lal, R. Effects of stabilized nanoparticles of copper, zinc, manganese, and iron oxides in low concentrations on lettuce (*Lactuca sativa*) seed germination: Nanotoxicants or nanonutrients? *Water, Air & Soil Pollution* 227, 42 (2016).
- Loges, A., Wagner, T., Barth, M., Bau, M., Göb, S. & Markl, G. Negative Ce anomalies in Mn oxides: The role of Ce^{4+} mobility during water–mineral interaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 86, 296–317 (2012).
- Lowry, G. V., Gregory, K. B., Apte, S. C. & Lead, J. R. Transformations of nanomaterials in the environment. *Environmental Science & Technology* 46, 6893–6899 (2012).
- Manlius N., Battaglia-Brunet F. & Michel C. Pollution des eaux par l'arsenic et acceptabilité des procédés de biotraitement. BRGM/RP-57640-FR (2009).
- Marsac, R., Réal, F., Banik, N. L., Pédrot, M., Pourret, O. & Vallet, V. Aqueous chemistry of Ce(IV): Estimations using actinide analogues. *Dalton Transaction* 46, 13553–13561 (2017).
- Marsac, R., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., Pédrot, M., Le Coz-Bouhnik, M. & Briant, N. Effects of Fe competition on REE binding to humic acid: Origin of REE pattern variability in organic waters. *Chemical Geology* 342, 119–127 (2013).
- Martínez-Fernández, D., Vitkova, M., Bernal, M. & Komárek, M. Effects of nano-maghemite on trace element accumulation and drought response of *Helianthus annuus* L. in a contaminated mine soil. *Water, Air & Soil Pollution* 226, 101–109 (2015).
- McCarthy, J.F. & Zachara, J.M. Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science & Technology* 23, 496–502 (1989).
- Mengel, K. Iron availability in plant tissues-iron chlorosis on calcareous soils. *Plant Soil* 165, 275–283 (1994).

- Missana, T., Alonso, U., Scheinost, A. C., Granizo, N. & García-Gutiérrez, M. Selenite retention by nanocrystalline magnetite: Role of adsorption, reduction and dissolution/co-precipitation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6205–6217 (2009).
- Molénat, J., Davy, P., Gascuel-Oudoux, C. & Durand, P. Spectral and cross-spectral analysis of three hydrological systems. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere* 25, 391–397 (2000).
- Morin, G., Wang, Y., Ona-Nguema, G., Juillot, F., Calas, G., Menguy, N., Aubry, E., Bargar, J. R. & Brown, G. E. EXAFS and HRTEM evidence for As(III)-containing surface precipitates on nanocrystalline magnetite: Implications for As sequestration. *Langmuir* 25, 9119–9128 (2009).
- Nguyen, C. Rhizodeposition of organic C by plants: Mechanisms and controls. *Agronomie* 23, 375–396 (2003).
- Nowack, B., Ranville, J.F., Diamond, S., Gallego-Urrea, J.A., Metcalfe, C., Rose, J., Horne, N., Koelmans, A.A. & Klaine S.J. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 50–59 (2012).
- Nowack, B. & Bucheli, T. D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* 150, 5–22 (2007).
- Pariona, N., Martínez, A. I., Hdz-García, H. M., Cruz, L. A. & Hernandez-Valdes, A. Effects of hematite and ferrihydrite nanoparticles on germination and growth of maize seedlings. *Saudi Journal of Biological Sciences* 24, 1547–1554 (2017).
- Pédrot, M., Boudec, A. L., Davranche, M., Dia, A. & Henin, O. How does organic matter constrain the nature, size and availability of Fe nanoparticles for biological reduction? *Journal of Colloid and Interface Science* 359, 75–85 (2011).
- Pédrot, M., Dia, A., Davranche, M., Bouhnik-Le Coz, M., Henin, O. & Gruau, G. Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 325, 187–197 (2008).
- Pédrot, M., Dia, A. & Davranche, M. Double pH control on humic substance-borne trace elements distribution in soil waters as inferred from ultrafiltration. *Journal of Colloid and Interface Science* 339, 390–403 (2009).
- Pédrot, M., Dia, A. & Davranche, M. Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint. *Journal of Colloid and Interface Science* 345, 206–213 (2010).
- Pédrot, M., Dia, A., Davranche, M. & Gruau, G. Upper soil horizons control the rare earth element patterns in shallow groundwater. *Geoderma* 239–240, 84–96 (2015^b).
- Pédrot, M., Dia, A., Davranche, M., Martin, S., Al-Sid-Cheikh, M. & Gruau, G. Unravelling the fate of arsenic during re-oxidation of reduced wetland waters: Experimental constraints and environmental consequences. *Comptes Rendus Geoscience* 347, 304–314 (2015^a).
- Penrose, W. R., Polzer, W. L., Essington, E. H., Nelson, D. M. & Orlandini, K. A. Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region. *Environmental Science & Technology* 24, 228–234 (1990).
- Pérez, M. A. P., Moreira-Turcq, P., Gallard, H., Allard, T. & Benedetti, M. F. Dissolved organic matter dynamic in the Amazon basin: Sorption by mineral surfaces. *Chemical Geology* 286, 158–168 (2011).
- Pokrovsky, O. S. & Schott, J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* 190, 141–179 (2002).
- Pokrovsky, O. S., Dupré, B. & Schott, J. Fe–Al–organic colloids control of trace elements in peat soil solutions: Results of ultrafiltration and dialysis. *Aquatic Geochemistry* 11, 241–278 (2005).
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G. & Dia, A. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology* 243, 128–141 (2007).
- Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Davranche, M. & Molénat, J. Colloidal control on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters. *Aquatic Geochemistry* 16, 31 (2010).
- Qin, X., Du, P., Chen, J., Liu, F., Wang, G. & Weng, L. Effects of natural organic matter with different properties on levofloxacin adsorption to goethite: Experiments and modeling. *Chemical Engineering Journal* 345, 425–431 (2018).
- Quaiser, A., Bodi, X., Dufresne, A., Naquin, D., Francez, A.-J., Dheilly, A., Coudouel, S., Pédrot, M. & Vandenkoornhuysse, P. Unraveling the stratification of an iron-oxidizing microbial mat by metatranscriptomics. *PLOS ONE* 9, e102561 (2014).
- Reddy, K. R. & DeLaune, R. D. Biogeochemistry of wetlands: Science and applications. CRC Press - Taylor & Francis Group, New York (2008).
- Reiller, P., Amekraz, B. & Moulin, C. Sorption of Aldrich humic acid onto hematite: Insights into fractionation phenomena by electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 40, 2235–2241 (2006).
- Rico, C. M., Majumdar, S., Duarte-Gardea, M., Peralta-Videa, J. R. & Gardea-Torresdey, J. L. Interaction of nanoparticles with edible plants and their possible implications in the food chain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 3485–3498 (2011).

- Rose, J., Vilge, A., Olivie-Lauquet, G., Masion, A., Frechou, C. & Bottero, J.-Y. Iron speciation in natural organic matter colloids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 136, 11–19 (1998).
- Ryan, J.N. & Elimelech, M. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107, 1–56 (1996).
- Saito, T., Koopal, L. K., Nagasaki, S. & Tanaka, S. Analysis of copper binding in the ternary system Cu^{2+} /humic acid/goethite at neutral to acidic pH. *Environmental Science & Technology* 39, 4886–4893 (2005).
- Schlöter, M., Dilly, O. & Munch, J.C. Indicators for evaluating soil quality. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 98, 255–262 (2003).
- Schmidt, M. W. I., Torn, M. S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I. A., Kleber, M., Kögel-Knabner, I., Lehmann, J., Manning, D. A. C., Nannipieri, P., Rasse, D. P., Weiner, S. & Trumbore, S. E. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* 478, 49–56 (2011).
- Sekhon, B. S. Nanotechnology in agri-food production: an overview. *Nanotechnology, Science and Applications* 7, 31–53 (2014).
- Servin, A., Elmer, W., Mukherjee, A., Torre-Roche, R. D. la, Hamdi, H., White, J. C., Bindrab, P. & Dimkpa, C. A review of the use of engineered nanomaterials to suppress plant disease and enhance crop yield. *Journal of Nanoparticle Research* 17, 92 (2015).
- Servin, A. D. & White, J. C. Nanotechnology in agriculture: Next steps for understanding engineered nanoparticle exposure and risk. *NanoImpact* 1, 9–12 (2016).
- Simonin, M. & Richaume, A. Impact of engineered nanoparticles on the activity, abundance, and diversity of soil microbial communities: A review. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 13710–13723 (2015).
- Smith, S.E., and Read, D.J. *Mycorrhizal Symbiosis*. Academic Press, New York (2008).
- Sposito, G. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York (2008).
- Stevenson, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd Edition. John Wiley and Sons, New York (1994).
- Stumm, W. & Morgan, J.J. *Aquatic Chemistry*. Wiley Intersciences, New York (1996).
- Šulka, M., Cantrel, L. & Vallet, V. Theoretical study of plutonium(IV) complexes formed within the PUREX process: A proposal of a plutonium surrogate in fire conditions. *J. Phys. Chem. A* 118, 10073–10080 (2014).
- Sun, P., Zhang, K., Fang, J., Lin, D., Wang, M. & Han, J. Transport of TiO_2 nanoparticles in soil in the presence of surfactants. *Science of The Total Environment* 527–528, 420–428 (2015).
- Tang, S. C. N. & Lo, I. M. C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research* 47, 2613–2632 (2013).
- Tourinho, P. S., Gestel, C. A. M. van, Loft, S., Svendsen, C., Soares, A. M. V. M. & Loureiro, S. Metal-based nanoparticles in soil: Fate, behavior, and effects on soil invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 1679–1692 (2012).
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L. & Braun, J.-J. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* 140, 181–206 (1997).
- Vittori Antisari, L., Carbone, S., Gatti, A., Vianello, G. & Nannipieri, P. Toxicity of metal oxide (CeO_2 , Fe_3O_4 , SnO_2) engineered nanoparticles on soil microbial biomass and their distribution in soil. *Soil Biology and Biochemistry* 60, 87–94 (2013).
- Vose, P. B. Iron nutrition in plants: A world overview. *Journal of Plant Nutrition* 5, 233–249 (1982).
- Wang, Q., Ebbs, S. D., Chen, Y. & Ma, X. Trans-generational impact of cerium oxide nanoparticles on tomato plants. *Metallomics* 5, 753–759 (2013).
- Wang, H., Kou, X., Pei, Z., Xiao, J. Q., Shan, X. & Xing, B. Physiological effects of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles on perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) and pumpkin (*Cucurbita mixta*) plants. *Nanotoxicology* 5, 30–42 (2011).
- Warwick, P., Inam, E. & Evans, N. Arsenic's interaction with humic acid. *Environmental Chemistry* 2, 119–124 (2005).
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R. & Mopper, K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology* 37, 4702–4708 (2003).
- Zhao, Y., Mao, G., Han, S. & Gao, L. Effect of nanomaterials on heavy metal transport in alkaline soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 24, 694–703 (2015).
- Zhu, H., Han, J., Xiao, J. Q. & Jin, Y. Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 713–717 (2008).
- Zuber, S. M., Behnke, G. D., Nafziger, E. D. & Villamil, M. B. Multivariate assessment of soil quality indicators for crop rotation and tillage in Illinois. *Soil and Tillage Research* 174, 147–155 (2017).