
Étude de la spéciation de l'Eu(III) principe de la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT).

6.1. Description de la SLRT

La spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle permet d'étudier la spéciation de certains éléments luminescents tels que le curium(III), l'uranium(VI), et dans une moindre mesure l'américium(III) pour les actinides – la luminescence de l'uranium(IV) est anecdotique et difficile à observer (Kirishima *et al.*, 2003), le samarium(III), l'euporium(III), le gadolinium(III), le terbium(III), le dysprosium(III) et le thulium(III) pour les lanthanides. Certains autres lanthanides ont une luminescence parfois extrêmement faible, tel que Er(III) ou Ho(III). Cette technique non intrusive consiste en l'analyse de la luminescence de l'élément étudié suite à son excitation par absorption d'une lumière laser pulsée (Horrocks & Sudnick, 1979).

L'impulsion laser choisie est, de préférence, courte devant la durée de vie de la luminescence des lanthanides et actinides – de l'ordre de quelques ns contre plusieurs dizaines de μ s pour Eu(III). La luminescence peut être mesurée à partir de la fin de l'excitation laser t_0 , mais elle est généralement mesurée à partir d'un délai D (spécifique à chaque système étudié) et pendant une durée L correspondant à la largeur de la porte de mesure. Cette résolution temporelle permet de s'affranchir des fluorescences parasites, souvent à temps de vie plus court, des ligands présents dans le système et notamment de celles des molécules organiques (Berthoud *et al.*, 1989).

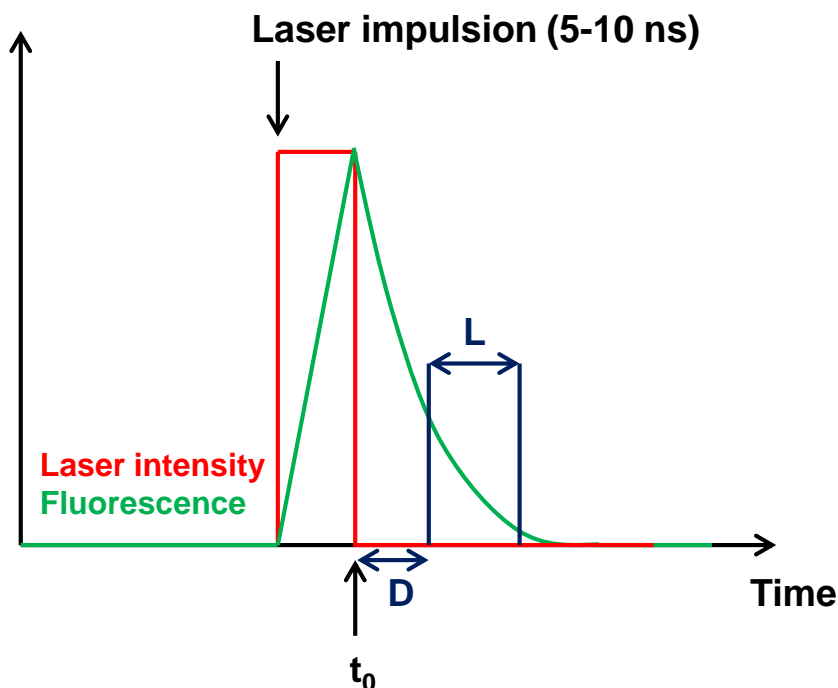


Figure 17. Schéma de principe de la SLRT.

Cette technique est très sensible et permet d'étudier la spéciation des lanthanides et actinides à des concentrations pertinentes pour l'environnement. Elle peut être utilisée pour déterminer des concentrations en solution dans un milieu exaltant la luminescence de l'élément – pour Eu(III), on utilise un milieu K_2CO_3 3M limite de détection de l'ordre d'une dizaine de nmol/L (Berthoud *et al.*, 1989) –, ou bien on peut tirer parti de l'étude du spectre – et du temps de vie – de l'élément en fonction de la concentration d'un ligand.

La caractérisation des formes chimiques d'un élément par SLRT est rendue possible par la triple sélectivité de cette technique :

1. Elle permet le choix de la longueur d'onde d'excitation qui va être une bande d'absorption spécifique de l'élément étudié – la transition $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ pour Eu(III) (Figure 11).
2. La résolution temporelle qui permet de s'affranchir des luminescences parasites à temps de vie court des molécules organiques en positionnant une porte de mesure après l'impulsion laser, ou de sélectionner une gamme de signal par le choix judicieux de la largeur de porte L . Le choix des paramètres D et L lors de l'analyse sont déterminants pour la discrimination des espèces en solution. Le spectre de luminescence d'une seule espèce dans une solution complexe peut être obtenu en choisissant une combinaison de délai D et de largeur de porte L . Dans le cas de la complexation de l'euprium par des

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

substances humiques, la résolution temporelle nous permet de séparer le signal du fluorophore d'intérêt – dans notre cas Eu(III) – de celui d'un signal autre potentiellement parasite de l'observation – dans notre cas les SH du fait de leur fluorescence très intense mais de durée de vie courte. Les temps de vie de luminescence sont en effet très différents : de l'ordre de 110 μ s pour Eu(III) (Horrocks & Sudnick, 1979) contre quelques nanosecondes pour les SH. Les spectres de luminescence du système Eu-SH avec ou sans résolution temporelle sont présentés dans la Figure 18.

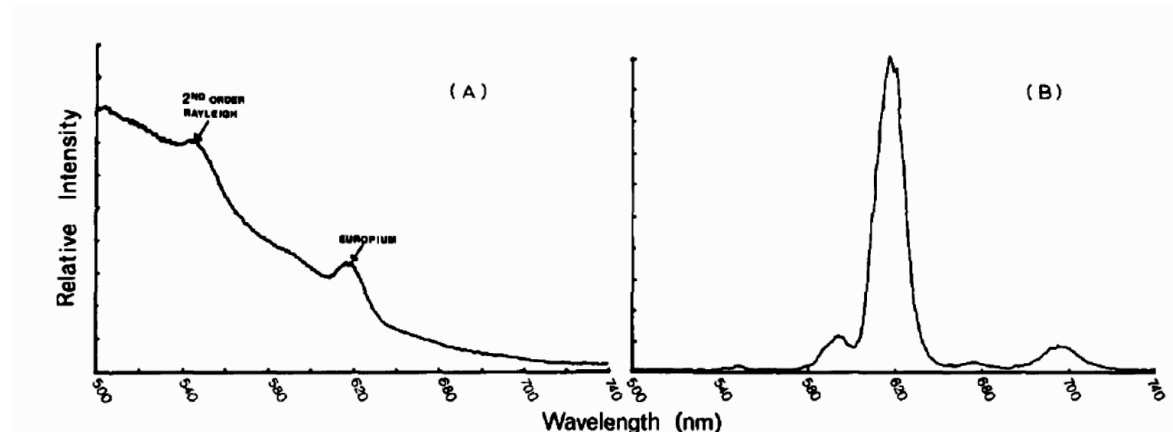


Figure 18. (A) Spectres de luminescence d'Eu(III) en présence de 10 mg/L d'acide humique sans résolution temporelle. (B) Spectre résolu en temps de la même solution (issue de Berthoud *et al.*, 1989).

3. Elle permet l'acquisition de spectres et de temps de vie de luminescence de l'élément étudié. Les spectres sont composés de bandes plus ou moins sensibles à la spéciation et les temps de décroissance de luminescence τ (appelés également temps de vie) varient avec l'environnement chimique de l'élément en raison de couplages vibrationnels avec les ligands présents en solution qui affectent la vitesse de désexcitation. Ces données spectroscopiques permettent d'accéder à des données thermodynamiques de constantes de stabilité d'espèce.

La décroissance de luminescence est décrite par une cinétique d'ordre 1. Elle s'écrit pour l'espèce i :

$$-\frac{dF_i}{dt} = kt = \frac{t}{\tau_i}$$

$$F_i = F_i^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (8)$$

6.2. Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour étudier la spéciation de l'euporium est décrit ci-après. La solution à analyser est placée dans une cuve en quartz à quatre bords polis et est ensuite soumise à excitation par un faisceau laser. La lumière laser est générée par un montage décrit dans la Figure 19. Un laser de pompe de type Nd:YAG^{‡‡} est alimenté par des lampes flash émettant à une longueur d'onde de 1065 nm. Des cristaux doubleurs et tripleurs de fréquence en sortie du laser de pompe permettent d'obtenir des longueurs d'onde de 532 et 355 nm pendant une impulsion de 5 ns avec une fréquence de 10 Hz. L'énergie en sortie du laser de pompe (Surelite, Continuum) est de l'ordre de 170 mJ. Un miroir semi réfléchissant permet de dévier majoritairement la longueur d'onde 355 nm dans un oscillateur paramétrique optique (OPO) (Panther II, Continuum). Cet OPO permet d'ajuster la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon grâce à un système optique complexe. Le faisceau laser en sortie de l'OPO est partiellement diaphragmé et focalisé en arrière de l'échantillon par une lentille convergente afin d'obtenir une bonne efficacité d'excitation, et un faisceau d'excitation fin. L'énergie laser incidente – de l'ordre du milli Joule – est contrôlée par un Joule-mètre placé derrière l'échantillon. L'énergie est relevée pour chaque acquisition pour effectuer les normalisations nécessaires.

Suite à l'excitation, l'échantillon émet une luminescence, de façon isotrope, qui est collectée à 90° du faisceau incident par un système de détection composé d'un réseau^{§§} et d'une caméra CCD, composé de 1024 photodiodes refroidie par effet Peltier à -15°C, synchronisée avec les impulsions du laser de pompe. Le signal est ensuite traité sur ordinateur.

^{‡‡} Pour neodymium-doped yttrium aluminium garnet (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme)

^{§§} Trois réseaux de 300, 600 et 1800 traits/mm sont disponibles

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

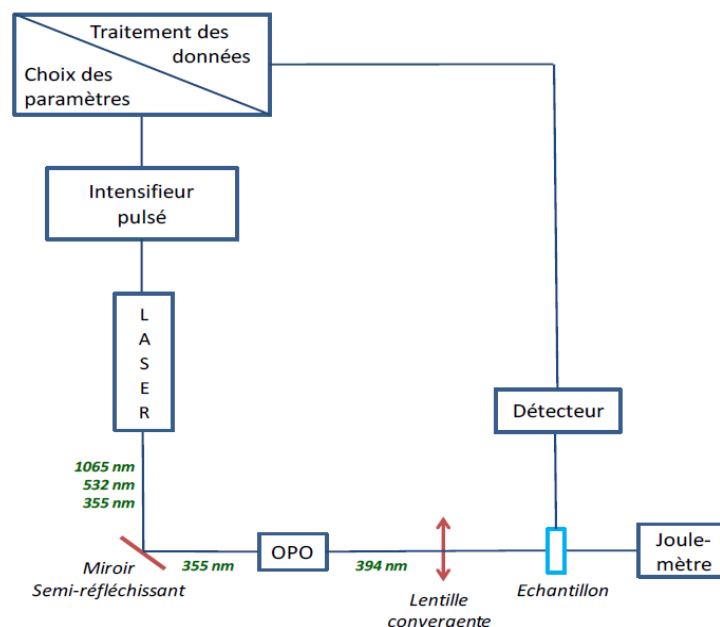


Figure 19. Montage expérimental de spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle. Schéma issu de Moreau (2012).

Ce montage permet l'accumulation du signal reçu par les photodiodes et constitue un système intégrateur. Le signal obtenu est donc représenté par l'intégrale de l'équation (8)

$$F_i = \int_D^{D+L} F_i^{\circ} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) dt = \left[-F_i^{\circ} \tau_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right]_D^{D+L} = F_i^{\circ} \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{\tau_i}\right)\right] \quad (9)$$

avec F_i l'aire calculée du pic d'une transition, F_i° l'aire du pic à $D = 0$, D le délai, L la largeur de porte de mesure et τ_i le temps de vie de l'espèce i qui peut être calculé à partir de l'équation précédente.

Dans le cas où n états excités participent à la décroissance, on peut exprimer cette décroissance selon l'équation suivante :

$$F = F^{\circ} \sum_{i=1}^n \left\{ x_i \tau_i \exp\left(-\frac{D}{\tau_i}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{\tau_i}\right)\right] \right\} \quad (10)$$

avec x_i , la proportion de chaque décroissance.

Les spectres ou les décroissances de luminescence sont exportées et traitées à l'aide du tableur Excel avec des feuilles de calculs dédiées. Elles permettent, dans le cas le plus complexe du calcul du temps de vie :

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

- de corriger les variations de lignes de base des spectres ;
- de corriger de la réponse du réseau en fonction de la longueur d'onde ;
- de corriger de l'énergie moyenne pendant la mesure ;
- de calculer les aires des transitions, de mettre en forme la décroissance de luminescence en fonction du délai pour les deux transitions généralement choisies ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) ;
- de choisir des bornes du calcul de temps de vie et d'afficher les spectres correspondant normalisés à l'aire totale du spectre afin de vérifier que le signal obtenu est bien significatif pour le délai le plus long (signal supérieur à environ 3 fois le bruit) ;
- de calculer les sommes des carrés des écarts de valeurs observées, les sommes des carrés des écarts entre les valeurs calculées et observées, le coefficient de détermination, le paramètre de Fisher.

Les paramètres F_i° , x_i et τ_i sont ajustés non-linéairement par la méthode des moindres carrés, et les incertitudes sur les paramètres, ainsi que les matrices de covariances et de corrélations sont calculées à l'aide de la macro Excel SolverAid (de Levie, 2005).

Les valeurs de temps de vie de luminescence τ peuvent être reliés au nombre de molécules d'eau en 1^{ère} sphère de coordination du métal (Kropp & Windsor, 1963). En effet, la désexcitation d'un ion, est due à une somme de contributions radiatives et non radiatives.

Dans le cas général, on peut écrire la somme des constantes cinétiques

$$\frac{1}{\tau} = k_F + k_{CI} + k_{ST} + k_j = k \quad (11)$$

où k_F est la constante radiative de luminescence, k_{CI} la constante de conversion interne, k_{ST} la constante de conversion singulet-triplet, et k_j la constante d'inhibition dynamique.

Le couplage entre l'état excité d'un élément et les niveaux vibroniques des molécules d'eau contribue à l'extinction de sa luminescence en solution (Horrocks & Sudnick, 1979; Kimura & Choppin, 1994). Les modifications de temps de vie de luminescence sont donc liées à des substitutions de molécules d'eau dans la première sphère de coordination de l'ion : le temps de décroissance de $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{8,9}^{3+}$ est d'environ 110 μs (Horrocks & Sudnick, 1979), et augmente si le nombre de molécules d'eau diminue, et donc augmente avec la complexation, si le ligand se substituant à la molécule d'eau n'est pas plus inhibant que l'eau elle-même.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Une relation linéaire entre la constante radiative $k = 1/\tau$ et le nombre de molécules d'eau d'hydratation a été proposée par Kimura & Choppin (1994).

$$n_{H_2O}(\pm 0,5) = \frac{1,07}{\tau} - 0,62 \quad (12)$$

Cette relation opérationnelle doit néanmoins être vérifiée pour chaque situation. Son application est notamment impossible dans le cas des acides hydroxybenzoïques (Moreau *et al.*, 2015), ou pour l'adsorption de lanthanide sur la montmorillonite (Takahashi *et al.*, 2000). Une approche liant la différence entre les constantes radiatives dans H_2O et D_2O – ($k_{H_2O} - k_{D_2O}$) = $f(n_{H_2O})$ – semble devoir être préférable (Horrocks & Sudnick, 1979; Beeby *et al.*, 1999; Supkowski & Horrocks, 2002).

Dans le cas de la complexation d'Eu(III) avec de la matière organique, une décroissance bi-exponentielle est observée comme illustrée dans la Figure 20 et est couramment observée dans la littérature (Chung *et al.*, 2005; Kumke *et al.*, 2005; Brevet *et al.*, 2009; Marang *et al.*, 2009; Reiller & Brevet, 2010; Janot *et al.*, 2013b). Cette décroissance bi-exponentielle présente un premier temps de vie τ_1 très court, de l'ordre de quelques dizaines de μs et donc plus rapide que Eu^{3+} , et un temps de vie τ_2 plus long que celui de Eu^{3+} – de l'ordre de plusieurs centaines de μs , dépendant de la concentration en MO (Brevet *et al.*, 2009) – qui est en accord avec l'augmentation attendue du temps de vie due à la complexation. Ce double temps de vie peut s'expliquer par la désexcitation de deux différents états excités, ou par l'excitation de deux espèces contenant de l'euporium (Reiller & Brevet, 2010).

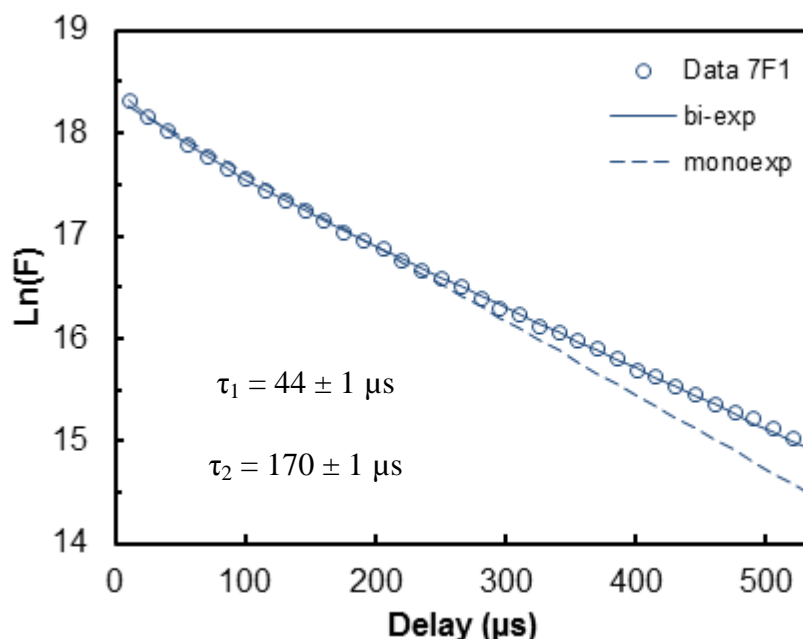


Figure 20. Décroissance du logarithme népérien de la luminescence de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de l'euporium(III) d'une solution à 10 μM en présence de 300 mg/L d'acide fulvique SRFA à pH 4 et $I = 0,1 \text{ M NaClO}_4$, $D = 10 \mu\text{s}$, $L = 300 \mu\text{s}$, réseau 600 traits/mm.

7. Objectifs de la thèse

Au cours de cette thèse, nous avons étudié par spectroscopie le comportement d'un lanthanide, l'euporium(III), en présence d'un acide fulvique de Suwannee River (SRFA). Cet acide fulvique est isolé d'une rivière noire en Géorgie (USA) par l'International Humic Substances Society et est couramment utilisé comme proxy pour la réactivité de la matière organique naturelle aquatique. Son absorbance plus faible que d'autres échantillon de substances humiques dans l'UV-Visible (Brevet *et al.*, 2009) permet des études sur une large gamme de concentration en minimisant aussi bien l'effet de pré-filtre sur le faisceau laser, que l'effet de post-filtre, ou d'auto absorption des transitions de Eu(III). L'objectif de cette étude est d'acquérir et affiner les données de complexation pour la compréhension des systèmes Eu(III)/matière organique/carbonates pour une large gamme de concentration en matière organique afin mieux comprendre ce qui pourrait arriver en milieu environnemental réel où les concentrations en matière organique sont très variables. De plus, pour avoir une meilleure compréhension des systèmes ternaires Ln(III)/MON/carbonates, il est nécessaire d'effectuer une étude systématique des complexes Ln/MON pour des conditions environnementales pertinentes.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Nous détaillerons maintenant l'organisation de la suite du manuscrit. Dans le Chapitre II, l'étude spectroscopique du système Eu(III)-SRFA sera présentée. En effet, les SH contiennent une grande diversité de sites de liaison, ce qui rend difficile la détermination de constantes d'équilibre pour chaque réaction de complexation. Les modèles de complexations les plus évolués – dans cette étude seul le modèle NICA-Donnan est utilisé – permettent de rendre compte de l'hétérogénéité des SH en considérant une distribution continue des groupes de sites. Ce modèle tient compte des phénomènes électrostatiques puisque les SH sont considérées comme des gels de Donnan. Cependant les structures des SH en général, et la structure des complexes métaux-SH, demeurent largement en discussion. Les propriétés de luminescence de l'Eu(III) sont utilisées dans le Chapitre II pour obtenir des constantes de complexation dans le cadre du modèle NICA-Donnan d'une part, et pour obtenir des informations sur la structure des complexes d'autre part. Notre but dans ce chapitre étant de proposer une étude de la spéciation d'Eu(III) qui soit multiparamétrique – pH, force ionique, concentrations en acide fulvique et en europium variables – pour mieux comprendre les complexes Ln(III)-NOM et l'influence d'un métal trivalent sur la structure des SH.

Nous verrons que cette étude du système simple Eu(III)-SRFA soulève des questions quant à la pertinence des modèles utilisés pour décrire la complexation des cations avec la matière organique naturelle. L'une des conclusions de cette première étude est qu'il semble y avoir une organisation spatiale différente des complexes Eu(III)-SRFA avec la concentration en SRFA. L'environnement chimique d'Eu(III) avec C_{SRFA} est également dépendant de la force ionique. Ces observations suggèrent que, en plus des interactions classiques de complexation intra-particulaires, il pourrait également y avoir des répulsions inter-particulaires entre les SH qui complexent Eu(III). Ces répulsions auraient lieu d'après nos observations à de fortes concentrations en SH. Ces interactions entre les particules ne sont pas comptabilisées dans les modèles existants décrivant les interactions métalliques avec les SH.

Les interactions inter-particulaires observées aux fortes concentrations en SH avec la force ionique peuvent être dues à une diminution de volume de Donnan des SH. Saito *et al.* (2005) proposent des modèles tenant compte du rayon hydrodynamique des particules de SH contrairement au modèle NICA-Donnan, où le volume est calculé selon une relation semi empirique tenant compte uniquement de la force ionique. Ceci nous a poussés à étudier les tailles des complexes Eu-SRFA pour comprendre si le métal a une influence sur le volume de Donnan de l'acide fulvique.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

La détermination d'un volume de Donnan peut être effectuée par la mesure du rayon hydrodynamique moyen (R_H) du complexe. L'analyse en dispersion de Taylor (TDA) en utilisant une électrophorèse capillaire apparaît comme un outil efficace pour la caractérisation des échantillons de SH pour des conditions environnementales. Cette technique permet de déterminer les coefficients de diffusion, D , de solutés. Elle repose sur le profil de dispersion spécifique du soluté dans un écoulement laminaire soumis à l'effet combiné de la diffusion et de la convection. À partir des coefficients de diffusion, des valeurs de R_H de particules de SRFA et de complexes Eu(III)-SRFA peuvent être estimées pour différentes conditions en utilisant l'équation de Stokes-Einstein. Cette étude sera présentée dans le chapitre III.

Une meilleure compréhension du système simple Eu-SRFA nous a permis d'étudier les systèmes ternaires Eu-SRFA-carbonates qui sera par la suite présentée dans le Chapitre IV. La formation de complexes ternaires entre lanthanides(III), carbonates et substances humiques est toujours sujet à discussion. La SLRT est utilisée dans notre étude pour mettre en évidence la présence de complexes ternaires Eu(III)-CO₃-SRFA pour des conditions environnementales pertinentes. Les évolutions des spectres de luminescence d'Eu(III) entre les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ permettent de mettre en évidence la présence d'espèces autres qu'EuCO₃⁺ et Eu-SRFA. L'analyse de l'excitation indirecte du système Eu-CO₃-SRFA est utilisée pour construire des isothermes de complexation dans le cadre de la modélisation du système Eu(III)-SRFA par NICA-Donnan. Différentes formations de complexes sont considérées et discutées dans le Chapitre IV.

8. References

- Agapkina G. I., Tikhomirov F. A., Shcheglov A. I., Kracke W. & Bunzl K. (1995) Association of Chernobyl-derived $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr and ^{137}Cs with organic matter in the soil solution. *J. Environ. Radioact.* **29**, 257-269.
- Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L. & MacCarthy P. (1985) *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation and Characterization*. John Wiley & Sons. New-York, NY, USA. pp. 692.
- Aiken G. R. & Malcolm R. L. (1987) Molecular weight of aquatic fulvic acids by vapor pressure osmometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2177-2184.
- Artinger R., Kienzler B., Schüßler W. & Kim J. I. (1998) Effects of humic substances on the ^{241}Am migration in a sandy aquifer: column experiments with Gorleben groundwater/sediment systems. *J. Contam. Hydrol.* **35**, 261-275.
- Avena M. J., Koopal L. K. & van Riemsdijk W. H. (1999) Proton binding to humic acids: electrostatic and intrinsic interactions. *J. Colloid Interface Sci.* **217**, 37-48.
- Baalousha M. & Lead J. R. (2007) Characterization of natural aquatic colloids (< 5 nm) by flow-field flow fractionation and atomic force microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1111-1117.
- Balnois E., Wilkinson K. J., Lead J. R. & Buffle J. (1999) Atomic force microscopy of humic substances: effects of pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3911-3917.
- Beeby A., Clarkson I. M., Dickins R. S., Faulkner S., Parker D., Royle L., de Sousa A. S., Williams J. A. G. & Woods M. (1999) Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 493-503.
- Belfiore L. A., McCurdie M. P. & Ueda E. (1993) Polymeric coordination complexes based on cobalt, nickel, and ruthenium that exhibit synergistic thermal properties. *Macromolecules* **26**, 6908-6917.
- Benedetti M. F., Milne C. J., Kinniburgh D. G., van Riemsdijk W. H. & Koopal L. K. (1995) Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 446-457.
- Benedetti M. F., van Riemsdijk W. H. & Koopal L. K. (1996) Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1805-1813.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Bernabei R., Belli P., Cappella F., Cerulli R., Dai C. J., Danevich F. A., d'Angelo A., Incicchitti A., Kobychhev V. V., Nagorny S. S., Nisi S., Nozzoli F., Prosperi D., Tretyak V. I. & Yurchenko S. S. (2007) Search for α decay of natural europium. *Nucl. Phys. A* **789**, 15-29.

Berthoud T., Decambox P., Kirsch B., Mauchien P. & Moulin C. (1989) Direct determination of traces of lanthanide ions in aqueous solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry. *Anal. Chim. Acta* **220**, 235-241.

Bidoglio G., Grenthe I., Qi P., Robouch P. & Omenetto N. (1991) Complexation of Eu and Tb with fulvic acids as studied by time-resolved laser-induced fluorescence. *Talanta* **38**, 999-1008.

Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y. X., Walton A. & Buchert M. (2013) Recycling of rare earths: a critical review. *J. Cleaner Prod.* **51**, 1-22.

Bouby M., Geckeis H., Lützenkirchen J., Mihai S. & Schäfer T. (2011) Interaction of bentonite colloids with Cs, Eu, Th and U in presence of humic acid: a flow field-flow fractionation study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3866-3880.

Brevet J., Claret F. & Reiller P. E. (2009) Spectral and temporal luminescent properties of Eu(III) in humic substance solutions from different origins. *Spectrochim. Acta, Part A* **74**, 446-453.

Buenzli J. C. G. & Yersin J. R. (1979) Fluorescence spectra and lifetime measurements of aqueous solutions of europium nitrate and perchlorate. *Inorg. Chem.* **18**, 605-607.

Buffle J. (1988) *Complexation Reactions in Aquatic Systems. An Analytical Approach*. Ellis Horwood Pub. Chichester, UK. pp. 700.

Burroughs S. E., Horrocks W. D., Ren H. & Klee C. B. (1994) Characterization of the lanthanide ion-binding properties of calcineurin-B using laser-induced luminescence spectroscopy. *Biochemistry* **33**, 10428-10436.

Caceci M. S. (1985) The interaction of humic acid with europium(III). Complexation strength as a function of load and pH. *Radiochim. Acta* **39**, 51-56.

Caceci M. S. & Moulin V. (1991) Investigation of humic acid samples from different sources by photon correlation spectroscopy. In *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment: Proceedings of an International Symposium, Linköping, Sweden, August 21-23, 1989*. (Allard B., Boren H. & Grimvall A., Eds.), p. 97-104. Springer. Berlin, Germany.

Carnall W., Fields P. & Rajnak K. (1968) Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} . *J. Chem. Phys.* **49**, 4450-4455.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Censi P., Zuddas P., Randazzo L. A., Saiano F., Mazzola S., Arico P., Cuttitta A. & Punturo R. (2010) Influence of dissolved organic matter on rare earth elements and yttrium distributions in coastal waters. *Chem. Ecol.* **26**, 123-135.

Censi P., Randazzo L. A., D'Angelo S., Saiano F., Zuddas P., Mazzola S. & Cuttitta A. (2013) Relationship between lanthanide contents in aquatic turtles and environmental exposures. *Chemosphere* **91**, 1130-1135.

Chauvin A.-S., Comby S., Song B., Vandevyver C. D. B., Thomas F. & Bünzli J.-C. G. (2007) A polyoxyethylene-substituted bimetallic europium helicate for luminescent staining of living cells. *Chem.-Eur. J.* **13**, 9515-9526.

Chen Y. & Schnitzer M. (1978) The surface tension of aqueous solutions of soil humic substances. *Soil Sci.* **125**, 7-15.

Chin Y.-P., Aiken G. & O'Loughlin E. (1994) Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1853-1858.

Chung K. H., Lee W., Cho Y., Choi G. S. & Lee C. W. (2005) Comparison of synchronous and laser-induced fluorescence spectroscopy applied to the Eu(III)-fulvate complexation. *Talanta* **65**, 389-395.

Colette S., Amekraz B., Madic C., Berthon L., Cote G. & Moulin C. (2004) Europium(III) interaction with a polyaza-aromatic extractant studied by time-resolved laser-induced luminescence: a thermodynamical approach. *Inorg. Chem.* **43**, 6745-6751.

Conte P. & Piccolo A. (1999) Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1682-1690.

Crançon P. & Van der Lee J. (2003) Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochim. Acta* **91**, 673-679.

Crançon P., Pili E. & Charlet L. (2010) Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Sci. Total Environ.* **408**, 2118-2128.

Croué J.-P., Benedetti M. F., Violleau D. & Leenheer J. A. (2003) Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 328-336.

Czerwinski K., Buckau G., Scherbaum F. & Kim J. (1994) Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid. *Radiochim. Acta* **65**, 111-120.

Czerwinski K. R., Kim J. I., Rhee D. S. & Buckau G. (1996) Complexation of trivalent actinides ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with humic acids: the effect of ionic strength. *Radiochim. Acta* **72**, 179-187.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

d'Orlyé F. & Reiller P. E. (2012) Contribution of capillary electrophoresis to an integrated vision of humic substances size and charge characterizations. *J. Colloid Interface Sci.* **368**, 231-240.

de Levie R. (2005) *Advanced Excel for Scientific Data Analysis*. Oxford University Press, USA. pp. 638.

de Wit J. C. M., van Riemsdijk W. H. & Koopal L. K. (1993a) Proton binding to humic substances. 1. Electrostatic effects. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2005-2014.

de Wit J. C. M., Van Riemsdijk W. H. & Koopal L. K. (1993b) Proton binding to humic substances. 2. Chemical heterogeneity and adsorption models. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2015-2022.

Dierckx A., Maes A. & Vancluysen J. (1994) Mixed complex formation of Eu^{3+} with humic acid and a competing ligand. *Radiochim. Acta* **66/67**, 149-156.

Dobbs J. C., Susetyo W., Knight F. E., Castles M. A., Carreira L. A. & Azarraga L. V. (1989) Characterization of metal-binding sites in fulvic-acids by lanthanide ion probe spectroscopy. *Anal. Chem.* **61**, 483-488.

Domingos R. F., Tufenkji N. & Wilkinson K. J. (2009) Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of a fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1282-1286.

Ephraim J. H., Marinsky J. A. & Cramer S. J. (1989) Complex-forming properties of natural organic acids - fulvic acid complexes with cobalt, zinc and europium. *Talanta* **36**, 437-443.

Everett D. H. (1972) *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part I*. Butterworths. London, UK. pp. 638.

Fairhurst A. J., Warwick P. & Richardson S. (1995) The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloids Surf., A* **99**, 187-199.

Fujikawa Y., Zheng J., Cayer I., Sugahara M., Takigami H. & Kudo A. (1999) Strong association of fallout plutonium with humic and fulvic acid as compared to uranium and ^{137}Cs in Nishiyama soils from Nagasaki, Japan. *J. of Radioanal. Nucl. Chem.* **240**, 69-74.

Ghosh K. & Schnitzer M. (1980) Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.* **129**, 266-276.

Giffaut E., Grivé M., Blanc P., Vieillard P., Colàs E., Gailhanou H., Gaboreau S., Marty N., Madé B. & Duro L. (2014) Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Appl. Geochem.* **49**, 225-236.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Glaus M. A., Hummel W. & Van Loon L. R. (1995) Stability of mixed-ligand complexes of metal ions with humic substances and low molecular weight ligands. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2150-2153.

Glaus M. A., Hummel W. & Van Loon L. R. (2000) Trace metal-humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants. *Appl. Geochem.* **15**, 953-973.

Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D. A. & Rand M. (2003) *Chemical Thermodynamics 5. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. North Holland Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, The Netherlands. pp. 918.

Hayes M. H. B., MacCarthy P., Malcolm R. L. & Swift R. S. (1989) *Humic Substances II. In Search of Structure*. John Wiley & Sons Ltd. pp. 764.

Heller A., Barkleit A. & Bernhard G. (2011) Chemical speciation of trivalent actinides and lanthanides in biological fluids: the dominant in vitro binding form of curium(III) and europium(III) in human urine. *Chem. Res. Toxicol.* **24**, 193-203.

Horrocks W. D., Jr. & Sudnick D. R. (1979) Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 334-340.

Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F. J. & Thoenen T. (2002) Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01. Rapport NAGRA, NTB 02-06, Parkland, FL, USA.

Janot N., Reiller P. E., Korshin G. V. & Benedetti M. F. (2010) Using spectrophotometric titrations to characterize humic acid reactivity at environmental concentrations. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 6782-6788.

Janot N., Benedetti M. F. & Reiller P. E. (2011) Colloidal α -Al₂O₃, europium(III) and humic substances interactions: a macroscopic and spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 3224-3230.

Janot N., Reiller P. E. & Benedetti M. F. (2013a) Modelling Eu(III) speciation in a Eu(III)/humic acid/ α -Al₂O₃ ternary system. *Colloids Surf., A* **435**, 9-15.

Janot N., Benedetti M. F. & Reiller P. E. (2013b) Influence of solution parameters on europium(III), α -Al₂O₃, and humic acid interactions: macroscopic and time-resolved laser-induced luminescence data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **123**, 35-54.

Jorgensen C. K. & Judd B. R. (1964) Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Mol. Phys.* **8**, 281-290.

Judd B. R. (1962) Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.* **127**, 750-761.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Kautenburger R., Nowotka K. & Beck H. P. (2006) Online analysis of europium and gadolinium species complexed or uncomplexed with humic acid by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **384**, 1416-1422.

Kimura T. & Choppin G. R. (1994) Luminescence study on determination of the hydration number of Cm (III). *J. Alloys Compd.* **213**, 313-317.

Kinniburgh D. & Cooper D. M. (2011) Creating graphical output with PHREEQC. Rapport. <http://www.phreeplot.org>.

Kinniburgh D. G., Milne C. J., Benedetti M. F., Pinheiro J. P., Filius J., Koopal L. K. & van Riemsdijk W. H. (1996) Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1687-1698.

Kinniburgh D. G., van Riemsdijk W. H., Koopal L. K., Borkovec M., Benedetti M. F. & Avena M. J. (1999) Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surf., A* **151**, 147-166.

Kirishima A., Kimura T., Tochiyama O. & Yoshida Z. (2003) Luminescence study of tetravalent uranium in aqueous solution. *Chem. Commun.*, 910-911.

Koopal L. K., Saito T., Pinheiro J. P. & van Riemsdijk W. H. (2005) Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA-Donnan model. *Colloids Surf., A* **265**, 40-54.

Korshin G. V., Li C.-W. & Benjamin M. M. (1997) Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Res.* **31**, 1787-1795.

Kropp J. L. & Windsor M. W. (1963) Enhancement of fluorescence yield of rare-earth ions by heavy water. *J. Chem. Phys.* **39**, 2769-2770.

Kumke M. U., Eidner S. & Krüger T. (2005) Fluorescence quenching and luminescence sensitization in complexes of Tb³⁺ and Eu³⁺ with humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9528-9533.

Kunhi Mouvenchery Y., Kučerík J., Diehl D. & Schaumann G. E. (2012) Cation-mediated cross-linking in natural organic matter: a review. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* **11**, 41-54.

Lead J. R., Hamilton-Taylor J., Peters A., Reiner S. & Tipping E. (1998) Europium binding by fulvic acids. *Anal. Chim. Acta* **369**, 171-180.

Lead J. R., Wilkinson K. J., Starchev K., Canonica S. & Buffle J. (2000) Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: role of solution conditions. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1365-1369.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Litaor M. I., Barth G., Zika E. M., Litus G., Moffitt J. & Daniels H. (1998) The behavior of radionuclides in the soils of Rocky Flats, Colorado. *J. Environ. Radioact.* **38**, 17-46.

MacCarthy P. & Rice J. (1985) Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterisation* (Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. & MacCarthy P., Eds.), p. 527-559. John Wiley and Sons. New York, NY, USA.

Maes A., de Brabandère J. & Cremers A. (1988) A modified Schubert method for the measurement of the stability of europium humic acid complexes in alkaline conditions. *Radiochim. Acta* **44-5**, 51-57.

Maes A., de Brabandère J. & Cremers A. (1991) Complexation of Eu^{3+} and Am^{3+} with humic substances. *Radiochim. Acta* **52-53**, 41-47.

Maloubier M., Michel H., Solari P. L., Moisy P., Tribalat M.-A., Oberhaensli F. R., Dechraoui Bottein M. Y., Thomas O. P., Monfort M., Moulin C. & Den Auwer C. (2015) Speciation of americium in seawater and accumulation in the marine sponge *Aplysina cavernicola*. *Dalton Trans.* **44**, 20584-20596.

Manning T. J., Bennett T. & Milton D. (2000) Aggregation studies of humic acid using multiangle laser light scattering. *Sci. Total Environ.* **257**, 171-176.

Marang L., Reiller P. E., Eidner S., Kumke M. U. & Benedetti M. F. (2008) Combining spectroscopic and potentiometric approaches to characterize competitive binding to humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5094-5098.

Marang L., Eidner S., Kumke M. U., Benedetti M. F. & Reiller P. E. (2009) Spectroscopic characterization of the competitive binding of Eu(III) , Ca(II) , and Cu(II) to a sedimentary originated humic acid. *Chem. Geol.* **264**, 154-161.

Marmodée B., de Klerk J. S., Ariese F., Gooijer C. & Kumke M. U. (2009) High-resolution steady-state and time-resolved luminescence studies on the complexes of Eu(III) with aromatic or aliphatic carboxylic acids. *Anal. Chim. Acta* **652**, 285-294.

McCarthy J. F., Sanford W. E. & Stafford P. L. (1998a) Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3901-3906.

McCarthy J. F., Czerwinski K. R., Sanford W. E., Jardine P. M. & Marsh J. D. (1998b) Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *J. Contam. Hydrol.* **30**, 49-77.

Milne C. J., Kinniburgh D. G. & Tipping E. (2001) Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2049-2059.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

- Milne C. J., Kinniburgh D. G., van Riemsdijk W. H. & Tipping E. (2003) Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 958-971.
- Moermond C. T. A., Tijink J., Van Wezel A. P. & Koelmans A. A. (2001) Distribution, speciation, and bioavailability of lanthanides in the Rhine-Meuse estuary, The Netherlands. *Environ. Toxicol. Chem.* **20**, 1916-1926.
- Mompeán F. J. & Wanner H. (2003) The OECD Nuclear Energy Agency thermochemical database project. *Radiochim. Acta* **91**, 617-621.
- Moreau P. (2012) Etude des interactions entre Eu(III) et des particules d'alumine en présence d'acides phénoliques Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France. pp. 263. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00789479>.
- Moreau P., Colette-Maatouk S., Vitorge P., Gareil P. & Reiller P. E. (2015) Complexation of europium(III) by hydroxybenzoic acids: a time-resolved luminescence spectroscopy study. *Inorg. Chim. Acta* **432**, 81-88.
- Moreau P., Colette-Maatouk S., Gareil P. & Reiller P. E. (soumise) Influence of hydroxybenzoic acids on the adsorption of Eu(III) onto α,γ -Al₂O₃ particles in mildly acidic conditions: a macroscopic and spectroscopic study. *Appl. Geochem.*
- Morgenstern M., Klenze R. & Kim J. I. (2000) The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range. *Radiochim. Acta* **88**, 7-16.
- Moulin C., Wei J., Van Iseghem P., Laszak I., Plancque G. & Moulin V. (1999) Europium complexes investigations in natural waters by time-resolved laser-induced fluorescence. *Anal. Chim. Acta* **396**, 253-261.
- Naber A., Plaschke M., Rothe J., Hofmann H. & Fanghänel T. (2006) Scanning transmission X-ray and laser scanning luminescence microscopy of the carboxyl group and Eu(III) distribution in humic acid aggregates. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **153**, 71-74.
- Nordberg M., Duffus J. H. & Templeton D. M. (2004) Glossary of terms used in toxicokinetics - (IUPAC Recommendations 2003). *Pure Appl. Chem.* **76**, 1033-1082.
- Ofelt G. (1962) Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.* **37**, 511-520.
- Österberg R. & Mortensen K. (1992) Fractal dimension of humic acids. *Eur. Biophys. J.* **21**, 163-167.
- Palmer N. E. & von Wandruszka R. (2001) Dynamic light scattering measurements of particle size development in aqueous humic materials. *Fresenius J. Anal. Chem.* **371**, 951-954.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Panak P., Klenze R. & Kim J. I. (1996) A study of ternary complexes of Cm(III) with humic acid and hydroxide or carbonate in neutral pH range by time resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **74**, 141-146.

Pearson R. G. (1963) Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533-3539.

Peuravuori J. & Pihlaja K. (1997) Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta* **337**, 133-149.

Peuravuori J., Bursáková P. & Pihlaja K. (2007) ESI-MS analyses of lake dissolved organic matter in light of supramolecular assembly. *Anal. Bioanal. Chem.* **389**, 1559-1568.

Piccolo A., Nardi S. & Concheri G. (1996) Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. *Chemosphere* **33**, 595-602.

Piccolo A. (2002) The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Adv. Agron.* **75**, 57-134.

Pinheiro J., Mota A., d'Oliveira J. & Martinho J. (1996) Dynamic properties of humic matter by dynamic light scattering and voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **329**, 15-24.

Plancque G., Moulin V., Toulhoat P. & Moulin C. (2003) Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence. *Anal. Chim. Acta* **478**, 11-22.

Plaschke M., Rothe J., Schäfer T., Denecke M. A., Dardenne K., Pompe S. & Heise K. H. (2002) Combined AFM and STXM in situ study of the influence of Eu(III) on the agglomeration of humic acid. *Colloids Surf., A* **197**, 245-256.

Plaschke M., Rothe J., Denecke M. A. & Fanghänel T. (2004) Soft X-ray spectromicroscopy of humic acid europium(III) complexation by comparison to model substances. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **135**, 53-62.

Pourret O., Davranche M., Gruau G. & Dia A. (2007a) Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.* **243**, 128-141.

Pourret O., Davranche M., Gruau G. & Dia A. (2007b) Organic complexation of rare earth elements in natural waters: Evaluating model calculations from ultrafiltration data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2718-2735.

Pourret O., Davranche M., Gruau G. & Dia A. (2007c) Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *J. Colloid Interface Sci.* **305**, 25-31.

Pourret O. & Martinez R. E. (2009) Modeling lanthanide series binding sites on humic acid. *J. Colloid Interface Sci.* **330**, 45-50.

Ragoussi M. E. & Brassinnes S. (2015) The NEA thermochemical database project: 30 years of accomplishments. *Radiochim. Acta* **103**, 679-685.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Redwood P. S., Lead J. R., Harrison R. M., Jones I. P. & Stoll S. (2005) Characterization of humic substances by environmental scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1962-1966.

Reiller P. (2005) Prognosticating the humic complexation for redox sensitive actinides through analogy, using the charge neutralisation model. *Radiochim. Acta* **93**, 43-55.

Reiller P. (2010a) Bilan prospectif sur l'influence de la complexation par la matière organique sur l'effet accélérant ou retard du transport des radionucléides : Cas de la rétention des substances humiques. Rapport CEA, CEA-R-6255 (ISSN 0429-3460) Gif-sur-Yvette, France. pp. 72. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.4293.5202>.

Reiller P. (2010b) Analyse Critique des Données de Complexation des Lanthanides et Actinides par la Matière Organique Naturelle : Cas des Substances Humiques. Rapport CEA, CEA-R-6240 (ISSN 0429-3460), Gif-sur-Yvette, France. pp. 184. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.3244.9447>.

Reiller P. (2015) Structure-Reactivity Relationships in the Interactions Between Humic Substances, Pollutants from the Nuclear Cycle, and Mineral Surfaces, Habilitation, Université Denis Diderot (Paris VII). pp. 113. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01193077>.

Reiller P. E., Evans N. D. M. & Szabó G. (2008) Complexation parameters for the actinides(IV)-humic acid system: a search for consistency and application to laboratory and field observations. *Radiochim. Acta* **96**, 345-358.

Reiller P. E. & Brevet J. (2010) Bi-exponential decay of Eu(III) complexed by Suwannee River humic substances: spectroscopic evidence of two different excited species. *Spectrochim. Acta, Part A* **75**, 629-636.

Ren S. Z., Tombacz E. & Rice J. A. (1996) Dynamic light scattering from power-law polydisperse fractals: application of dynamic scaling to humic acid. *Phys. Rev. E* **53**, 2980.

Rice J. A. & MacCarthy P. (1991) Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Org. Geochem.* **17**, 635-648.

Rice J. A. & Lin J. S. (1993) Fractal nature of humic materials. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 413-414.

Rice J. A., Tombacz E. & Malekani K. (1999) Applications of light and X-ray scattering to characterize the fractal properties of soil organic matter. *Geoderma* **88**, 251-264.

Ritchie J. D. & Perdue E. M. (2003) Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 85-96.

Saito T., Nagasaki S., Tanaka S. & Koopal L. K. (2005) Electrostatic interaction models for ion binding to humic substances. *Colloids Surf., A* **265**, 104-113.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Saito T., Koopal L. K., Nagasaki S. & Tanaka S. (2009) Electrostatic potentials of humic acid: fluorescence quenching measurements and comparison with model calculations. *Colloids Surf., A* **347**, 27-32.

Santschi P. H., Roberts K. A. & Guo L. D. (2002) Organic nature of colloidal actinides transported in surface water environments. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3711-3719.

Schaumann G., Lang F. & Frank J. (2006) Do multivalent cations induce cross-links in DOM precipitates. *Proceedings of the Humic Substances-Linking Structure to Functions, Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society*. p. 941-944.

Schubert J. (1948) The use of ion exchangers of the determination of physical-chemical properties of substances, particularly radiotracers, in solution. I. Theoretical. *J. Phys. Chem.* **52**, 340-350.

Scott A. I. (1964) *Interpretation of Ultraviolet Spectra of Natural Products*. Pergamon Press. New York, NY, USA.

Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751-767.

Shin H. S., Lee B. H., Yang H. B., Yun S. S. & Moon H. (1996) Bimodal normal distribution model for binding of trivalent europium by soil fulvic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **209**, 123-133.

Shin H. S. & Choppin G. R. (1999) A study of Eu(III)-humate complexation using Eu(III) luminescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **86**, 167-174.

Sigel H. (1973) Structural aspects of mixed-ligand complex formation in solution. In *Metal Ions in Biological Systems. Volume 2. Mixed-Ligand Complexes* (Sigel H., Ed.), p. 63-125. Marcel Dekker, Inc. New York, NY, USA.

Simpson A. J., Kingery W. L., Spraul M., Humpfer E., Dvortsak P. & Kerssebaum R. (2001) Separation of structural components in soil organic matter by diffusion ordered spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4421-4425.

Sips R. (1948) On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* **16**, 490-495.

Sips R. (1950) On the structure of a catalyst surface. II. *J. Chem. Phys.* **18**, 1024-1026.

Smith R. M., Martell A. E. & Motekaitis R. J. (2004) *NIST Standard Reference Database 46. NIST critically selected stability constants of metal complexes database. Version 8.0*. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD, USA.

Sonke J. E. (2006) Lanthanide-humic substances complexation. II. Calibration of humic ion-binding model V. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7481-7487.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

- Sonke J. E. & Salters V. J. M. (2006) Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1495-1506.
- Stern J. C., Sonke J. E. & Salters V. J. M. (2007) A capillary electrophoresis-ICP-MS study of rare earth element complexation by humic acids. *Chem. Geol.* **246**, 170-180.
- Stevenson F. J. (1982) *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley. New York, NY, USA.
- Stockdale A. & Bryan N. D. (2012) Uranyl binding to humic acid under conditions relevant to cementitious geological disposal of radioactive wastes. *Mineral. Mag.* **76**, 3391-3399.
- Stockdale A., Bryan N. D., Lofts S. & Tipping E. (2013) Investigating humic substances interactions with Th^{4+} , UO_2^{2+} , and NpO_2^+ at high pH: relevance to cementitious disposal of radioactive wastes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 214-228.
- Supkowski R. M. & Horrocks W. D., Jr. (2002) On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorg. Chim. Acta* **340**, 44-48.
- Suteerapataranon S., Bouby M., Geckeis H., Fanghänel T. & Grudpan K. (2006) Interaction of trace elements in acid mine drainage solution with humic acid. *Water Res.* **40**, 2044-2054.
- Szabó G., Guczi J., Reiller P. E., Miyajima T. & Bulman R. A. (2010) Effect of ionic strength on complexation of Pu(IV) with humic acid. *Radiochim. Acta* **98**, 13-18.
- Takahashi Y., Tada A., Kimura T. & Shimizu H. (2000) Formation of outer- and inner-sphere complexes of lanthanide elements at montmorillonite-water interface. *Chem. Lett.* 700-701.
- Tan X. L., Wang X. K., Geckeis H. & Rabung T. (2008) Sorption of Eu(III) on humic acid or fulvic acid bound to hydrous alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS, and batch techniques. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6532-6537.
- Terashima M., Fukushima M. & Tanaka S. (2004) Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids Surf., A* **247**, 77-83.
- Thomason J. W., Susetyo W. & Carreira L. A. (1996) Fluorescence studies of metal humic complexes with the use of lanthanide ion probe spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **50**, 401-408.
- Thurman E. (1985) Aquatic humic substances. In *Organic Geochemistry of Natural Waters*, p. 273-361. Springer.
- Thurman E. M., Wershaw R., Malcolm R. & Pinckney D. (1982) Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochem.* **4**, 27-35.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Tipping E. (1998) Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochem.* **4**, 3-47.

Tipping E. (2002) *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press. Cambridge, UK. pp. 434.

Tipping E., Rey-Castro C., Bryan S. E. & Hamilton-Taylor J. (2002) Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3211-3224.

Tipping E., Lofts S. & Sonke J. (2011) Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environ. Chem.* **8**, 225-235.

Tschapek M. & Wasowski C. (1976) The surface activity of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1343-1345.

Vekshin N. L. (1987) Screening hypochromism in chromophore stacks. *Optics Spectrosc.* **63**, 517-519.

Vekshin N. L. (1999) Screening hypochromism in molecular aggregates and biopolymers. *J. Biol. Phys.* **25**, 339-354.

Vercouter T. (2005) Complexes aqueux de lanthanides(III) et actinides(III) avec les ions carbonate et sulfate. Etude thermodynamique par spectrofluorimétrie laser résolue en temps et spectrométrie de masse à ionisation électrospray., Université d'Evry Val d'Essonne.

Vercouter T., Vitorge P., Amekraz B., Giffaut E., Hubert S. & Moulin C. (2005) Stabilities of the aqueous complexes $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ in the temperature range 10-70 °C. *Inorg. Chem.* **44**, 5833-5843.

von Wandruszka R., Ragle C. & Engebretson R. (1997) The role of selected cations in the formation of pseudomicelles in aqueous humic acid. *Talanta* **44**, 805-809.

Wagoner D. & Christman R. (1998) Molar masses and radii of humic substances measured by light scattering. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **26**, 191-195.

Wanner H. (1988) The NEA thermochemical data-base project. *Radiochim. Acta* **44-45**, 325-329.

Weber T., Allard T., Tipping E. & Benedetti M. F. (2006) Modeling iron binding to organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7488-7493.

Wershaw R., Burcar P., Sutula C. & Wiginton B. (1967) Sodium humate solution studied with small-angle X-ray scattering. *Science* **157**, 1429-1431.

Wershaw R. (1993) Model for humus in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 814-816.

Chapitre I : Introduction

Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des lanthanides trivalents

Wershaw R. L. (1999) Molecular aggregation of humic substances. *Soil Sci.* **164**, 803-813.

Wieder R. K. (1990) Metal cation binding to *sphagnum* peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. *Water, Air, Soil Pollut.* **53**, 391-400.

Wieser M. E. (2006) Atomic weight of the elements 2005 (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* **78**, 2051-2066.

Xu C., Zhang S., Sugiyama Y., Ohte N., Ho Y.-F., Fujitake N., Kaplan D. I., Yeager C. M., Schwehr K. & Santschi P. H. (2016) Role of natural organic matter on iodine and ^{239,240}Pu distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan. *J. Environ. Radioact.* **153**, 156-166.