

Espèces radicalaires naturellement produites dans des sédiments : Bassée, Orgeval et zone urbaine

Elora Bourbon^{1*}, Thierry Allard¹, Fulvia Baratelli², Frédéric Averseng³, Pierre Le Pape¹, Maëva Philippe^{4,1}, Sophie Ayrault⁴, Xavier Carrier², Fabrice Alliot², Elodie Guigon², Guillaume Morin^{1*}

¹Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590, CNRS-Sorbonne Université-MNHN-IRD, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

²Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols (METIS), UMR 7619, Sorbonne Université-CNRS-EPHE, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

³Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), UMR 7197, Sorbonne Université-CNRS, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

⁴Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), UMR 8212, CEA-CNRS-UVSQ, Site de l'Orme des Merisiers, Chemin de Saint Aubin-RD 128, 91191 Gif sur Yvette Cedex

*guillaume.morin@sorbonne-universite.fr

Résumé

La production naturelle de radicaux libres par les minéraux du Fe(II) dans les sols et les sédiments est encore très peu documentée et pourrait avoir des implications sur le comportement à long terme de la matière organique et des polluants dans les sols. C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail qui vise à évaluer la capacité de sols alluviaux/sédiments de berge soumis à des fluctuations hydrologiques et redox, à produire des espèces radicalaires. L'étude a été menée sur une série de dix-neuf échantillons prélevés sur trois sites différents du bassin de la Seine sur les sites atelier de la Bassée et de l'Orgeval et dans un bassin de rétention autoroutier en zone urbanisée. Les résultats obtenus par spectroscopie RPE avec piégeage de spin montrent la capacité de tous les échantillons étudiés à produire des radicaux piégés par l'éthanol et le DMPO sous forme d'un adduit DMPO-EtOH•, ceci après une oxydation ménagée très courte correspondant à 2 min de bullage d'air dans une suspension concentrée. En première approximation, la quantité de radicaux produits peut être reliée à la concentration en Fe(II) acido-soluble (0,5 M HCl) dans les solides, avec des variations qui dépendent a priori de la composition minéralogique et chimique des sols/sédiments. Les paramètres de spéciation du fer ainsi que la capacité des radicaux produits à dégrader des contaminants organiques seront prochainement explorés dans la suite du programme.

Points clefs

- ✓ Des sols alluviaux/sédiments du bassin de la Seine, prélevés en zones rurale, agricoles et urbaines produisent des radicaux libres après une très courte oxydation à l'air.
- ✓ La production de radicaux peut être reliée à la présence de Fe(II) extractible acidosoluble.
- ✓ La capacité de ces radicaux à influencer sur le devenir de la matière organique naturelle et xénobiotique reste à évaluer.

Abstract

The natural production of free radicals by Fe(II) minerals in soils and sediments is poorly documented yet and could have implications for the long-term behavior of organic matter and pollutants in soils. The present work aims at assessing the capacity of alluvial soils/riverbank sediments subjected to redox fluctuations, to produce radical species. A series of nineteen samples has been taken from three different sites in the Seine basin in the Bassée and Orgeval pilot sites, as well as from a highway retention pond. The results obtained by spin trapping EPR spectroscopy show the ability of all the soils/sediment samples studied to produce radicals trapped by ethanol and DMPO in the form of a DMPO-EtOH • adduct. This was obtained after a very short controlled oxidation corresponding to 2 min of air bubbling in a concentrated suspension. As a first approximation, the amount of radicals produced can be roughly related to the acid-soluble (0.5 M HCl) Fe(II) concentration in the solid phase, with variations depending, a priori, on the mineralogical and chemical composition of the soils/sediments. Iron speciation as well as the capacity of the produced radicals to degrade organic contaminants will soon be explored in the forthcoming period of the program.

Key points

- ✓ Alluvial soils / sediments from the Seine basin sampled in rural, agricultural and urban areas produce free radicals after very short oxidation in air.
- ✓ The production of radicals can be linked to the presence of acid-soluble extractable Fe (II).
- ✓ The capacity of these radicals to influence the fate of natural and xenobiotic organic matter remains to be assessed

Introduction

Les espèces radicalaires, notamment certaines espèces réactives de l'oxygène (ROS) telles que le radical hydroxyle (OH•) sont connues pour leur réactivité chimique vis-à-vis de la matière organique. Cette propriété est classiquement utilisée dans des procédés de dépollution des sols et des nappes. Ainsi, la décomposition de différents composés organiques par les radicaux OH• produits lors de l'oxydation de Fe (II) par le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (Fenton, 1894 ; Haber and Weiss 1934) est classiquement mise en œuvre dans les procédés de type Fenton et leurs dérivés (Jain et al., 2018). Certains de ces procédés, de type Fenton hétérogène, s'appuient sur l'utilisation d'une source solide de Fe(II) (Nidheesh, 2015), en particulier la nano-magnétite (Munoz et al., 2015) ou les nanoparticules de fer zéro-valent (Guan et al. 2015).

Au-delà de ces méthodes basées sur des oxydants forts tels que H₂O₂, peu d'études se sont encore intéressées aux processus de type Fenton impliquant non pas H₂O₂ mais le dioxygène de l'air comme oxydant (Fang et al., 2013 ; Ardo et al., 2015 ; Ardo, 2016 ; Zeng et al. 2017 ; Cheng et al., 2020 ; Huang et al. 2020). A fortiori, la production naturelle de radicaux par les minéraux du Fe (II) dans les sols et les sédiments est encore très peu documentée (Tong et al. 2015 ; HongE et al. 2020) et pourrait avoir des implications sur le comportement à long terme de la matière organique et des polluants dans les sols.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail qui vise à évaluer la capacité de sols alluviaux /sédiments de berge soumis à des fluctuations hydrologiques et redox à produire des espèces radicalaires, dont la capacité à dégrader des polluants organiques devra ensuite être étudiée.

1. Matériels et méthodes

1.1. Echantillons étudiés

Une série de dix-neuf échantillons de carottes de sols alluviaux/sédiments de berge a été prélevée sur trois différents sites du bassin de la Seine : sur les berges d'un ruisseau en zone agricole sur le site atelier de l'Orgeval, sur les berges de la Seine et de l'Aube en zone rurale sur le site atelier de la Bassée, et en zone urbanisée, et dans un bassin autoroutier de la N118 à Orsay.

1.1.1. Site de l'Orgeval

Deux carottes (Av_CRG1 et Av_CRD3) ont été prélevées en octobre 2020 au Moulin des Avenelles, dans le bassin versant de l'Orgeval (Seine-et-Marne), un des sites atelier du PIREN-Seine (Tallec et al., 2015 ; Mouhri et al., 2013). Le site de prélèvement est situé à proximité de deux piézomètres (PZPS12 et PZPS13) qui font partie d'un réseau de suivi des propriétés hydrologiques, thermiques et biogéochimiques des eaux de surface et souterraines.



Figure 1. Prélèvement des carottes de sols alluviaux/sédiments de berges sur le site de l'Orgeval, à l'aval du moulin des Avenelles. (a) Position des carottes en rive gauche (PZPS13) et droite (PZPS12) du Ru des Avenelles; (b) points de prélèvement des carottes courtes Av_CRD1 et Av_CRD2 en rive droite; (c) points de prélèvement de la carotte Av_CRG1 en rive gauche (haut), ouverte en boîte à gants (bas); (d) points de prélèvement de la carotte Av_CRD3 en rive droite (haut), ouverte en boîte à gants (bas).

Les deux carottes ont été prélevées de part et d'autre du Ru des Avenelles (rive gauche et rive droite) (Fig. 1a) à l'aide d'un tube PVC de 65 mm de diamètre et 35 cm de longueur (Fig. 1c,d). Ces derniers ont été fermés immédiatement après prélèvement afin de limiter le contact avec l'atmosphère et l'entrée d'oxygène. Les carottes ont été découpées en boîte à gants JACOMEX® sous atmosphère de N₂ ([O₂] < 2 ppm) et séparées en cinq et quatre échantillons, respectivement.

Deux autres carottes plus courtes ont été prélevées en rive droite (Av_CRD1 et Av_CRD2) (Fig. 1b), mais les solides correspondants ne sont pas étudiés ici.

Après des mesures de pH, conductivité et O₂ dissous sur le terrain, des échantillons d'eau de la rivière et d'un trou de carottage ont été filtrés et acidifiés, fermés hermétiquement et conservés dans une glacière pour le trajet. Ils ont ensuite été entreposés à 4°C en attendant d'être analysés.

1.1.1.Site de la Bassée

Quatre carottes de sols alluviaux/sédiments de berge ont été échantillonnées sur le site de La Bassée, (Seine-et-Marne) en mars 2021, aux points T1S1 sur la Seine et T4A1 sur l'Aube (Fig. 2a). Ces deux sites font partie d'un réseau de stations de suivi en continu des niveaux et des températures des eaux de surface et souterraines. Des analyses biogéochimiques ont également été réalisées lors de campagnes d'échantillonnage (Baratelli et al., 2017). Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'un carottier manuel en acier chemisé avec un tube PVC de 45 mm de diamètre et 30 cm de longueur (Fig. 2b). Ces derniers ont été fermés immédiatement après prélèvement afin de limiter le contact avec l'atmosphère et l'entrée d'oxygène. L'ensemble des échantillons solides a été préparé pour analyse en boîte à gants JACOMEX® sous atmosphère de N₂ ([O₂] < 2 ppm). Les carottes ont été tranchées en longueur à l'aide d'une scie circulaire et d'un couteau. La carotte prélevée à l'aplomb du piézomètre T1S1 a été divisée en quatre échantillons, selon les différences de texture et de couleur des horizons (Fig. 2c). Trois carottes ont également été prélevées dans les sols de la berge de l'Aube au point T4A1 (Fig. 2a). Au vu de l'homogénéité des textures et couleurs, le choix a été fait de considérer chacune de ces carottes entières comme trois échantillons notés C1, C2 et C3.

Après des mesures de pH, conductivité et O₂ dissous sur le terrain, des échantillons d'eau de la rivière, des piézomètres et des trous de carottage ont été filtrés et acidifiés, fermés hermétiquement et conservés dans une glacière pour le trajet. Ils ont ensuite été entreposés à 4°C en attendant d'être analysés.

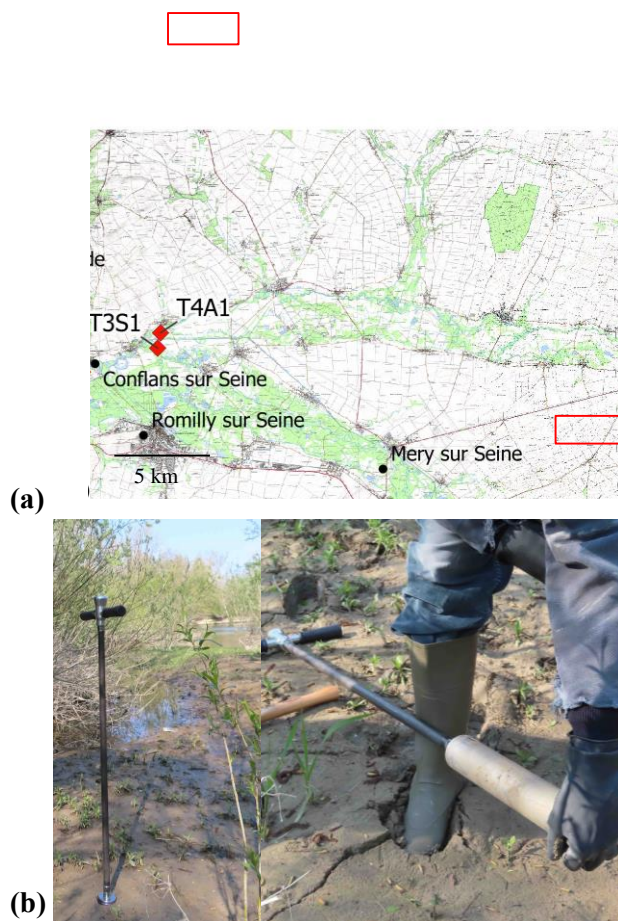


Figure 2. Prélèvement des carottes de sols alluviaux/sédiments de berges sur le site de La Bassée. (a) Position des points de prélèvement T4A1 et T1S1 sur le site de La Bassée ; (b) prélèvement de la carotte de sols/sédiments sur les berges de la Seine au site T1S1 ; (c) Carotte T1S1 ouverte en Boîte à gants anoxique (< 2 ppm O₂), tranchée dans sa longueur et échantillonnée selon 4 profondeurs.

1.1.1.Site de la N118

Cette étude intègre également un échantillon de sédiment d'un bassin autoroutier attenant à la N118 (Orsay) prélevé par le LSCE et l'IMPMC dans le cadre de l'action du programme PIREN-Seine phase 8 dédiée à l'étude du cycle de l'antimoine. Cet échantillon (N118 21/2/20) a été décrit en détail et analysé une première fois pour la production de radicaux par HongE et al. (2020). Deux échantillons dérivés de celui-ci ont été obtenus par incubation anoxique pendant 20 jours (N118 11/3/20) et un an (N118 29/1/21) et sont également étudiés ici.

La liste des échantillons d'eaux étudiés est reportée dans le Tableau 1 et celle des solides est reportée dans le Tableau 2.

1.2. Analyses minéralogiques et géochimiques

1.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre

Les échantillons de sols/sédiments ont été analysés par diffraction des rayons X (XRD) sur poudre avec un diffractomètre Panalytical™ Xpert pro® en géométrie Bragg-Brentano (theta-theta). Pour chaque analyse, une masse d'environ 50 mg d'échantillon a été broyée finement au mortier en agate avec un peu d'éthanol, en boîte à gants. Chaque poudre est déposée sur un porte échantillon de type pastille de silicium monocristallin coupé selon une face cristalline dépourvue de réflexions de Bragg dans le domaine angulaire analysé (zéro bruit de fond), puis installée dans une cellule anoxique protégeant l'échantillon de l'air pendant la mesure. L'indexation des pics des diffractogrammes a été faite avec le logiciel Highscore Plus® et la base de données PDF-2®.

1.2.2. Mesure colorimétriques de Fe(II) dissous et extraction de Fe(II) acido-soluble

Les concentrations en Fe(II) dissous dans les eaux prélevées sur le site de la Bassée ont été déterminées par un dosage colorimétrique après complexation de Fe(II) par la 1,10-phénantroline. Le protocole est adapté de la méthode de Fadrus & Maly (1975), en mélangeant 1200 µL d'échantillon à la dilution appropriée avec 300 µL de solution de phénantroline tamponnée à pH 2,9. L'absorbance du complexe a été mesurée à la longueur d'onde de 510 nm avec un spectrophotomètre Amersham Novaspec Plus®.

Afin d'estimer la quantité de Fe(II) potentiellement réactif vis-à-vis de l'oxygène pour produire des radicaux dans les sols/sédiments étudiés, nous avons aussi réalisé des extractions chimiques selon le protocole de Huang et al. (2017) modifié. L'extraction a été réalisée avec une solution de HCl 0,5 M, suivie d'une mesure colorimétrique de Fe(II) dissous dans le surnageant selon la méthode colorimétrique décrite précédemment. Les extractions ont été réalisées pendant 24 h sous agitation rotative lente avec un rapport solide/solution 1/10, en faisant réagir 100 mg de sol/sédiment avec 1 mL de solution acide. Les tubes ont été centrifugés pendant dix minutes à 6000 rpm puis filtrés à 0,2 µm sur filtre nylon en boîte à gant anoxique, puis analysés pour le Fe(II) dissous.

1.3. Protocole de mesure des radicaux produits lors d'une oxydation ménagée des sédiments

1.3.1. Spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (RPE) avec piégeage de spin

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une méthode spectroscopique basée sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement micro-onde lors d'une transition entre deux états de spin électronique dans un ion ou une molécule paramagnétique. Les radicaux libres possèdent un électron non apparié et sont donc paramagnétiques. Ils sont détectables par RPE si le temps de relaxation de la transition de spin est suffisamment court et si la demi-vie de l'espèce radicalaire dans son milieu est suffisamment longue. Par exemple, le radical hydroxyle OH•, qui présente une demi-vie de 10⁻⁹ sec. à 37°, n'est pas détectable directement (Pryor, 1986). Par conséquent, la méthode de piégeage de spin (Buettner, 1987) est généralement utilisée pour détecter des espèces radicalaires produites lors des processus de type Fenton. Elle consiste à ajouter un composé diamagnétique (*piège à radicaux*) qui réagit avec le radical instable pour former un nouveau radical plus stable détectable par RPE. Le piège utilisé dans nos expériences est le 5,5-

Diméthyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO), du groupe des nitrones. Avec ces dernières, le radical libre se fixe au carbone en position α (Finkelstein et al., 1980). Afin d'augmenter encore la durée de vie du radical observé par RPE, nous avons ajouté de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (noté EtOH) comme molécule relais. Les radicaux initialement produits réagissent rapidement avec l'éthanol pour former le radical α -hydroxyéthyle, $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HOH}$ (noté EtOH \cdot), qui réagit alors avec le DMPO pour former l'adduit DMPO-EtOH \cdot (Finkelstein et al., 1980) de durée de vie élevée (demi-vie d'environ une heure) et facilement détectable par RPE.

Les spectres RPE ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker® EMXPlus™ à cavité rectangulaire à l'IMPMC. Après optimisation, les paramètres d'acquisition ont été maintenus identiques pour toutes les mesures RPE de l'étude : puissance du rayonnement micro-onde de 25 mW, amplitude de modulation de 0,5 Gauss, constante de temps de 327,68 ms et temps de conversion de 120 ms. La fréquence micro-onde était de 9,81 GHz et sa modulation était fixée à 100 kHz, le nombre de points par spectre est de 1024 dans un domaine de 0,01 Tesla autour de 0,35 Tesla (3500 Gauss).

Les spectres ont été ajustés aux sens des moindres carrés avec le programme de modélisation ZFSFIT (*Zero Field Splitting FITing*) (Morin and Bonnin, 1999). Cette procédure permet de déterminer précisément les paramètres RPE des centres paramagnétiques et leurs proportions relatives, dans un même spectre ou d'un spectre à l'autre lorsque les conditions de mesures sont similaires. Ici, la procédure permet de certifier la nature de l'adduit DMPO-EtOH \cdot et de déterminer un facteur d'intensité de cet adduit pour chaque spectre analysé.

1.3.2. Protocole d'oxydation ménagée des sédiments et de mesure des radicaux par RPE

La production de radicaux par chaque échantillon de sol/sédiment en suspension aqueuse concentrée a été mesurée après une oxydation de deux minutes à l'air. La phase liquide filtrée est analysée au spectromètre de résonance paramagnétique électronique afin de mesurer le signal de l'adduit DMPO-EtOH \cdot .

La préparation des sédiments et des réactifs pour la RPE s'est faite en boîte à gants, dans des flacons ambrés de 5 mL. Une masse de 100 mg de chaque échantillon de sol/sédiment a été mélangée avec une solution de tampon phosphate à pH 7 à laquelle ont été ajoutées des quantités adéquates d'éthanol à 99% et de DMPO. Le tampon permet de fixer le pH de la solution et ainsi d'imiter les conditions acido-basiques naturelles des sédiments. A cet égard, les proportions de réactifs ont été optimisées par rapport à l'étude précédente de notre équipe (HongE et al., 2020) pour maximiser la quantité d'adduit produit tout en préservant une large dynamique, évitant la saturation pour les échantillons les plus réactifs.

Un mélange avec 12 mg de magnétite synthétique a aussi été préparé, servant de référence, ainsi qu'un blanc, constitué de tous les réactifs sans la phase solide.

Juste avant la mesure par RPE, le protocole d'oxydation ménagée consiste à faire buller de l'air avec une seringue dans le flacon scellé pendant deux minutes, à raison de 4 x 50 mL pendant 30 secondes. Le flacon est ensuite agité pendant 10 secondes. La phase liquide est alors extraite avec une seringue de 5 mL et filtrée avec un filtre en nylon 0,2 μm . Le filtrat est transféré dans une cellule plate pour la mesure d'échantillons liquides par RPE. Les spectres sont enregistrés toutes les cinq minutes pendant une heure.

2. Résultats et Discussion

2.1. Géochimie et minéralogie des eaux et des solides

2.1.1. Physico-chimie des eaux aux points de prélèvement

Les mesures des paramètres physicochimiques des eaux aux points de prélèvements (Tab. 1) indiquent des conditions suboxiques au niveau du trou de la carotte Av_CRD2 du site des Avenelles, et des conditions quasi-anoxiques au niveau du trou de la carotte T1S1 du site de la Bassée. Au même point de prélèvement, la présence de Fe(II) dissous, avec une concentration de 10,5 mg/L, suggère une activité microbienne ferri-réductrice. En revanche, Fe(II) dissous n'est pas détecté dans l'eau du trou de la carotte T4A1 qui est suboxique. Nous avons donc, à ce stade, focalisé notre étude sur la carotte T1S1 en ce qui concerne la Bassée.

Tableau 1. Paramètres physicochimiques des eaux aux points de prélèvement.

Echantillon	Temp. °C	pH	O ₂ %sat	Conductivité μS/cm	[Fe(II) _{dissous}] mg/L
Avenelles_Ruisseau	14,0	7,3(1)	80(2)	673	n.m.
Trou_carotte_Av_CRD2	14,0	7,3(1)	12(2)	668	n.m.
Seine_Rivière	10,3	8,1(1)	100(1)	539	<0,2
Trou_Carotte_T1S1	8,4	7,1(1)	1(1)	703	10,5
Piezomètre_T1S1	n.m.	7,3(1)	62(1)	573	<0,2
Aube_Rivière	10,5	8,3(1)	108(1)	533	<0,2
Trou_carotte_T4A1	14,3	7,0(1)	18(1)	667	<0,2
Piezomètre_T4A1	15,0	7,0(1)	58(1)	696	<0,2

2.1.2. Minéralogie des carottes de sols/sédiments

La minéralogie des carottes du site de l'Orgeval est fortement dominée par le quartz accompagné par de très faibles quantités de feldspaths alcalins, de calcite et de minéraux argileux (Fig. 3 ; Av-CRG1 et Av_CRD3). En revanche, la calcite domine dans les sédiments de la carotte du site de la Bassée (Fig. 3 ; T1S1). Ceux-ci contiennent également une grande quantité de quartz et sont plus riches en phyllosilicates argileux, kaolinite et illite, accompagnés de très faibles quantités de feldspaths alcalins. Les sédiments du bassin autoroutier de la N118 sont dominés par le quartz et contiennent de la calcite en faible quantité accompagnés par de très faibles quantités de feldspaths alcalins.

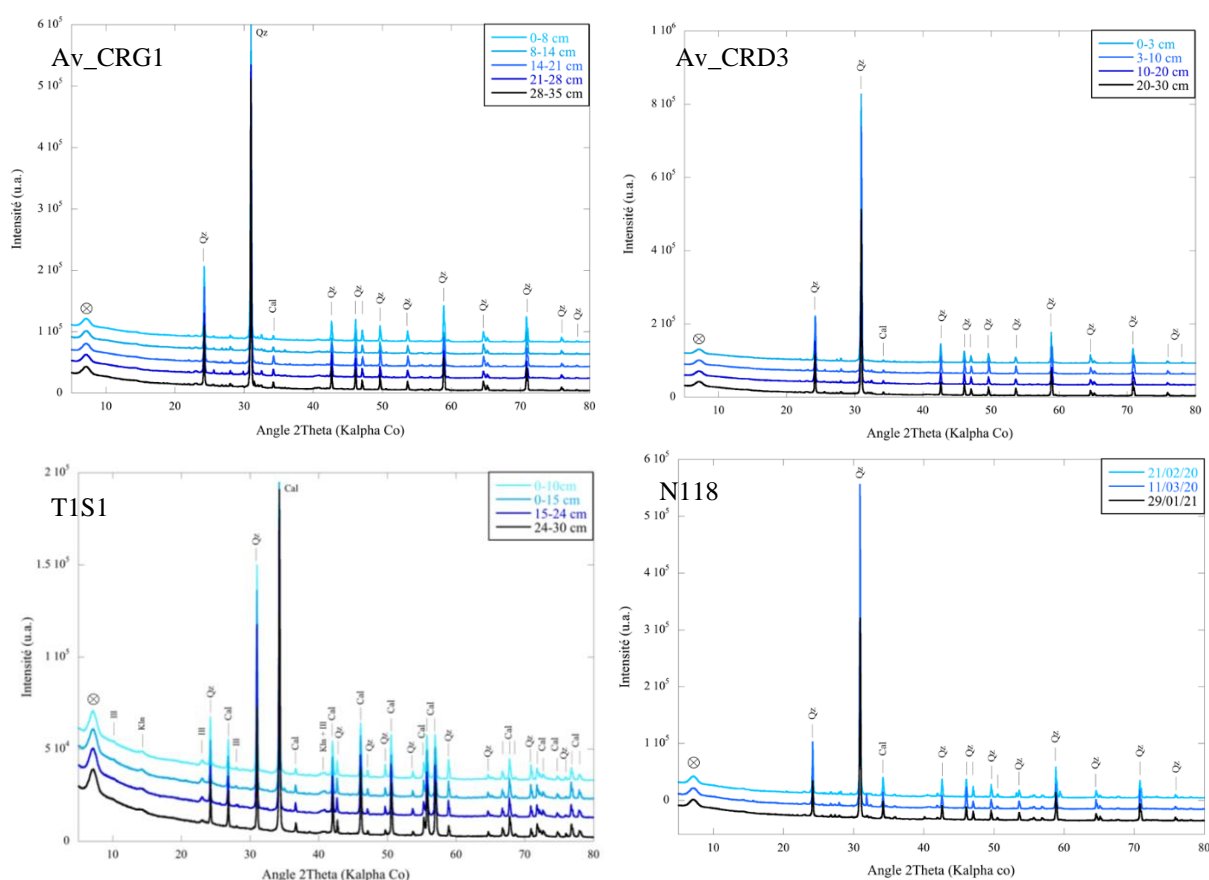


Figure 3. Diffractogrammes de rayons X des échantillons de carottes de sols/sédiments des sites de l'Orgeval (Av_CRG1 et Av_CRD3), de la Bassée (T1S1) et d'un bassin autoroutier (N118).

⊗: Kapton de la cellule anoxique ; Qz : quartz ; Cal : calcite ; Ill : illite ; Kln : kaolinite.

Les phases porteuses de fer sont présentes en trop faible quantité pour être détectées et identifiées sans ambiguïté par DRX. Le fer peut être présent dans les minéraux argileux de type phyllosilicates, associé à la matière organique et dans les phases amorphes peu visibles par DRX. Des analyses chimiques totales des échantillons et des analyses par microscopie électronique couplée à la microanalyse, ainsi que des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X sur rayonnement synchrotron, sont en cours pour déterminer la spéciation du fer dans les échantillons. Lors de la présente étude, une première estimation de la teneur en Fe(II) réactif des échantillons de sols/sédiments a été réalisée en mettant en œuvre une approche par extraction chimique.

2.1.3.Fe(II) acido-soluble extractible des sols/sédiments

Les résultats de l'extraction chimique 0,5M HCl indiquent la présence de quantités significatives de Fe(II) acido-soluble extractible dans tous les échantillons étudiés (Tab. 2).

Tableau 2. Résultats du dosage colorimétrique du Fe(II) extrait par HCl 0,5 M pour la série d'échantillons de sols/sédiments étudiés. Les concentrations en Fe(II) dissous (mg/L) dans le surnageant d'extraction sont ensuite rapportées à la masse d'échantillon pour calculer le Fe extrait (%pds) (n.m.: non mesuré).

Echantillon	Fe(II) surnageant (mg/L)	Fe extrait %pds
Av_CRG1_0-8cm	155(5)	0,16(2)
Av_CRG1_8-14cm	111(7)	0,11(2)
Av_CRG1_14-21cm	45(7)	0,04(2)
Av_CRG1_21-28cm	191(7)	0,19(2)
Av_CRG1_28-35cm	198(7)	0,20(2)
Av_CRD3_0-3cm	33(4)	0,03(1)
Av_CRD3_3-10cm	129(7)	0,13(2)
Av_CRD3_10-20cm	135(7)	0,13(2)
Av_CRD3_20-30cm	114(7)	0,11(2)
N118 21/2/20	635(13)	0,63(4)
N118 11/3/20	509(18)	0,51(5)
N118 29/1/21	439(22)	0,44(7)
T1S1 0-10cm	62(14)	0,06(4)
T1S1 10-15cm	146(10)	0,15(3)
T1S1 15-24cm	219(10)	0,22(3)
T1S1 24-30cm	58(7)	0,06(2)
T4A1 C1	n.m	n.m
T4A1 C2	n.m	n.m
T4A1 C3	n.m	n.m

Ces quantités varient entre 0,04(2) et 0,63(4) %pds. du sol/sédiment, ou encore 400 à 6300 ppm pds. Les quantités de Fe(II) extraites sont assez similaires dans les sols alluviaux/sédiments de berge des sites des Avenelles (Orgeval) et de la Bassée et ne dépassent pas 0,22(3) %poids. Les quantités de Fe(II) extraites sont environ deux à trois fois plus élevées dans les sédiments du bassin autoroutier du site de la N118 (jusqu'à 0,63(4) %pds).

Il est à noter que la calcite, majoritaire dans l'échantillon ainsi que montré par les analyses minéralogiques, a considérablement consommé l'acide lors de l'extraction des échantillons de la carotte T1S1 de la Bassée, ce qui a potentiellement conduit à sous-estimer la quantité de Fe(II) pour ces échantillons. Il sera nécessaire de refaire ces extractions avec de l'HCl largement en excès en utilisant 10 mL à 0,5 M pour 100 mg de sol/sédiment (rapport massique solide/solution 1/100).

Néanmoins, les concentrations en Fe(II) extractible obtenues ici (Tab. 2) peuvent d'ores et déjà être comparées avec le taux de production de radicaux, comme cela est présenté dans la section suivante.

2.2. Production de radicaux lors de l'oxydation ménagée des sols/sédiments

2.2.1. Détermination de la quantité de radicaux produits

La production de radicaux a été mesurée après 2 mn de bullage d'air, qui simule les premières étapes d'une exposition à l'air lors du retrait de la nappe d'eau du sol/sédiment. En effet, la réaction « Fenton-like » entre Fe(II) et le dioxygène peut produire une variété d'espèces radicalaires, telles que $\text{OH}\cdot$ (Hug et Leupin, 2003), dont certaines sont capables de réaliser une réaction homolytique sur l'éthanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (noté EtOH) pour former un radical α -hydroxyethyl $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$ (noté EtOH \cdot) (Finkelstein *et al.*, 1980). Dans nos expériences, ce dernier est alors piégé par le DMPO pour former l'adduit DMPO-EtOH \cdot mesuré par spectroscopie RPE.

Les spectres RPE obtenus montrent le signal de l'adduit DMPO-EtOH \cdot qui domine largement le spectre pour l'ensemble des échantillons étudiés, comme par exemple pour les échantillons de la carotte Av_CRD3 (Fig. 4a). Dans l'adduit DMPO-EtOH \cdot , le spin électronique de l'électron célibataire interagit avec le spin nucléaire de l'azote ($I=1$, $2I+1=3$) et de l'hydrogène ($I=1/2$, $2I+1=2$) voisins. Les constantes de couplage n'étant pas égales ($A_N = 0,00150 \text{ cm}^{-1}$, $A_H = 0,00217 \text{ cm}^{-1}$), le proton provoque le dédoublement du triplet induit par l'azote et le signal observé comporte six transitions d'intensité 1:1:1:1:1:1 (Finkelstein *et al.*, 1980 ; voir aussi HongE *et al.*, 2020).

Pour tous les échantillons étudiés, l'intensité du spectre RPE de l'adduit DMPO-EtOH \cdot est significative, bien qu'environ 3 à 4 fois moins forte que pour la référence de nano-magnétite. Pour chaque échantillon, un spectre RPE a été acquis toutes les 5 min pendant une heure après oxydation ménagée. Les spectres les plus intenses de cette série sont ceux présentés sur la Fig. 4a pour les échantillons de la carotte Av_CRD3, la nano-magnétite et le blanc.

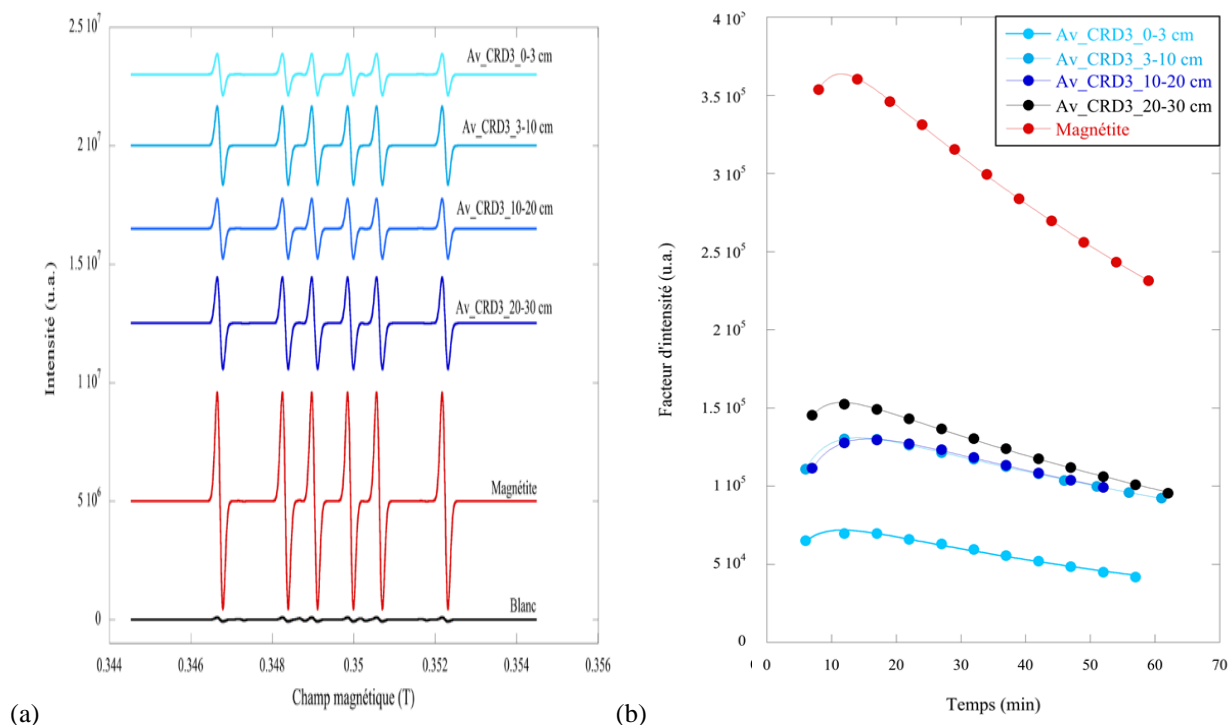


Figure 4. Analyse par spectrométrie RPE avec piégeage de spin de la série d'échantillons de la carotte Av_CRD3, comparée à la nanomagnétite et au blanc sans phase solide. (a) Spectres RPE présentant l'intensité la plus forte pour l'adduit DMPO-EtOH \cdot au cours de sa cinétique de production-dégradation ; (b) Evolution en fonction du temps du facteur d'intensité du spectre de l'adduit DMPO-EtOH \cdot calculé par ajustement aux moindres carrés des spectres RPE avec le programme ZFSFIT. Chaque courbe cinétique est modélisée par l'équation 1 (cf. Tab. 3.)

Chacun des spectres RPE de la série temporelle a été ajusté aux moindres carrés avec le code ZFSFIT (Morin & Bonnin, 1999), ce qui a permis d'extraire les facteurs d'intensité de l'adduit DMPO-EtOH• à chaque pas de temps et ainsi de décrire l'évolution de la quantité de ce radical en fonction du temps pour chaque échantillon après son oxydation ménagée (Fig. 4b).

Pour tous les échantillons étudiés, cette évolution indique une première phase de production de l'adduit DMPO-EtOH•, puis une seconde phase de dégradation de celui-ci en espèces diamagnétiques. Cette évolution peut être représentée par le couplage des deux réactions de constantes cinétiques k_1 et k_2 de premier ordre que l'on peut supposer être les suivantes :



La quantité instantanée de DMPO-EtOH• peut alors être modélisée par la fonction suivante, avec $[\text{EtOH}\bullet]_0$ la concentration initiale en EtOH• après filtration de la suspension :

$$[\text{DMPO} - \text{EtOH}\bullet] = [\text{EtOH}\bullet]_0 \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (\text{équation 1})$$

Les courbes cinétiques de la Fig. 4b ont été ajustées aux moindres carrés en utilisant cette équation pour déterminer k_1 , k_2 , et $[\text{EtOH}\bullet]_0$, dont les valeurs sont reportées dans le Tab. 3.

Tableau 3. Paramètres cinétiques obtenus pour la production et la décroissance de DMPO-ETOH• dans la série d'échantillons de la carotte Av-CRD3 (cf. Figure 3b).

Echantillon	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	$[\text{EtOH}\bullet]_0$ (u.a.)
Av_CRD3_0-3cm	0,28	0,012	83103
Av_CRD3_3-10m	0,25	0,008	147140
Av_CRD3_10-20cm	0,30	0,010	148960
Av_CRD3_20-30cm	0,21	0,009	172350

2.2.2. Facteurs favorisant la production de radicaux produits et la quantité de fer réactif

Pour chaque carotte étudiée, la quantité de radicaux produits a tendance à augmenter avec la concentration en Fe(II) extractible acido-soluble (Fig. 5), avec des comportements qui diffèrent néanmoins selon les sites.

La carotte T1S1 du site de la Bassée semble la plus réactive avec un fort taux de production de radicaux par rapport à la quantité de Fe(II). Elle est suivie des carottes Av_CRD3 et Av_CRG1 du site des Avenelles, avec un taux de production de radicaux un peu moins élevé pour une quantité de Fe(II) comparable. Enfin, les échantillons du bassin autoroutier de la N118 présentent un taux de production de radicaux autour de la moyenne alors que la quantité de Fe(II) est plus élevée.

Ces différences pourraient être expliquées par des différences dans la nature et la réactivité des minéraux porteurs du Fe(II). Cet aspect sera abordé dans la suite de la phase 8 du programme PIREN-Seine en déterminant la spéciation du fer par spectroscopie d'absorption X dans ces échantillons. Des observations et des analyses par MEB-EDX seront également réalisées pour localiser et imager les phases porteuses de fer à l'échelle des microstructures du sol/sédiment, ainsi que pour évaluer leurs formes et leurs tailles.

On pourrait également évoquer la présence d'autres phases réactives susceptibles de réagir à l'oxydation en produisant des radicaux, par exemple des phases porteuses de manganèse. En outre, on doit se rappeler que les valeurs de Fe(II) dans la carotte T1S1 ont potentiellement été sous-estimées en raison d'une consommation excessive de l'acide par la calcite lors de l'extraction chimique du fer, ce qui nécessitera une reprise de ces analyses.

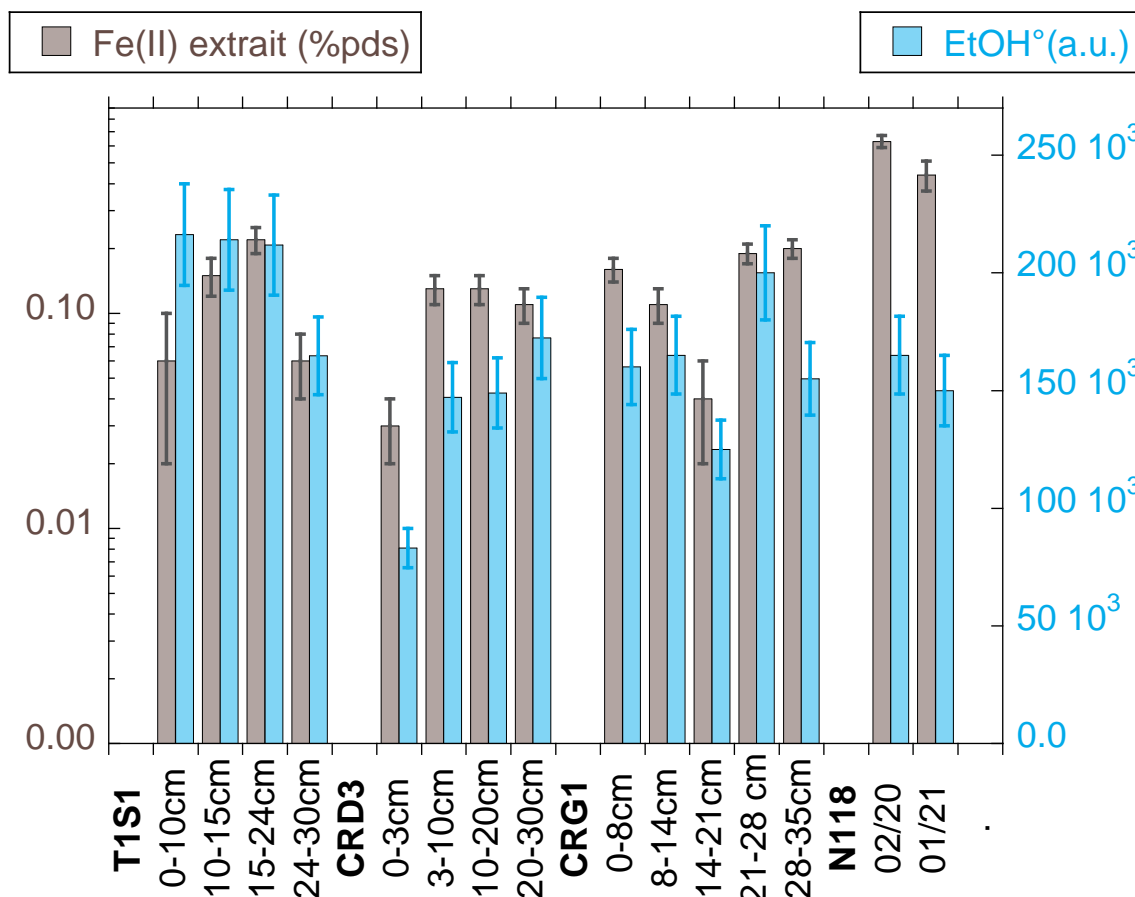


Figure 5. Concentration en Fe(II) extractible (%pds) dans les sols/sédiments étudiés, comparée à la quantité de radicaux EtOH• (unité arbitraire) produits après une oxydation ménagée de 2 min.

Les sols/sédiments de la carotte T1S1 du site de la Bassée sont plus riches en minéraux argileux (cf. Fig. 3). Ces minéraux finement divisés et potentiellement porteurs de fer présentent des surfaces spécifiques élevées qui pourraient favoriser l'accès de l'oxygène dissous au Fe(II) lors de l'oxydation ménagée et ainsi expliquer la plus forte production de radicaux observés pour ces échantillons, au regard de la quantité de Fe(II) extractible (Fig. 5). Pour cette carotte T1S1, on peut aussi remarquer une diminution de la production de radicaux pour l'horizon à 24-30 cm, qui est visiblement plus clair (cf. Fig. 2), plus riche en calcite (cf. Fig. 3) et présente une teneur en fer réactif un peu plus faible (Fig. 5). La quantité de Fe(II) réactif et la production de radicaux n'augmente pas avec la profondeur, ce qui suggère que la quantité de Fe(II) réactif est déjà maximale en surface. Ceci est en accord avec le fait que cette carotte était presque entièrement saturée d'eau lors du prélèvement (cf. Fig. 2).

En revanche, on peut observer une augmentation de la quantité de Fe(II) réactif et de radicaux produits en fonction de la profondeur dans la carotte Av_CRD3 du site des Avenelles (Orgeval) (Fig. 5) qui pourrait résulter d'une mise en place de conditions ferri-réductrices en profondeur sous le niveau de nappe. Les variations de quantités de radicaux produits ne sont pas ordonnées avec la profondeur pour la carotte Av_CRG1, mais suivent assez bien la concentration en Fe(II) acido-soluble.

Pour le sédiment de bassin autoroutier, prélevé en conditions saturées en eau, l'incubation de l'échantillon en anoxie pendant 20 jour à 1 an semble avoir légèrement diminué la quantité de Fe(II) extractible et la capacité à produire des radicaux par oxydation (cf. Tab. 2 ; Fig. 5). Ceci suggère la formation d'une phase réduite porteuse de fer moins réactive.

Enfin, il est à rappeler que les quantités de radicaux observées correspondent seulement à une quantité minimale produite, car il n'est pas certain que l'ensemble des radicaux initiaux aient réagi avec EtOH et que la totalité des radicaux EtOH• aient été capturés par le DMPO. A terme, la quantification des quantités de

radicaux capturés sera déterminée par comparaison avec le spectre d'un standard RPE (*weak pitch*), pour lequel la concentration en spin est connue.

Conclusion

La présente étude a permis de confirmer les premiers résultats reportés par notre équipe (HongE et al. 2020) sur la mise en évidence de radicaux lors de l'oxydation ménagée, par l'air, de sédiments de bassins autoroutiers. Les résultats obtenus ici montrent que ce phénomène peut être étendu à plusieurs types de sols/sédiments de berge de rivière, siliceux ou silico-calciques, issus directement du milieu naturel. La méthodologie de détection des radicaux par spectrométrie RPE avec piégeage de spin a été affinée et fournit des signaux de forte intensité, avec un excellent rapport signal/bruit, qui permet une mesure précise des quantités relatives de radicaux produits par les différents sols/sédiments étudiés après une oxydation très courte correspondant à 2 min de bullage d'air dans une suspension concentrée.

En première approximation, la quantité de radicaux produits a tendance à augmenter avec la concentration en fer ferreux extractible acido-soluble, avec des variations qui dépendent principalement des sites étudiés. Ceci concerne en particulier, *a priori*, la composition minéralogique et chimique des sols/sédiments et plus précisément la nature et la surface spécifique des phases porteuses de Fe(II). Ces paramètres seront prochainement explorés dans la suite du programme. La mesure de la capacité des radicaux produits à dégrader des contaminants organiques sera également une priorité lors de la poursuite de l'étude.

Remerciements

Les auteurs remercient Arnaud Blanchouin (INRAE), Agnès Rivière (Mines ParisTech) et Edith Parlanti (CNRS, EPOC) pour leur aide précieuse lors des prélèvements sur le bassin de l'Orgeval. Cette étude a bénéficié d'un financement du programme PIREN-Seine phase 8, Action A5b2. Les prélèvements ont été réalisés dans le cadre du programme PIREN-Seine, qui s'appuie sur la Zone Atelier Seine (https://www.za-seine.fr/fr/les_sites_ateliers) incluant notamment les sites ateliers de l'Orgeval et de la Bassée. Ces deux sites ateliers sont également intégrés au réseau OZCAR (<https://www.ozcar-ri.org/fr/ozcar-observatoires-de-la-zone-critique-applications-et-recherche/>). Le bassin versant de l'Orgeval est également une zone d'étude et de suivi du GIS ORACLE (<https://gisoracle.inrae.fr/>).

Bibliographie

- Ardo S. (2016) Dégradation oxydative d'une quinolone par la nano-magnétite via l'interaction Fe(II)/O₂. Thèse de doctorat- Université Sorbonne. HAL Id: tel-01249575.
- Ardo S., Néliu S., Ona-Nguema G., Delarue G., Brest J., Pironin E., Morin G. (2015) Oxidative Degradation of Nalidixic Acid by Nano-magnetite via Fe²⁺/O₂-Mediated Reactions. *Environ. Sci. Technol.* 49, 4506-4514.
- Baratelli F., Parlanti E., Varrault G., Sourzac M., Mouchel, J-M., Saad, M., Jost, A., Guillon, S., Rivière, A., Flipo, N. (2017) Caractérisation hydro-géochimique de la plaine de la Bassée en période de crue. Rapport PIREN-Seine 2017.
- Buettner, G. R. (1987) Spin Trapping: ESR parameters of spin adducts. *Free Radical Biology and Medicine* 3(4), 259–303.
- Cheng D., Neumann A., Yuan S., Liao W., Qian A. (2020) Oxidative Degradation of Organic Contaminants by FeS in the Presence of O₂. *Environ. Sci. Technol.* 54, 4091–4101.
- Fadrus H., Maly J., (1975) Suppression of Iron(III) Interference in the Determination of Iron(II) in Water by the 1,10-Phenanthroline *Method, Analyst*, 100, 549-554.
- Fang, G. D.; Zhou, D. M.; Dionysiou, D D. (2013) Superoxide mediated production of hydroxyl radicals by magnetite nanoparticles: Demonstration in the degradation of 2-chlorobiphenyl. *J. Hazard. Mater.* 250, 68–75.
- Fenton H.J.H. (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc. Trans.* 65 (65): 899-911.
- Finkelstein E., Rosen, G. M., & Rauckman, E. J. (1980). Spin trapping of superoxide and hydroxyl radical: Practical aspects. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 200(1), 1–16.

- Guan XH *et al.* (2015) The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014). *Water Res.* 75 224-248.
- Haber, F., & Weiss, J. (1934) The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 147(861), 332–351.
- HongE Y., Averseng F., Allard T., Da Silva T., Philippe M., Le Pape P., Ayrault S., Brest J., Carrier X., Guigon E., Morin G.(2020) Mise en évidence d'une espèce réactive de l'oxygène dans des sédiments. Implications pour la dégradation naturelle des contaminants organiques. Rapport PIREN-Seine 2020. https://www.piren-seine.fr/sites/default/files/PIREN_documents/phase_8/Rapports_annuels/2020/a5b2_HongE_PIREN_2020_VF.pdf
- HongE et al. (2020) Dégradation naturelle des contaminants organiques aux interfaces redox. IMPMC, METIS, LRS, Mémoire de Master 2 HHGE, Sorbonne université. Dir. G. Morin, F. Averseng, E. Guigon.
- Huang W., & Hall S.J. (2017) Optimized high-throughput methods for quantifying iron biogeochemical dynamics in soil. *Geoderma* 306, 67–72.
- Huang L., Liu Z., Dong H., Yu T., Jiang H., Peng Y., Shi L. (2020) Coupling quinoline degradation with Fe redox in clay minerals: A strategy T integrating biological and physicochemical processes. *Applied Clay Science* 188, 105504.
- Hug, S. J. & Leupin, O. (2003) Iron-catalyzed oxidation of arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 37 (12), 2734–2742.
- Jain, B., Singh, A.K., Kim, H. et al. (2018) Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environ. Chem. Lett.* 16, 947–967.
- Morin, G., & Bonnin, D. (1999) Modeling EPR Powder Spectra Using Numerical Diagonalization of the Spin Hamiltonian. *Journal of Magnetic Resonance* 136(2), 176–199.
- Mouhri, A., Flipo, N., Rejiba, F., de Fouquet, C., Bodet, L., Kurtulus, B., Tallec, G., Durand, V., Jost, A., Ansart, P., Goblet, P. (2013) Designing a multi-scale sampling system of stream–aquifer interfaces in a sedimentary basin. *J. Hydrol.* 504, 194–206.
- Nidheesh P.V. (2015) Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Advances* 5, 40552-40577.
- Munoz M., de Pedro Z.M., Casa J.A., Rodriguez J.J. (2015) Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Appl. Catal. B: Environ.* 176–177, 249–265
- Pryor W.A. (1986) Oxy-Radicals and Related Species: Their Formation, Lifetimes and Reactions, *Ann. Rev. Physiol.*, 1986, 48, 657-667
- Tallec, G., Ansart, P., Guérin, A., Delaigue, O., Blanchouin, A., 2015. Observatoire Oracle; Irstea.
- Tong, Yuan M. S., Ma S., Jin M., Liu D., Cheng D., Liu X. (2016) Production of abundant hydroxyl radicals from oxygenation of subsurface sediments. *Environ. Sci. Technol.* 50, 214-221.
- Zeng Q., Dong H., Wang X., Yua T., Cui W. (2017) Degradation of 1,4-dioxane by hydroxyl radicals produced from clay minerals. *J. Hazard. Mater.* 331, 88–98.