



HAL
open science

Synthèse d'agrégats organo-minéraux : analogues des particules en suspension de rivières

Erwin A. Henry

► **To cite this version:**

Erwin A. Henry. Synthèse d'agrégats organo-minéraux : analogues des particules en suspension de rivières. Interfaces continentales, environnement. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT : 2021LORR0209 . tel-03633118

HAL Id: tel-03633118

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03633118>

Submitted on 6 Apr 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Synthèse d'agrégats organo-minéraux : analogues des particules en suspension de rivières

Pour l'obtention du titre de

Docteur en Géosciences

De la Faculté des Sciences de l'Université de Lorraine

Thèse

Présentée par

HENRY Erwin

Soutenue publiquement le 22 octobre 2021 devant la commission d'examen

MONTARGES-PELLETIER Emmanuelle	Directrice de thèse	LIEC – Université de Lorraine
DUVAL Jérôme F. L.	Co-directeur de thèse	LIEC – Université de Lorraine
LARTIGES Bruno	Rapporteur	GET – Université de Toulouse
QUANTIN Cécile	Rapporteuse	GEOPS – Paris Saclay
MICHOT Laurent	Examineur et président du jury	PHENIX – Paris Jussieu
VANTELON Delphine	Examinatrice	Synchrotron SOLEIL



Une thèse c'est comme un rhum arrangé, c'est à la fin de la bouteille qu'est la meilleure partie.

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier tout particulièrement M. Bruno Lartiges, et Mme Cécile Quantin ainsi que M. Laurent Michot et Mme Delphine Vantelon qui ont accepté d'évaluer mes travaux.

Merci à M. Fabien Thomas et Mme Laure Giamberini, directeurs successifs du LIEC, de m'avoir accueilli dans leurs locaux.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers ma directrice de thèse Mme Emmanuelle Montarges-Pelletier, pour son aide, son soutien et sa volonté à m'inculquer la rigueur et la réflexion scientifique nécessaires à un docteur. Un grand merci également à mon co-directeur de thèse, M. Jérôme Duval, qui a toujours su se rendre disponible, pour m'apporter son soutien et ses appréciations toujours bienvenues.

Merci à M. Stéphane Désobry, Jérôme Sterpenich et Mme Elmira Arab-Tehrany, directeurs successifs de l'école doctorale RP2E puis SIRENa, à Estelle Barranco, Aurore Binet et Christine Fivet pour leur aide dans les procédures administratives. Je remercie également Alex Lebreton, Marie Dincher, Jérémie Bel, Anne Vincente, David Gocel-Chalté, Anne Blanchart, Marie Vuillemin, Victor Allory, Ziming Wang, Maxime Vigier et Aurélie Adam pendant ces deux années en tant que représentant des doctorants de l'école doctorale.

Je tiens également à remercier Jaafar Ghanbaja et Sylvie Migot de l'Institut Jean Lamour à Nancy pour leur aide importante sur la Microscopie électronique à Transmission. Merci à Asfaw Zegeye qui m'a aidé avec l'Infrarouge à Transformée de Fourier. Je souhaite remercier Gauthier LANDROT pour son assistance dans l'utilisation de la ligne de faisceau SAMBA. Un grand merci à Yves Waldvogel, qui m'a aidé sur les manipulations de granulométrie et Céline Caillet pour celles de NanoZS. Et bien évidemment à mes chers compagnons d'aventure Romain Présent, Elise Vouriot et Nicolas Lesniew mais aussi à Renaud Gley, Laetitia Hackel, Christian Mustin, Isabelle Bihannic, Audrey Beaussart, Angéline Razafitianamaharavo, Elise Rotureau, Manuel Pelletier, Christophe Gauthier, Fabrice Fraysse, José Paulo Pinheiro, Catherine Pierson, Christine Aussenac et à tous les membres du LIEC et d'Otelo.

Je voudrais remercier Clotilde Johansson, Rémi Mazerolles, Gaëtan Spada, Quentin Grandemange, Fatima Meite, Héloïse Gendre et Marie Astrid Dutoit pour les différentes soirées faites ensemble.

A mes amis de faculté à Orsay : Mathieu, Julie, Sébastien, Christophe et Cassandra.

A ceux avec qui j'ai discuté puis que j'ai découvert lors d'une soirée mémorable à Beauvais à un moment où j'en avais énormément besoin : Florent Petitjean (Flo), Ghislain Nicolas (bébé), Shirley Bettayeb (Chacha), Mehdi Chaïb (Midou), Walid Bentayeb (Charles), Céline Chevrel (Cécé) et Christian Soares (Chris).

Aux parents d'Elise Vouriot qui m'ont donné une petite chatte du nom de Schrödinger qui a été un grand soutien.

Et pour finir à ma famille qui m'a soutenu jusqu'au bout et qui m'a aidé à ne pas lâcher dans les moments difficiles.

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières	5
Table des illustrations.....	8
Introduction	13
BIBLIOGRAPHIE.....	17
Chapitre I) Etude bibliographique	19
1.ROLE ET COMPOSITION DES MATIERES EN SUSPENSION	20
2.LES CONSTITUANTS MINERAUX DES MATIERES EN SUSPENSION	23
2.1 Minéraux argileux.....	23
2.2 Les oxyhydroxydes de fer	25
3.LA COMPOSANTE ORGANIQUE DES MATIERES EN SUSPENSION.....	27
4.PREPARATION D'ASSEMBLAGES ORGANO-MINERAUX COMME ANALOGUES DES PARTICULES NATURELLES	30
4.1 Assemblages et interactions argiles-polysaccharide	30
4.2 Assemblages fer-argiles/matière organique	31
4-3 Stratégie pour la préparation d'analogues des matières en suspension	35
5. BIBLIOGRAPHIE.....	38
Chapitre II) Matériels et méthodes	50
1. MATERIAUX ET PRODUITS CHIMIQUES PURS.....	52
1.1 Minéral argileux : l'illite du Puy en Velay	52
1.2 Produits chimiques utilisés pour la synthèse des agrégats.....	53
1.3. Synthèse des agrégats.....	54
1.3.1 Synthèse des suspensions mixtes illite-polysaccharide	54
1.3.2 Synthèse de l'agrégat d'oxyhydroxydes de fer et d'illite (IFeH _R).....	55
1.3.3 Synthèse des suspensions mixtes illite-FeH-Dextran (IFeH _R D _x)	57
1.3.4 Synthèse des suspensions mixtes illite-Dextran-FeH (ID _x FeH _R)	58

2. ANALYSES DES AGREGATS BINAIRES ET TERNAIRES.....	59
2.1 Turbidité.....	59
2.2 Mobilité électrophorétique et Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	60
2.3 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	66
2.4 Microscopie électronique à transmission (MET) et Microscopie électronique à transmission par balayage (STEM).....	69
2.5 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).....	71
3. BIBLIOGRAPHIE.....	75
4. ANNEXE : Spectres infrarouges à transformée de Fourier des agrégats d'illite-Dextran-FeH ID₁₀FeH_R. (A) Mode de transmission (Tr) et (B) Spectres en mode de réflexion diffuse (RD) : ID₁₀FeH_{0.1} (a), ID₁₀FeH_{0.2} (b) et ID₁₀FeH₁ (c).....	77
Chapitre III) Système Binaire : illite et polysaccharides.....	78
1. RAPPEL DES PROTOCOLES DE SYNTHESE.....	81
2.RESULTATS.....	82
2.1. Contrôle des conditions de synthèse, choix du temps d'agitation.....	82
2.2. Influence de la concentration en CaCl ₂ , cas du Dextran de faible poids moléculaire, D6k.....	85
2.3. Effet de la concentration en Ca ²⁺ , cas du Dextran de haut poids moléculaire, 200k.....	89
2.4. Effet de la concentration en calcium, cas de l'alginate de sodium.....	93
2.5. Variation de la concentration en Dextran.....	97
2.6. Investigation des interactions polymère-illite, FTIR.....	100
2.6.1. L'agrégat illite-Dextran :.....	100
2.6.2. L'agrégat illite-Alginate :.....	103
3. DISCUSSION.....	104
3.1. Effet des conditions de synthèse.....	104
3.2. Effet du Ca ²⁺	104
3.3. Effet du poids moléculaire du Dextran.....	105
3.4. Effet d'un polysaccharide chargé.....	106

3.5. Présence et distribution spatiale du Dextran dans les floccs	109
4. CONCLUSIONS	111
5. BIBLIOGRAPHIE	113
6. ANNEXES	116
Chapitre IV) Influence des (hydr)oxydes de fer sur la formation des assemblages ternaires	118
1. Système binaire d'illite et d'(hydr)oxyde de fer, IFeH_R	121
2. Bibliographie :	130
Conclusion générale & perspectives	180
1.CONCLUSIONS	181
1.1 Argile-polymère ID _x	182
1.2 Hydrolyse du fer en présence de minéraux argileux	182
1.3 Formation des systèmes ternaires d'illite-FeH-Dextran IFeH _R D _x	184
2.PERSPECTIVES	185
2.1 Argile-polymère	185
2.2 Hydrolyse du fer en présence de minéraux argileux	185
2.3 Autres Systèmes modèles	185
3. BIBLIOGRAPHIE	187

Table des illustrations

Introduction

Figure 1 : Schéma de la démarche de synthèses des systèmes binaire (1 et 2) et ternaire (3a et 3b)15

Chapitre I

Figure 1: Schéma d'un phyllosilicate avec des feuillets contenant 2 couches tétraédriques (T) et 1 couche octaédrique séparés par un espace interfoliaire qui contient dans le cas des phyllosilicates chargés des cations compensateurs, hydratés ou non, échangeables ou non24

Figure 2 : Principaux mécanismes conduisant à une stabilisation des MO dans les sols.....28

Figure 3 : Schéma du Dextran.....29

Figure 4 : Schéma de l'Alginate de Sodium30

Figure 5 : Mécanisme de formation du polycation Fe_{24} 33

Figure 6 : Schéma simplifié général des différentes synthèses effectuées : 1-suspensions mixtes illite-Polysaccharide, 2-l'oxyhydroxyde d'illite-Fe et 2 bis-suspensions mixtes illite-Dextran-FeH (3a) ou illite-FeH-Dextran (3b)36

Tableau 1: Exemple d'argile en fonction de la nature de l'empilement des feuillets, de leur couche octaédrique et de leur déficit de charge par maille (Mackenzie, 1975).....24

Tableau 2 : Résumé des conditions de synthèse32

Chapitre II

Figure 1 : Schéma simplifié général des différentes synthèses effectuées : 1-suspensions mixtes illite-polysaccharide, 2-l'oxyhydroxyde d'illite-Fe et 2 bis-suspensions mixtes illite-FeH-Dextran51

Figure 2 : Image de microscopie électronique à transmission (a), distribution en taille et de la mobilité électrophorétique (b), tableau réductif des valeurs (c), spectre FTIR en Transmission (d) et spectre EDXS (e) de l'illite taille 353

Figure 3 : Schéma simplifié général des suspensions mixtes illite-polysaccharide.....54

Figure 4 : Schéma de la synthèse et des analyses des suspensions mixtes.....55

Figure 5 : Schéma simplifié général de l'oxyhydroxyde d'illite-Fe55

Figure 6 : Exemple de courbe de titration. $R = 0,2$, $[Fe(NO_3)_3].9H_2O = 10^{-4}M$; $[KOH] = 10^{-3}M$; vitesse d'addition du nitrate de fer : $0,25 mL.min^{-1}$; vitesse d'addition de KOH : $0,1 mL.min^{-1}$; concentration de la suspension d'illite : $200 mg.L^{-1}$, volume initial de la suspension d'illite $100mL$. Valeur initiale du pH de la suspension d'illite : ~ 6 . * La ligne rouge indique la fin de l'addition de la solution de $[Fe(NO_3)_3].9H_2O$. $Me = Fe^{3+}$57

Figure 7 : Schéma simplifié général des suspensions mixtes illite-FeH-Dextran.....58

Figure 8 : Schéma simplifié général des suspensions mixtes illite-Dextran-FeH.....59

Figure 9 : Schéma de l'énergie totale d'interaction V_T entre deux particules d'après la théorie DLVO en fonction de la distance interparticulaire.....61

Figure 10: Schémas d'une stabilisation stérique et électrostatique des dispersions colloïdales à pH faible.....62

Figure 11: Représentation schématique de la distribution ionique et du potentiel zêta à la surface d'une particule. Modifié d'après (Elimelech et al., 1998).....63

Figure 12: Mesure de la mobilité électrophorétique d'une suspension d'illite. $pH = 5,7$ 64

Figure 13 : Schémas de la particule sphérique modèle, d'une particule d'illite et des agrégats formés éventuels.66

Figure 14 : Diagramme présentant les niveaux d'énergie de vibration d'une molécule.....67

Figure 15 : Modes de vibrations.....	68
Figure 16 : Schéma de l'IRTF en mode Transmission et en mode Réflexion Diffuse. Inspiré des schémas de T Armaroli, Bécue, and Gautier 2004; Cruz-Diaz et al. 2020; Milosevic and Berets 2002	68
Figure 17 : Schéma du principe de fonctionnement d'un Microscope électronique en Transmission	69
Figure 18 : Schéma du principe de fonctionnement d'un Microscope électronique en Transmission à balayage	70
Figure 19 : Spectre d'absorption enregistré avec trois gammes d'énergie différentes du photon incident	72
Figure 20 : Modèle de diffusion simple pris en compte en EXAFS (a) et quelques-uns des chemins possibles pris en compte dans le modèle de diffusion multiple pris en compte en XANES (b).....	72
Figure 21 : Etapes de la mise en forme du spectre EXAFS.....	73
Figure 22 : Photo de la mise en place d'une expérience XAS (gauche) et de la canne porte échantillon (droite)	74
Figure 23 : Schéma rayonnement-matière lors d'une expérience XAS.....	74

Chapitre III

Figure 1 : Protocole du système binaire illite polysaccharides (IP _x).....	81
Figure 2 : Photos pour T _r = 1h (gauche) et 24h (droite) après synthèse des suspensions d'illite avec ajout simultané de Dextran 6kg mol ⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μmol.L ⁻¹) et de CaCl ₂ (0,5 mM) en fonction du temps d'agitation (T _a).....	82
Figure 3 : Turbidité pour T _r = 1h et 24h des suspensions d'illite et des suspensions ID ₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg mol ⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μmol.L ⁻¹) et de CaCl ₂ (5 x 10 ⁻⁴ M) en fonction de T _a	83
Figure 4 : Distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ x 10 ⁻⁸) (courbe bleue) des suspensions d'illite avec ajout simultanée de Dextran 6kg mol ⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μmol.L ⁻¹) et de CaCl ₂ (5 x 10 ⁻⁴ M) en fonction du temps d'agitation (N = nombre d'analyses, courbe noire = illite seul)	84
Figure 5 : Turbidité pour T _r = 1h et 24h des suspensions d'illite (courbes noires) et des suspensions ID ₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg mol ⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μmol.L ⁻¹) (courbes marrons) en fonction de la concentration en CaCl ₂	86
Figure 6 : Distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ x 10 ⁻⁸) (courbe bleue) de suspensions d'illite seules (200 mg.L ⁻¹) (cadre noir) et des suspensions ID ₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg mol ⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μmol.L ⁻¹) (cadre marron) en fonction de la concentration en CaCl ₂ (N = nombre d'analyses, courbe noire = illite seul).....	88
Figure 7 : Turbidité pour T _r = 1h et 24h après synthèse, des suspensions d'illite (courbes noires) et des suspensions ID ₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg.mol ⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μmol.L ⁻¹) (courbes marrons) ou ID ₃ 200k avec ajout simultané de Dextran 200kg mol ⁻¹ (3 mg/L ou 1,5 x 10 ⁻² μmol.L ⁻¹) (courbes roses) en fonction de la concentration en CaCl ₂	90
Figure 8 : Distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ x 10 ⁻⁸) (courbe bleue) des suspensions d'illite (cadre noir) et des suspensions ID ₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg.mol ⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μmol.L ⁻¹) (cadre marron) ou ID ₃ 200k avec ajout simultané de Dextran 200kg.mol ⁻¹ (3 mg/L ou 1,5 x 10 ⁻² μmol.L ⁻¹) (cadre rose) en fonction de la concentration en CaCl ₂	92
Figure 9 : Turbidité pour T _r = 1h et 24h après synthèse, des suspensions d'illite (courbes noires) et des suspensions ID ₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg.mol ⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μmol.L ⁻¹) (courbes marrons) ou des suspensions IAS ₁₀ avec ajout simultané d'Alginate de Sodium (10 mg/L ou 51 μmol.L ⁻¹) (courbes violettes) en fonction de la concentration en CaCl ₂	94
Figure 10: Distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ x 10 ⁻⁸) (courbe bleue) des suspensions d'illite (cadre noire) et des suspensions ID ₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg.mol ⁻¹ (10 mg/L ou	

1,67 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) (cadre marron) ou des suspensions IAS ₁₀ avec ajout simultané d'Alginate de Sodium (10 mg/L ou 51 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) (cadre violet) en fonction de la concentration en CaCl ₂ (N = nombre d'analyses).....	96
Figure 11 : Turbidité pour T _r = 1h et 24h après synthèse) de particules d'illite (200 mg.L ⁻¹) avec ajout simultané de CaCl ₂ (5 x 10 ⁻⁴ M) et d'une concentration en Dextran 6kg.mol ⁻¹ (5, 10, 20, 100 mg.L ⁻¹ ou 0,84, 1,67, 3,34, 16,67 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ pour ID ₅ , ID ₁₀ , ID ₂₀ , ID ₁₀₀ respectivement).....	98
Figure 12 : Distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ x 10 ⁻⁸) (courbe bleue) de particules d'illite (200 mg.L ⁻¹) avec ajout simultané de CaCl ₂ (5 x 10 ⁻⁴ M) et d'une concentration en Dextran 6kg.mol ⁻¹ (5, 10, 20, 100 mg.L ⁻¹ ou 0,84, 1,67, 3,34, 16,67 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ pour ID ₅ , ID ₁₀ , ID ₂₀ , ID ₁₀₀ respectivement) (N = nombre d'analyses).....	99
Figure 13 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier des agrégats d'illite-Dextran ID _x . Mode de réflectance diffuse (DR) et transmission (Tr): illite (a), Dextran (b) ID ₅ (c), ID ₁₀ (d), ID ₂₀ (e) et ID ₁₀₀ (f). Les spectres ont été corrigés par la ligne de base de l'appareil mais ne sont pas normalisés. Un ajustement des signaux a été effectué pour une meilleure visualisation et interprétation qualitative.....	101
Figure 14: Spectres infrarouges à transformée de Fourier des agrégats d'illite-Alginate de Sodium IAS ₁₀ . Mode de transmission (Tr): illite (a), Alginate de Sodium (b) et IAS ₁₀ (c). Les spectres ont été corrigés par la ligne de base de l'appareil mais ne sont pas normalisés. Un ajustement des signaux a été effectué pour une meilleure visualisation et interprétation qualitative.....	104
Figure 15 : Turbidité pour T _r = 1h et 24h après synthèse (A) et distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ x 10 ⁻⁸) (courbe bleue) (B), de la suspension d'illite (200 mg/L) (noir) et des suspensions avec ajout simultané de Dextran 6kg.mol ⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) (marron) ou de Dextran 200 kg/mol (3 mg/L ou 15 nmol.L ⁻¹) (rose) en présence de CaCl ₂ (10 ⁻⁴ M) (N = nombre d'analyses).....	106
Figure 16 : Turbidité pour T _r = 1h et 24h après synthèse (A) et distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ x 10 ⁻⁸) (courbe bleue) (A), de la suspension d'illite (200 mg/L) (noir) et des suspensions avec ajout simultané de Dextran 6kg.mol ⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) (marron) ou d'Alginate de Sodium (10 mg/L ou 51 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) (violet) en présence de CaCl ₂ (10 ⁻³ M) (N = nombre d'analyses).....	108
Figure 17 : Schéma de l'organisation possible du Dextran 6kg/mol et de l'alginate à la surface des plaquettes de particule d'illite. L'alginate étant chargé, peut « consommer une partie des Ca ²⁺ en solution et se complexer avec les complexes de sphères externes Ca ²⁺ présent sur les sites cationiques échangeables	109
Figure 18 : Schéma de l'organisation possible des agrégats de particules d'illite en présence de Dextran : le Dextran est essentiellement en surface (A) ou entre les plaquettes de particules d'illite (B).	110
Tableau 1 :Propriétés physico-chimiques de la Montmorillonite et de l'illite	80
Tableau 2 : Modalités de synthèse en fonction de 4 temps de d'agitation, de 4 concentrations en CaCl ₂ , de 4 concentrations en polysaccharide, de 2 polysaccharides et de 2 poids moléculaire en Dextran. Les codes couleurs seront réutilisés par la suite pour la présentation des résultats. T _a : temps d'agitation, C _{PS} : concentration en polysaccharide et C _{Ca} : concentration en CaCl ₂	81
Tableau 3 : Intensité des bandes OH de l'illite (3698 et 3620 cm ⁻¹) et de la bande CH ₂ du Dextran (2930cm ⁻¹) en fonction de la concentration x en Dextran. Les rapports de l'intensité des bandes de l'illite sur la bande du Dextran diminuent avec x.	102
Tableau 4: Réduplicatif des caractéristiques, des valeurs de tailles et de mobilité électrophorétique des suspensions ..	116
Tableau 5: Valeurs des poids moléculaires (PM) et des pourcentages atomiques (%) des minéraux présents dans l'illite taille 3 avec leur nombre de molécules dans 100g calciné (N), leur nombre d'oxygènes dans 100 g calciné (N Ox), leur nombre d'oxygènes par maille (N ox _{maille}) et leur nombre de cations (N cation)	117

Chapitre IV

Partie 1

Figure 1 : Présentation schématique de la voie de synthèse des agrégats binaires et ternaires 119

Figure 2: Rappel du schéma (A) du Dextran, de la mobilité électrophorétique μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (histogramme vert) du Dextran (B), concentration de Dextran 10 mg L^{-1} , concentration de CaCl_2 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ et des spectres infrarouges à transformée de Fourier du Dextran, spectres en Transmission (Tr) et en Réflexion Diffuse (DR) (C). Les spectres ont été corrigés par la ligne de base de l'appareil. Un ajustement de l'intensité du signal a été effectué pour leur meilleure visualisation et interprétation qualitative..... 121

Figure 3: Courbes de titration pour différents rapports initiaux Fe/illite $R = 0,2, 0,6$ ou 2 (A) et pour une autre concentration initiale de KOH et une autre vitesse initiale d'addition du KOH (B). Les courbes sont tracées en fonction de la quantité de OH^- consommé par Me (Fe). $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{KOH}] = 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{IFeH}_{0,2}$, $\text{IFeH}_{0,6}$ et IFeH_2) et $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($\text{IFeH}_{0,2,c}$); vitesse d'addition du nitrate de fer : $0,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; vitesse d'addition de KOH : $0,1$ ($\text{IFeH}_{0,2}$, $\text{IFeH}_{0,6}$ et IFeH_2) et $0,05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\text{IFeH}_{0,2,r}$); concentration de la suspension d'illite : $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, volume initial de la suspension d'illite 100 mL . valeur initiale du pH de la suspension d'illite : $\sim 5,7$. *La ligne rouge indique la fin de l'addition de la solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 123

Figure 4 : Données TEM, HRTEM et STEM sur des composites d'(hydr)oxydes d'illite et de fer, IFeH_R , R étant le rapport Fe/illite (60k pour Illite, 30k et $1,2\text{M}$ pour $\text{IFeH}_{0,2}$ et $\text{IFeH}_{0,6}$ et 30k et 600k pour IFeH_2) et analyse élémentaire basée sur la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS) exprimée en pourcentage (O : Oxygène, Mg : Magnésium, Al : Aluminium, Si : Silicium, K : Potassium, Fe : Fer) et rapport Fe/Si de $\text{IFeH}_{0,2}$ et $\text{IFeH}_{0,6}$ (neuf analyses chacune)..... 125

Figure 5: Agrégats argile-fer IFeH_R obtenus après titrage. Distribution de taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (courbe bleue) des particules d'illite pour deux concentrations initiales de KOH et deux vitesses initiales d'addition du KOH. $R = 1$. (N : nombre de répliqua). $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{KOH}] = 10^{-3} \text{ M}$ et $5 \times 10^{-4} \text{ M}$; vitesse d'addition du nitrate de fer : $0,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; vitesse d'addition de KOH : $0,1$ et $0,05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; concentration de la suspension d'illite : 200 mg L^{-1} , volume initial de la suspension d'illite 100 mL 126

Figure 6 : Schéma de la formation de nanoFeH sur les plaquettes d'illite en fonction du rapport R . Les oligomères de fer sont formés en solution lors de l'hydrolyse alcaline, et ils sont adsorbés sur la surface de l'argile; la nucléation de nanoFeH se produit en solution ou sur les surfaces de l'illite. Avec l'augmentation du rapport Fer/illite R , les particules de nanoFeH augmentent en taille. Pour IFeH_2 , les précurseurs et/ou nanoFeH peuvent être adsorbés sur la surface latérale des plaquettes d'illite. 128

Partie 2

Figure 1 : Iron-illite aggregates IFeHR . Size distribution (nm) (left graphs) and electrophoretic mobility μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (right graphs) of illite particles for different initial Fe/illite ratios $R = 0.2, 0.6$ and 2 . (N: number of replicates). Conditions of synthesis: $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{KOH}] = 10^{-3} \text{ M}$; addition rate of iron nitrate: $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; addition rate of KOH: $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; initial concentration of illite suspension: 200 mg L^{-1} , initial volume of illite suspension 100 mL . The pH of all suspensions analysed after dialysis is 5.7 . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)..... 141

Figure 2 : XANES spectra at Fe-K edge and EXAFS oscillations from illite (a), $\text{IFeH}_{0,2}$ (b), $\text{IFeH}_{0,6}$ (c) IFeH_2 (d) and FeH (e). The latter sample was synthesized in the same conditions as the others but without illite particles. 142

Figure 3 : High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) images of illite, illite-Fe (hydr)oxide with the ratio iron/illite = $0.2, 0.6$ or 2 ($\text{IFeH}_{0,2}$, $\text{IFeH}_{0,6}$ and IFeH_2 respectively) at two magnifications (100k and 200k for illite, 100k and 250k for $\text{IFeH}_{0,2}$, $\text{IFeH}_{0,6}$ and IFeH_2). id: ill-defined edges; nanoFeH: nano iron (hydr)oxide For $\text{IFeH}_{0,6}$, the black square indicates the region corresponding to the second picture on the right, obtained at 250k 144

Figure 4 : Bright Field (BF) and High-Angle Annular Dark-Field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM) images of illite-Fe (hydr)oxide with the ratio iron/illite = 0.2, 0.6 or 2 (IFeH _{0.2} , IFeH _{0.6} and IFeH ₂ respectively). (IFeH _{0.2} : 2M and 800k magnification; IFeH _{0.6} and IFeH ₂ : 1.2M and 600k magnification).	145
Figure 5 : Illite-dextran aggregates ID _x . Size distribution (nm) (red histogram) and electrophoretic mobility μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (blue histogram) of illite particles for two different initial concentrations of dextran ($x = 10$ and 100 mg L^{-1} or 1.67 and $16.67 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively). (N: number of replicates). Initial concentration of illite suspension: 200 mg L^{-1} , initial volume of illite suspension 50 mL . Initial concentration of $\text{CaCl}_2 = 5.10^{-4} \text{ M}$. The pH of all suspensions analysed after dialysis is 5.7 . The green curve represents the electrophoretic mobility of dextran. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).....	149
Figure 6: Fourier-transform infrared spectra of illite-dextran aggregates ID _x . (above) Transmission mode (Tr) and (below) Diffuse Reflectance mode (DR) spectra: illite (a), dextran (b), illite-dextran aggregates ID ₁₀ (c) and ID ₁₀₀ (d). Spectra have been corrected by the baseline of the device. An adjustment of the signal intensity has been made for their better visualization and qualitative interpretation.	150
Figure 7: Illite-Fe (hydr)oxide-dextran aggregates. Size distribution (nm) (red histogram) and electrophoretic mobility μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (blue histogram) of illite particles for initial Fe/illite ratios $R = 0.6$ and two different initial concentrations of dextran (1.67 and $16.67 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) (N: number of replicates). $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{KOH}] = 10^{-3} \text{ M}$; addition rate of iron nitrate: 0.25 mL min^{-1} ; addition rate of KOH: 0.1 mL min^{-1} ; initial concentration of illite suspension: 200 mg L^{-1} , initial volume of illite suspension 100 mL . Initial concentration of $\text{CaCl}_2 = 5.10^{-4} \text{ M}$. The pH of all suspensions analysed after dialysis is 5.7 . The green line represents the electrophoretic mobility of dextran. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)	153
Figure 8 : Fourier-Transform Infrared spectra of ternary illite-Fe (hydr)oxide dextran aggregates IFeH _R D ₁₀ – Transmission (top graph) and Diffuse Reflectance (bottom graph) spectra of ID ₁₀ (a), IFeH _{0.6} D ₁₀ (b), IFeH ₂ D ₁₀ (c). Spectra have been corrected by the baseline of the device but are not normalized. An adjustment of the spectrum intensity was performed for a better visualization and qualitative interpretation.....	155
Figure 9 : Scheme of the binary illite-dextran (ID ₁₀) and ternary illite-Fe (hydr)oxide-dextran (IFeH _{0.6} D ₁₀ and IFeH _{0.6} D ₁₀₀) aggregates. The illite-dextran samples ID ₁₀ can be represented as large aggregates with a core mainly constituted of clay minerals, flocculated by the addition of calcium ions. The large size of this aggregate can be an interpretation key of FTIR data obtained in transmission, suggesting a relatively low content of polymer associated to these aggregates. The second and third schemes presents IFeH _{0.6} D ₁₀ and IFeH _{0.6} D ₁₀₀ samples. Those samples are represented as smaller aggregates. The presence of nanoFeH on illite surface limited the adsorption of Ca^{2+} on exchangeable cationic sites of clay particles and finally stabilized small size flocs. The presence of the nanoFeH also promoted the adsorption of dextran. The higher concentration of dextran lead to a second population of smaller aggregates.	159
Conclusion	
Figure 1 : Schéma simplifié général des différentes synthèses effectuées :	181
Figure 2: Image MET d'un échantillon résultant de la titration d'une solution de fer en présence d'une suspension d'illite. Formation de nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer à la surface des plaquettes d'illite (Le Meur, 2016).	183
Figure 3 : Micro-image MET de Sulfures de Zn mis en évidence dans les sédiments de l'Orne (Kanbar, 2017)	186
Figure 4 : Image STEM HAADF de nano-sulfures de Zn mis en évidence sur les plaquettes de Fe-illite.....	186

Introduction

Les matières en suspension (MES) participent au transfert de matière des continents vers les océans. Les MES sont quantitativement issues de plusieurs sources : de l'érosion des surfaces continentales, de la remobilisation des sédiments, de l'activité biologique aquatique, et de l'activité anthropique introduisant directement des particules dans le milieu aquatique. Leur composition, leur distribution en taille et leur nature va dépendre de l'ensemble des processus qui contrôlent l'érosion, l'activité biologique ainsi que l'ensemble des activités humaines au sein d'un bassin versant. Les MES sont constituées de colloïdes (d'une dimension inférieure à 1 μm) et de particules (taille > 1 μm), et sont couramment décrites comme des agrégats hétérogènes de phases organiques minérales et microbiologiques (Stumm and Morgan, 1996).

Ainsi, de nombreux travaux ont montré l'importance de la réactivité de surface des phases minérales ou organiques communément rencontrées dans les systèmes naturels, et certaines études ont poussé les investigations vers des systèmes binaires pour s'approcher davantage de la complexité des systèmes naturels (Celis, Cornejo, and Hermosin 1998; Green-Pedersen and Pind 2000; Kloster and Avena 2015; Nachtegaal and Sparks 2004; Tombácz et al. 2004). Cependant il y a encore trop peu d'études sur des systèmes complexes, voire naturels (Guénet et al. 2016) ou évaluant l'impact de perturbations bio-physico-chimiques sur les propriétés de surface (Cismasu, Williams, and Nico 2016; Martínez and McBride 1999). Ces perturbations sont susceptibles d'introduire des contaminants dans les matières en suspension (sorption) ou de modifier leur devenir (dissolution).

L'objectif de ces travaux de thèse est d'élaborer des systèmes modèles mimant les matières en suspension pour mieux comprendre la réactivité de ces particules naturelles.

Une question se pose donc sur le choix des constituants pour modéliser ces systèmes modèles. Les travaux sur les matières en suspension de la Moselle (thèse de Mathieu Le-Meur 2016) permettent de sélectionner des constituants typiques des matières en suspension naturelles transportées par les eaux de surface sur le bassin de la Moselle et par l'Orne. En effet, les travaux de thèse de Mathieu Le Meur sur le bassin versant de la Moselle, ainsi que les travaux menés sur l'Orne, un affluent de la Moselle, montrent que les matières en suspension sont principalement constituées de minéraux argileux, de type illite et interstratifiés illite/smectite. Des observations en microscopie électronique ont révélé que ces minéraux argileux comportent en surface des nano-hydroxydes de Fer, résultant certainement de la précipitation d'oxyhydroxydes sur la surface des minéraux

argileux. La matière organique particulière, étudiée uniquement dans le cas des matières en suspension de la Moselle (Barrón et al. 2018; Le Meur et al. 2017) est relativement complexe et il apparaît difficile de la reproduire par un seul constituant. Pour leur caractère structurant et parce qu'ils miment les exopolymères bactériens, les polymères sélectionnés sont des polysaccharides.

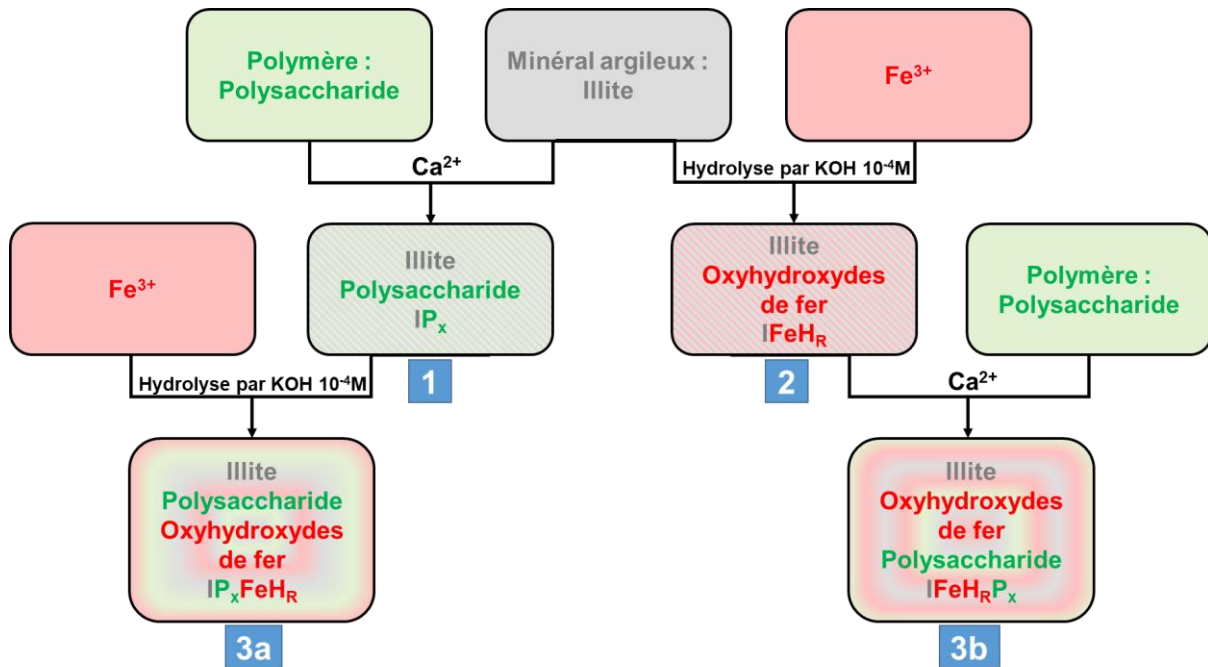


Figure 1 : Schéma de la démarche de synthèses des systèmes binaire (1 et 2) et ternaire (3a et 3b)

Il existe cependant plusieurs choix pour l'addition des différents constituants pour former les agrégats ternaires mais également pour les agrégats binaires (Figure 1).

Afin de reproduire la précipitation d'oxyhydroxydes de fer sur les particules d'illites, une solution de $Fe(NO_3)_3$ faiblement concentré ($10^{-4}M$) pour éviter l'altération des particules d'illites (contrairement à ce qui existe dans la littérature où de la montmorillonite est choisie comme minéral argileux (Borgnino, Avena, and De Pauli 2009; Green-Pedersen and Pind 2000; Yuan et al. 2008)), sera ajoutée dans une suspension d'illite et hydrolysée par une solution de KOH . La concentration (5×10^{-4} ou $10^{-3}M$) et la vitesse d'addition (0.05 ou 0.1 mL/min) en KOH , la méthode de titration (pousse seringue ou titration automatique) ainsi que le rapport $Fe/illite$ (0,2, 0.6 ou 2) ajouté lors de cette synthèse seront étudiés. L'association entre l'illite et des polymères étant pauvre dans la littérature, il a été nécessaire dans un premier temps de préparer une série supplémentaire d'échantillons binaires illite-polysaccharides pour ensuite mieux mettre en évidence l'influence des particules de fer sur les interactions entre le polymère (Dextran ou Alginate de sodium) et les particules d'illite.

Dans le cas de la formation des agrégats ternaires, il n'y avait pas de protocole établi au début de la thèse. Le travail a d'abord consisté à tester plusieurs conditions de préparation ou de synthèse, vérifier la reproductibilité et à comprendre l'influence de chaque paramètre de synthèse. Le protocole de formation a donc consisté à : soit ajouter simultanément une solution de CaCl_2 et une suspension de polysaccharide à une suspension d'illite (1) puis d'y faire en présence de ce mélange, l'hydrolyse d'une solution de fer (3a) ; soit faire l'hydrolyse contrôlée d'une solution de fer en présence d'une suspension d'illite (2) puis d'y ajouter simultanément la solution de CaCl_2 et la suspension de polysaccharide (3b).

Le mémoire s'articule autour de 4 parties. Une première partie (chapitre I) est un rappel des différentes connaissances établies sur les matières en suspension, notamment leur composition et leurs origines. Une synthèse sur les matériaux présents dans les MES en tant que sujet de recherche y est également développée.

Une seconde partie (chapitre II) présente les stratégies de formation des agrégats binaires et ternaires retenues ainsi que le choix des techniques analytiques pour répondre aux objectifs. Ces stratégies reposent sur le choix fait à partir de plusieurs tests effectués lors de ces travaux.

Une troisième partie (chapitre III) traite les résultats obtenus sur la formation des agrégats binaires à base d'illite et polysaccharides. Ce chapitre détaille la formation des agrégats illite-polysaccharide en fonction de plusieurs paramètres tels que le temps d'agitation du mélange, la concentration en sel bivalent CaCl_2 , la concentration et le poids moléculaire du polysaccharide et le polysaccharide ajouté.

Le chapitre IV est présenté sous forme d'article scientifique en révision pour Applied Clay Science. Cette quatrième partie (chapitre IV) traite les résultats obtenus sur la formation des agrégats ternaires. Ce chapitre présente dans un premier temps la formation des agrégats binaire Fe-illite en fonction de plusieurs paramètres tels que la vitesse d'addition ou la concentration de KOH ajouté et la quantité de fer ajouté dans la suspension d'illite. Un rappel de certains résultats du chapitre III est également fait. Dans un second temps, la formation des agrégats ternaires est comparée à celle des agrégats binaires illite-polysaccharide.

Une conclusion générale est également apportée au terme de ce mémoire, permettant de proposer quelques perspectives à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- Barrón, Magali De la Cruz, Christophe Merlin, Hélène Guilloteau, Emmanuelle Montargès-Pelletier, and Xavier Bellanger. 2018. "Suspended Materials in River Waters Differentially Enrich Class 1 Integron- and IncP-1 Plasmid-Carrying Bacteria in Sediments." *Frontiers in Microbiology* 9(JUL):1–10.
- Borgnino, L., M. J. Avena, and C. P. De Pauli. 2009. "Synthesis and Characterization of Fe(III)-Montmorillonites for Phosphate Adsorption." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 341(1–3):46–52.
- Celis, R., J; Cornejo, and MC Hermosin. 1998. "Textural Properties of Synthetic Clay-Ferrihydrite Associations." *Clay Min.* 33(3):395–407.
- Cismasu, A. Cristina, Kenneth H. Williams, and Peter S. Nico. 2016. "Iron and Carbon Dynamics during Aging and Reductive Transformation of Biogenic Ferrihydrite." *Environmental Science and Technology* 50(1):25–35.
- Green-Pedersen, Henrik and Niels Pind. 2000. "Preparation, Characterization, and Sorption Properties for Ni(II) of Iron Oxyhydroxide-Montmorillonite." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 168(2):133–45.
- Guénet, Hélène, Mélanie Davranche, Delphine Vantelon, Mathieu Pédrot, Maya Al-Sid-Cheikh, Aline Dia, and Jacques Jestin. 2016. "Evidence of Organic Matter Control on As Oxidation by Iron Oxides in Riparian Wetlands." *Chemical Geology* 439:161–72.
- Kloster, Nanci and Marcelo Avena. 2015. "Interaction of Humic Acids with Soil Minerals: Adsorption and Surface Aggregation Induced by Ca²⁺." *Environmental Chemistry* 12(6):731–38.
- Martínez, Carmen Enid and Murray B. McBride. 1999. "Dissolved and Labile Concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in Aged Ferrihydrite - Organic Matter Systems." *Environmental Science and Technology* 33(5):745–50.
- Le Meur, Mathieu. 2016. "Matières En Suspension de La Moselle (Lorraine, France) : Caractérisation Minérale et Organique et Réactivité Vis à Visdes Contaminants Métalliques." Université de Lorraine.
- Le Meur, Mathieu, Laurence Mansuy-Huault, Catherine Lorgeoux, Allan Bauer, Renaud Gley, Delphine Vantelon, and Emmanuelle Montargès-Pelletier. 2017. "Spatial and

Temporal Variations of Particulate Organic Matter from Moselle River and Tributaries: A Multimolecular Investigation.” *Organic Geochemistry* 110:45–56.

Nachtegaal, Maarten and Donald L. Sparks. 2004. “Effect of Iron Oxide Coatings on Zinc Sorption Mechanisms at the Clay-Mineral/Water Interface.” *Journal of Colloid and Interface Science* 276(1):13–23.

Tombácz, Etelka, Zsuzsanna Libor, Erzsébet Illés, Andrea Majzik, and Erwin Klumpp. 2004. “The Role of Reactive Surface Sites and Complexation by Humic Acids in the Interaction of Clay Mineral and Iron Oxide Particles.” *Organic Geochemistry* 35(3):257–67.

Yuan, Peng, Faïza Annabi-Bergaya, Qi Tao, Mingde Fan, Zongwen Liu, Jianxi Zhu, Hongping He, and Tianhu Chen. 2008. “A Combined Study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the Structure of Delaminated Fe-Intercalated/Pillared Clay.” *Journal of Colloid and Interface Science* 324:142–49.

Chapitre I) Etude bibliographique

1.ROLE ET COMPOSITION DES MATIERES EN SUSPENSION

Les particules que l'on retrouve communément dans les systèmes naturels, les sols et les cours d'eau, jouent un rôle clé dans le cycle des éléments et dans le devenir de la pollution (organique, métallique et/ou biologique) par des phénomènes d'adsorption et de désorption (Warren and Zimmermann, 1994; Buffle et al., 1998; Mavrocordatos et al., 2007). En effet, il est montré que dans les cours d'eau, les matières en suspension (MES) contribuent au transport des contaminants aussi bien inorganiques qu'organiques dans l'environnement (Bibby and Webster-Brown, 2006; Montarges-Pelletier et al., 2007; Le Pape et al., 2014).

La forte réactivité de ces particules naturelles (minérales argileuses) pour les contaminants comme les métaux traces a été mise en évidence par des observations et analyses sur des échantillons naturels. Des expériences d'adsorption de métaux sur des matrices environnementales telles que des sols, des sédiments ou des MES, ont permis de confirmer la capacité d'adsorption de ces particules environnementales, de modéliser l'adsorption et de proposer des mécanismes réactionnels (Young and Harvey, 1992; Wang et al., 1997; Bibby and Webster-Brown, 2006; Covelo et al., 2007; Bengtsson and Picado, 2008; Buyang et al., 2019). Ces études ont permis de mettre en évidence quelques paramètres (taille, morphologie, composition et irrégularités structurales des constituants submicrométriques de la matière) ayant un impact sur l'affinité des métaux pour les surfaces naturelles.

Les particules, produites par une série de processus tels que l'altération et l'érosion (impliquant des mécanismes physiques, chimiques et biochimiques), présentent un caractère multiphasique, avec des composants organiques, minéraux et biologiques. Plusieurs facteurs tels que la température et le pH de l'eau, la conductivité électrique, les ions majeurs, les concentrations en carbone organique dissous et particulaire, la concentration de matières en suspension, ainsi que les organismes microbiens associés et leurs exsudats, modifient la composition et l'organisation des agrégats, et par conséquent modifient leurs propriétés de surface (Droppo and Ongley, 1994), leur capacité à piéger des contaminants, ou encore la nature de la liaison particule-contaminant.

Afin de mieux appréhender et hiérarchiser le rôle de chaque constituant minéral ou organique des particules environnementales, de nombreux travaux ont été consacrés à

l'étude des propriétés physico-chimiques des différents constituants. Parmi les constituants les plus couramment identifiés dans les matières en suspension, les minéraux argileux, les oxyhydroxydes de fer ou les substances humiques, ont été étudiés de manière approfondie (Rey-Castro et al., 2009; Tertre et al., 2009; Churakov and Dähn, 2012). Ces études ont permis de développer des modèles prédictifs de l'adsorption d'éléments métalliques, appliqués dans différents contextes, allant du transport particulaire dans les eaux de surface à la réactivité de barrières ouvragées pour le stockage de déchets radioactifs. Cependant, bien que ces données et modèles soient nécessaires pour comprendre et prédire le devenir des contaminants, il reste un grand manque de connaissance sur la réactivité d'assemblages multiphasiques. Il y a finalement peu de comparaison entre la réactivité des composants individualisés et les assemblages de minéraux argileux, oxyhydroxydes métalliques et/ou substances humiques. Également, il y a peu d'étude sur la formation d'assemblages comportant plus de deux constituants, bien que les particules environnementales soient définitivement multiphasiques, avec dans leur composition différentes phases minérales et organiques.

L'objectif de ces travaux est donc d'obtenir des informations sur la formation et la réactivité d'assemblages multiphasiques en associant plusieurs constituants (deux puis en nombre croissant) bien définis dont la structure et la composition sont entièrement étudiées de l'échelle moléculaire à l'échelle colloïdale.

La constitution de cet agrégat mixte, s'établit sur la base de nos connaissances des rivières sidérurgiques, et les constituants sélectionnés sont un minéral argileux, un oxyhydroxyde de fer et une composante organique (Le Meur et al., 2016; Le Meur et al., 2017). L'objectif principal est de construire des agrégats modèles représentatifs des MES issus des rivières sidérurgiques lorraines et luxembourgeoises pour comprendre les mécanismes d'interaction entre les différentes composantes minérales et organiques. Ces travaux permettront notamment d'améliorer les modèles analogues des MES pour mieux comprendre leur réactivité vis-à-vis du milieu et leur capacité à transporter les contaminants, et par conséquent de proposer le mode de gestion le plus adapté pour de futures études (curage, maintien en place, remédiation, valorisation).

Les minéraux argileux sont abondants dans les MES. Les minéraux argileux sont des aluminosilicates hydratés de la famille des phyllosilicates et sont formés de particules de petite taille provenant de l'altération (physique ou chimique par action de l'eau) de roches argileuses. Ils déterminent certaines propriétés dans les sols (pièges à hydrocarbures et

rétenion de polluants) du fait de leur forte réactivité. L'illite est l'un des phyllosilicates le plus fréquemment retrouvé dans les MES rencontrées dans les rivières de zones tempérées. La sélection de l'illite est également motivée par sa prédominance dans les MES collectées dans la Moselle et ses affluents (Le Meur et al., 2016). Des études concernant la minéralogie des MES menées sur le bassin versant de la Moselle ont été en effet réalisées afin de comparer la composition des sédiments naturels aux sédiments présents dans les rivières sidérurgiques (Orne, Fensch). Ces études ont montré que les MES étaient essentiellement constituées d'illite le long de la Moselle hormis celles ne provenant pas des rivières fortement impactées par les anciennes activités sidérurgiques et l'urbanisation associée (Le Meur, 2016; Le Meur et al., 2017). Dans le cas des rivières des zones équatoriales, par exemple celles du sud Cameroun (Olivier-Lauquet et al., 2000), les minéraux fréquemment rencontrés sont la kaolinite, les oxy-hydroxydes de fer et le quartz. Muller JP et al, (1995) ont montré par diffraction des rayons X que les MES du bassin versant du Congo étaient composées à 60 % de kaolinite associées à des oxy-hydroxydes de fer, d'illite (15 %), de smectite, de 20 % de phases amorphes et environ 5% de minéraux primaires plagioclase et de quartz. Les MES présent dans les cours d'eau aux Philippines se sont révélées constituées à 86 % de smectites avec une contribution mineure de kaolinite (9%)(Liu et al., 2009). Tandis que les rivières du sud de Taiwan présentent exclusivement de l'illite et de la chlorite (Liu et al., 2008). Bien que l'illite ne soit pas présente dans les matières en suspension de chaque rivières du monde, elle prédomine dans les zones tempérées.

La composition de la MO dans les des cours d'eau peut varier suivant le climat et le relief et apparait complexe. En effet, les rivières arctiques sont caractérisées par une libération importante de lignine et de p-hydroxy benzènes (Amon et al., 2012). Tandis que dans le cas des rivières des zones équatoriales, par exemple le bassin versant brésilien (Rio das Mortes), les résultats ont montré que deux acides gras prédominaient dans la matière organique des MES (Boëchat et al., 2014). Les analyses moléculaires, réalisées sur la matière organique particulaire présente dans les MES du bassin versant de la Moselle, ont montré que les sucres constituaient une part prépondérante des composants organiques détectés. Pour imiter le constituant organique observé, un polymère de la forme polysaccharidique a été choisi pour nos agrégats modèles.

L'oxyhydroxyde choisi est la ferrihydrite (nano-oxyhydroxyde de Fe(III) hydraté) du fait de sa présence dans la plupart des enveloppes superficielles de l'écorce terrestre (eaux, sols,

sédiments) (Colombo and Torrent, 1991; Goldberg et al., 1991; Cismasu et al., 2011; Krause et al., 2020). En effet, la minéralogie des MES ont montré que les minéraux argileux présentaient des revêtements d'oxyhydroxyde de fer (Le Meur, 2016; Le Meur et al., 2017). Du fait de son abondance, de sa surface spécifique élevée, de la présence de sites de surface réactifs (point isoélectrique atteint pour des pH légèrement basique) ainsi que de sa capacité à adsorber des composés organiques et inorganiques, la ferrihydrite est l'un élément majeur dans les cycles biogéochimiques (Cismasu et al., 2012).

2.LES CONSTITUANTS MINERAUX DES MATIERES EN SUSPENSION

Les minéraux argileux de manière générale, sont ubiquistes à la surface de la Terre, dans les sols et les sédiments et sont prédominants dans la composition de la fraction minérale des MES en milieu continental tempéré. Dans le cas de zones tempérées, les minéraux argileux seront principalement des phyllosilicates et plus particulièrement de l'illite ce qui explique le choix de ce constituant pour ces travaux. En effet, les profils de diffraction des rayons X ainsi que des images de microscopie électronique à transmission de tous les échantillons de MES prélevés dans la Moselle ont indiqué des agrégats multiphasique contenant des minéraux (entre 18 et 40% des minéraux est constitué de quartz, de silice amorphe, d'oxyhydroxyde de fer, de phosphate de calcium, de chlorite, et de calcite) et des minéraux argileux (entre 60 et 82% de la distribution minérale est constitué de smectite (argiles gonflantes), de kaolinite et d'illite)(Le Meur, 2016).

2.1 Minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates en feuillets ou phyllosilicates. Les feuillets sont formés d'un empilement d'une à deux couches de tétraèdres et d'une à deux couches d'octaèdres, (Figure 1). Les couches tétraédriques (T) sont principalement occupées par du silicium et les couches octaédriques sont occupées par des cations divalents (feuillelet tri-octaédrique) ou trivalents (feuillelet di-octaédrique). Les sommets des tétraèdres et des octaèdres sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles. Les cations de silicium et d'aluminium peuvent être substitués par des cations de nature et charge différentes mais de rayon ionique proche (Al^{3+} et Fe^{3+} pour Si^{4+} et Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Ni^{2+} , ou Zn^{2+} , ou Li^+ pour Al^{3+}). Ces substitutions créent des déficits de charge généralement compensés par des cations, localisés dans l'espace interfoliaire et à la surface des feuillets.

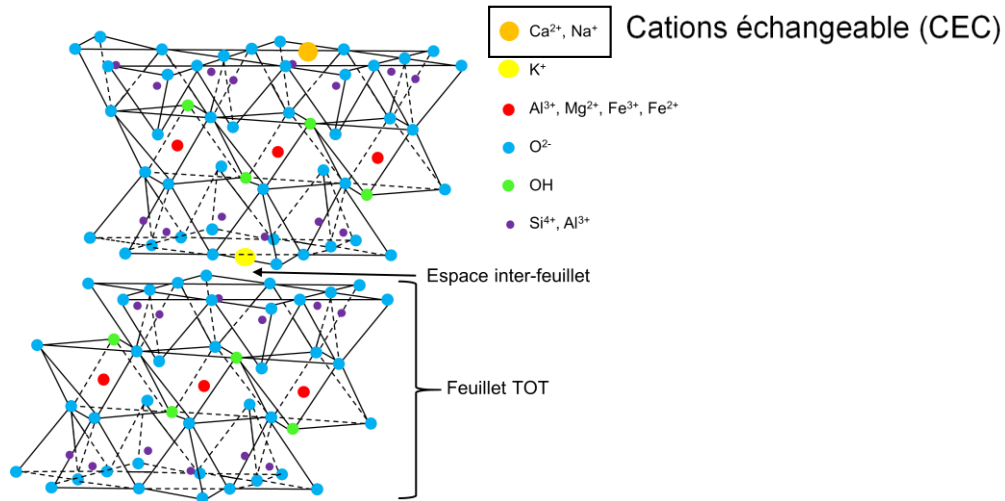


Figure 1 : Schéma d'un phyllosilicate avec des feuillets contenant 2 couches tétraédriques (T) et 1 couche octaédrique séparés par un espace interfoliaire qui contient dans le cas des phyllosilicates chargés des cations compensateurs, hydratés ou non, échangeables ou non

Les différents types d'argiles sont classés en fonction de la nature du feuillet et de l'empilement des couches (TO, TOT, etc...), des substitutions dans les couches, de la densité de charge et du remplissage de l'espace interfoliaire (Tableau 1). Quand la densité de charge est moyenne à basse, les cations de l'espace interfoliaire peuvent s'hydrater et deviennent échangeables (argiles gonflantes).

Argile	Nature de l'empilement des feuillets	Nature de la couche octaédrique	Déficit de charge/maille
Illite	2 : 1	dioctaédrique	~ -2
Montmorillonite	2 : 1	dioctaédrique	-0,5 à -1
Kaolinite	1 : 1	dioctaédrique	0
Saponite	2 : 1	trioctaédrique	-0,5 à -1

Tableau 1: Exemple d'argile en fonction de la nature de l'empilement des feuillets, de leur couche octaédrique et de leur déficit de charge par maille (Mackenzie, 1975)

Les illites sont des argiles TOT di-octaédriques dont le déficit de charge est compensé par des cations non hydratés (potassium principalement). La densité de charge et la localisation de la charge principalement localisée dans les couches tétraédriques entraînent un rapprochement des feuillets adjacents. Les forces électrostatiques (inversement proportionnelles à la distance entre deux charges) sont plus élevées que la force d'hydratation, ce qui empêche toute pénétration de molécules d'eau (argile non gonflante) et donc d'échange de cation. L'illite utilisée dans ce travail est l'illite du Puy. Elle a une faible capacité d'échange cationique (10 à 40 meq/100 g) et également une faible surface spécifique de l'ordre de 155 m²/g (Le Meur, 2016).

2.2 Les oxyhydroxydes de fer

Le fer est l'un des éléments chimiques le plus abondant dans les agrégats des sols et les surfaces des minéraux argileux. Il se trouve en majorité sous forme de précipités d'oxyhydroxydes qui peuvent se produire sous différentes structures chimiques selon les conditions environnementales. Cette abondance a permis la formation de différents oxyhydroxydes dans une grande variété d'environnements aquatiques. La ferrihydrite a été identifiée comme la principale forme cristalline de précipités de Fe(III) dans les sédiments récents des lacs (Jambor and Dutrizac, 1998; Schwertmann and Cornell, 2000; Isaacson et al., 2009).

Les milieux riches en ferrihydrites, quel que soit leur pH, sont caractérisés par une teneur élevée en Fe(II) permettant un taux d'oxydation plus élevé, la présence d'impuretés (par exemple Al^{3+} , Mn^{2+} , SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-}), une sursaturation en oxygène, et souvent par des fortes activités biologiques (par exemple les microorganismes) (Jambor and Dutrizac, 1998). Les ferrihydrites formées naturellement ont généralement une taille comprise entre 2 et 10 nm, une forme sphérique et sont fortement agrégées (Jambor and Dutrizac, 1998; Cornell and Schwertmann, 2003; Kennedy et al., 2004; Konishi et al., 2012)

La formation et la structure des ferrihydrites sont différentes en fonction de la nature des processus réactionnels engendrant leur précipitation. Elles peuvent être engendrées à partir de facteurs physico-chimiques via l'altération de roches (non-biogéniques) et/ou à partir d'agents biologiques ou des micro-organismes via l'oxydation de minéraux ferreux (biogéniques). Dans le cas des ferrihydrites non-biogéniques, les conditions environnementales influencent directement leur formation, leur stabilité thermodynamique et leur cristallinité et, dans une moindre mesure, leur morphologie. Par exemple, en présence de matières organiques solubles dans l'eau, les ferrihydrites présentent un espacement plus important entre les réseaux, moins de plans cristallins et des particules de plus petit diamètre (Rancourt et al., 2005; Eusterhues et al., 2008). Pour les ferrihydrites biogéniques, les conditions environnementales affectent l'activité et les espèces de bactéries oxydant ou réduisant le fer, ce qui influence indirectement la structure et la morphologie des ferrihydrites par leur production ou leur consommation (Straub et al., 1998; Straub and Schink, 2004; Rancourt et al., 2005).

Quelle que soit la manière dont se forment les ferrihydrites, leur grande surface spécifique et leur nombre élevé de groupes hydroxyles de surface (groupes amphotériques) leur confèrent une forte capacité d'adsorption d'ions métalliques ou de composés organiques

(Schwertmann, 1991; Werner and Morgan, 1995; Hiemstra and Van Riemsdijk, 2009; Li et al., 2011; Rout et al., 2012; Hiemstra, 2013; Villacís-García et al., 2015). Cette adsorption peut provoquer une dissolution de la surface ou une modification des ferrihydrites. Les processus de dissolution peuvent être favorisés par la présence d'acide, de ligands ou de réducteurs qui provoque la formation de Fe(III) aqueux ou d'un complexe organique (Werner and Morgan, 1995). Kaiser and Guggenberger (2007) présument que les sites de sorptions préférentiels pour la matière organique sont les défauts dans la structure cristalline du minéral avec des oxygènes de surface plus ou moins électronégatifs favorisant les interactions avec les groupements basiques ou acides de la matière organique. Kaiser, Mikutta, and Guggenberger (2007) supposent un réarrangement des molécules organiques qui permet une augmentation du nombre de groupements acides ou basiques qui forment des complexes avec les métaux de surface créant donc une fixation plus étroite. En conséquence directe, la capacité des ferrihydrites naturelles à adsorber des ions ou des minéraux diminue et la stabilité chimique augmente.

La structure de la ferrihydrite a donné lieu à de nombreuses publications avec différents modèles pour les décrire (Drits, 1993; Michel et al., 2007; Manceau et al., 2014):

a) Un modèle multiphasique qui est constitué de la ferrihydrite à six lignes et de la ferrihydrite à deux lignes (Drits, 1993). Ces qualificatifs font référence au nombre de pics caractéristiques de diffraction des rayons X que la phase minérale ou synthétique a produit. Moins il y a de pics de diffraction et plus la cristallinité est faible. La structure cristalline de la 6-line ferrihydrite a été décrite comme la juxtaposition désordonnée de deux sous-ensembles structuraux :

1. Une phase trigonale de groupe d'espace P-31c et de paramètres $a = 2,955 \text{ \AA}$, $c = 9,37 \text{ \AA}$, construite à partir de couches compactes d'anions O^{2-} et OH^- empilées selon le paramètre c dans l'ordre ABACA.
2. Une phase qui correspond à une sous-structure de la précédente, plus désordonnée, de groupe P3, de paramètres $a = 2,955 \text{ \AA}$, $c = 4,685 \text{ \AA}$ et construite à partir de couches d'anions empilées dans l'ordre ABA ou ACA

Dans le cas de la 2-line ferrihydrite, la structure est caractérisée par la présence de nombreuses lacunes de fer réparties de façon désordonnée et qui s'organisent progressivement avec la cristallisation vers la formation de la 6-line ferrihydrite.

b) Un modèle monophasé d'akdalite où 20% des atomes de Fe de la structure sont en coordination tétraédrique et 80% sont en coordination octaédrique (Michel et al., 2007).

c) Un modèle monophasé d'akdalaité modifié où l'encombrement anionique est identique à celui non modifié, mais avec une proportion et une distribution différentes des O et des OH, où 100 % des atomes de Fe de la structure sont en coordination octaédriques occupant 50 % des sites octaédriques dans chaque couche d'anions (Manceau et al., 2014).

3.LA COMPOSANTE ORGANIQUE DES MATIERES EN SUSPENSION

La matière organique (MO) présente dans les milieux aquatiques est généralement constituée d'un mélange complexe de biopolymères qui sont sécrétés sous forme agrégée par un organisme (exopolymères tels que les lipides, les polysaccharides, les protéines, les particules de lignine et des spores), de polymères à haut poids moléculaire (tels que les substances humiques), et de monomères comprenant les produits de décomposition microbiennes des exopolymères (Meyers and Ishiwatari, 1993; Aksu et al., 1999).

La matière organique, aussi bien dissoute (MOD) que particulaire (MOP), joue un rôle clé dans l'environnement. Elle peut affecter la complexation, la solubilité et la mobilité des métaux traces (Buffle et al., 1984; Driscoll et al., 1988; Hope et al., 1994). La matière organique particulaire fait partie intégrante des MES qui sont décrites comme des complexes bio-organo-minéraux

Les matières organiques présentes dans les sédiments, comme les exopolymères microbiens (matière organique excrétée à l'extérieur de la paroi cellulaire de la bactérie), peuvent via l'adsorption, l'absorption, la complexation ou la chélation, fixer les métaux présents en solution (Young and Harvey, 1992; Alvim Ferraz and Lourenço, 2000; Dong et al., 2000; Gray et al., 2001; Warren and Haack, 2001; Du Laing et al., 2006). Certaines fractions de matière organique favorisent la mobilité des métaux, par exemple lorsque le complexe organométallique forme une phase dissoute (par exemple les acides carboxyliques de faible à moyenne masse, les acides aminés et les acides fulviques). En effet, plusieurs études ont porté sur les matières organiques en tant que piègeurs et mobilisateurs de métaux. Certaines de ces études ont porté sur les acides fulviques en tant que piègeurs de Cd, Co, Cu, Ni, Zn et Pb (Tipping et al., 1998), de Cd, Cu, Pb et Zn (Wells et al., 1998), et de Cu, Pb et Zn (Alvim Ferraz and Lourenço, 2000). En outre, des complexes organiques plus importants forment des phases particulières, qui réduisent la mobilité des métaux (Du Laing et al., 2009). Des études en laboratoire sur des composés modèles ont montré que l'adsorption de métaux (Zn, Pb, Cu) était plus efficace sur des

agrégats de substances polymériques extracellulaires (SPE) et de minéraux que sur des minéraux seuls (Mikutta et al., 2007). L'adsorption de SPE sur différents minéraux pourrait donc entraîner des conséquences sur l'immobilisation des métaux lourds dans les environnements naturels.

Du fait de sa grande variété de groupes fonctionnels (alkyl, aromatique, hydroxyle, acide, etc...), la MO peut agir sur les processus photochimiques en fournissant des électrons (Stumm and Sulzberger, 1992) et peut favoriser la croissance de bactéries. Elle peut également agir comme ligand et ainsi stabiliser ou déstabiliser les particules en formant notamment des agrégats (Figure 2) ; par exemple les polysaccharides peuvent enrober et relier les charges négatives des colloïdes, formant ainsi des ponts ou des complexes de matériaux bio-organo-minéraux (Droppo and Ongley, 1994; Wilkinson et al., 1997; Lartiges et al., 2001).

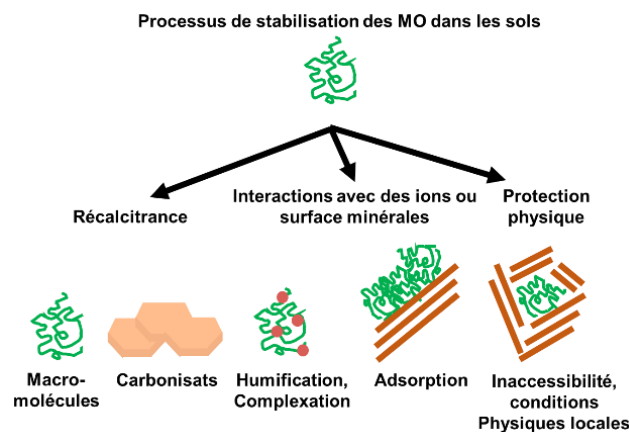


Figure 2 : Principaux mécanismes conduisant à une stabilisation des MO dans les sols (Chenu C. and all, 2009)

La MO présente dans les environnements aquatiques est donc complexe et ne peut être synthétisée intégralement en laboratoire. Afin de reproduire les MES de la Moselle, la MO présente y étant le plus souvent assimilée à des exopolymères bactériens, les polysaccharides sont choisis comme modèle.

Les polysaccharides proviennent de sources renouvelables et abondantes telles que les végétaux (cellulose, amidon, alginate...), les animaux (chitine, acide hyaluronique...), les microorganismes (pullulane, dextran...). Ces biopolymères sont généralement très hydrophiles mais aussi biodégradables et biocompatibles. Les polysaccharides neutres, macromolécules encore appelées glycanes, sont constitués par l'enchaînement de sucres simples ou « oses » (monosaccharides tels que le glucose, le mannose, le fructose...). Ils présentent une grande diversité dans leur structure, aussi bien en termes d'unités

monomériques que de leurs enchaînements, la longueur des chaînes, le taux de ramification (Morin, 1998).

Le Dextran est un polysaccharide bactérien neutre (Figure 3). Cet exo-polysaccharide est majoritairement commercialisé sous sa forme linéaire où les unités glucosidiques sont reliées par des liaisons chimiques en α -(1 \rightarrow 6). Le dosage de ces liaisons chimiques par réaction d'oxydation au periodate a été réalisé par Jeanes et al. (1954). Ils ont montré que, selon la souche bactérienne, les liaisons chimiques en α -(1 \rightarrow 6) constituaient 50 % à 97 % du nombre total de liaisons glucosidiques (Heinze et al., 2006). D'autres liaisons chimiques et branchements ou ramifications existent en α -(1 \rightarrow 2), α -(1 \rightarrow 3) et α -(1 \rightarrow 4) (Monsan et al., 2001; De Segura et al., 2004; Khalikova et al., 2005). Ces différentes ramifications du Dextran dépendent de la souche bactérienne utilisée (Sidebotham, 1974).

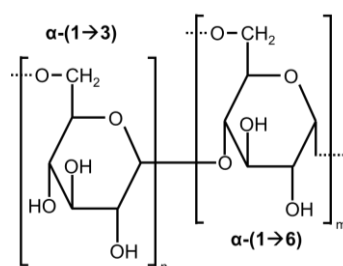


Figure 3 : Schéma du Dextran

Les Dextrans sont produits industriellement par fermentation d'un substrat spécifique, le sucrose, catalysé par la dextranase-sucrase (Chenu C. and all, 2009). Le Dextran dit « natif » engendré par ce procédé possède une masse molaire moyenne élevée avec une large distribution de masses molaires (de quelques centaines à plusieurs dizaines de millions de g/mol). Le Dextran « natif » peut subir une hydrolyse sous l'action d'acide chlorhydrique dans des conditions douces pour finalement produire différents Dextrans de plus faible masse molaire moyenne. Ces derniers sont séparés par fractionnement en utilisant un mélange eau / éthanol (Barker et al., 1987).

Les alginates (Figure 4) sont des polysaccharides obtenus à partir d'une famille d'algues brunes : les laminaires. L'algue est nettoyée, séchée et coupée après la récolte. Les morceaux sont ensuite séchés à 60 °C dans une étuve, trempés pendant une nuit dans une solution de formaldéhyde à 2 % pour éliminer les pigments, puis lavés à l'eau distillée et ajoutés à une solution de HCl 0,2 M avant d'être mis de côté pendant 24 h. Après cette période, les échantillons ont été lavés une nouvelle fois à l'eau distillée avant d'être extraits sous agitation pendant 5 h avec une solution de carbonate de sodium à 2 %.

L'alginate de sodium est précipité deux fois avec de l'éthanol, puis avec du méthanol et de l'acétone avant d'être séché à température ambiante (Fertah et al., 2017).

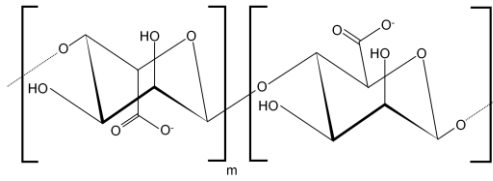


Figure 4 : Schéma de l'Alginate de Sodium

L'alginate est un polymère constitué de deux monomères liés ensemble : le mannuronate ou acide mannuronique et le guluronate ou acide guluronique.

4.PREPARATION D'ASSEMBLAGES ORGANO-MINERAUX COMME ANALOGUES DES PARTICULES NATURELLES

4.1 Assemblages et interactions argiles-polysaccharide

Dans un sol, il est bien connu que les minéraux argileux sont le siège d'une multitude de réactions d'adsorption et d'échanges avec la matière particulaire et dissoute environnante (molécules organiques, polluants, métaux...)(Green-Pedersen and Pind, 2000; Nachtegaal and Sparks, 2004; Kloster and Avena, 2015). Avec la matière organique naturelle, plus particulièrement les polysaccharides d'origine microbienne, ces réactions à l'interface organo-minérale sont à l'origine de la structuration et de la cohésion du sol car elles contrôlent l'agrégation des particules minérales-argileuses. Ainsi, les interactions argile – polysaccharides contrôlent non seulement (i) la stabilité d'un sol face à l'érosion mécanique, mais également (ii) le devenir de ces éléments en suspension dans l'eau de ruissellement (stabilité colloïdale / floculation) une fois arrachés au substrat, et par conséquent (iii) le transfert des éléments dissous (métaux) qui y sont associés. Pour comprendre les réactions à l'interface organo-minérale des sols, de nombreux modèles argile-polysaccharides ont été établis.

Les modèles physiques s'accordent sur des mécanismes d'adsorption des polymères sur des surfaces via des interactions faibles de type forces de Van der Waals ou encore des forces électrostatiques (Israelachvili, 1992; Tharwat Tadros, 2003). L'adsorption des polymères sur les surfaces argileuses conduit généralement à un système stérique stable ou à une floculation par pontages, ce qui a des conséquences sur la rhéologie et la stabilité du système (Chang et al., 1992). La littérature actuelle est très riche de contributions traitant l'interaction argile-polymère, où la détermination de la quantité de

polymère adsorbée par le minéral argileux est au centre du sujet. Les thèmes portent généralement sur l'effet de la structure de la composante organique ou du minéral argileux, le poids moléculaire et la charge du polymère, la nature des cations présents dans le système, ou encore l'effet de la force ionique (ou salinité) du milieu (Breen, 1999; Luckham and Rossi, 1999; Simon et al., 2000; Ramos-Tejada et al., 2001; Ramos-Tejada et al., 2003; Mpofu et al., 2004).

Dans le cas de l'adsorption de macromolécules neutres sur des argiles, leur fixation à la surface serait majoritairement due à la création de liaisons hydrogène entre des groupes hydroxyles et des atomes fortement électronégatifs comme l'oxygène. D'autres liaisons de type Van Der Waals sont également envisagées (Luckham and Rossi, 1999). En présence d'un cation compensateur Ca^{2+} , des mesures de tailles et mobilités électrophorétiques ont confirmé que la floculation de particules de montmorillonite par pontage de polysaccharides, n'était pas lié à la présence du cation en position interfoliaire mais bien aux cations en excès dans la solution, réduisant les répulsions électrostatiques (Labille, 2003).

En solution aqueuse, les particules argileuses présentent une charge permanente négative comme vue dans la section 1.1. (déficit de charge par maille), indépendante du pH. Par conséquent, l'adsorption d'un polymère se fait par interactions coulombiennes entre les groupes cationiques du polymère et la surface du minérale argileux (Dau and Lagaly, 1998; Breen, 1999; Janek and Lagaly, 2003; Alemdar et al., 2005). La quantité de polymère adsorbée semble être plus importante lorsque les forces de répulsion liées à la charge permanente négative sont diminuées par l'augmentation de la force ionique de la solution (Breen, 1999).

4.2 Assemblages fer-argiles/matière organique

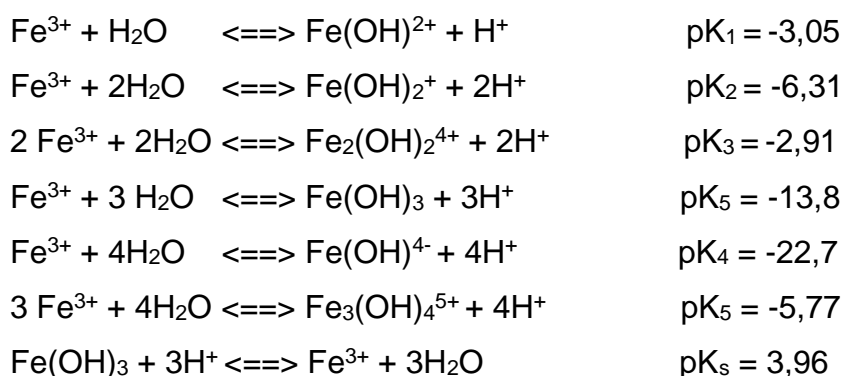
Afin d'essayer de comprendre leur formation et leur structure, les ferrihydrites ont été synthétisées en laboratoire. Deux méthodes de synthèse ont été utilisées : l'hydrolyse d'une solution concentrée de Fe(III) par une solution basique ou l'hydrolyse d'une solution concentrée de Fe(III) avec augmentation de la température. Ces différentes méthodes de synthèse sont résumées dans la Tableau 2.

Réactifs	Concentration	Conditions	pH	conditions de lavage	Référence
Fe(NO ₃) ₃	10 ⁻¹ M	1M NaOH	8	Dialyses, lyophilisation	(Antelo et al., 2010)
Fe(NO ₃) ₃	2 x 10 ⁻¹ M	1M NaOH	7.5	Centrifugation, lyophilisation	(Cismasu et al., 2011)
Fe(NO ₃) ₃	2 x 10 ⁻¹ M	1M KOH	8	Centrifugation, lyophilisation	(Hofmann et al., 2005)
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2 x 10 ⁻¹ M	1M KOH	7-8	Centrifugation, dialyses, lyophilisation	(Schwertmann and Cornell, 2000)
FeCl ₃ .6H ₂ O	2 x 10 ⁻¹ M	1M NaOH	7.5	Centrifugation, lyophilisation	(Villacís-García et al., 2015)
C ₆ H ₅ FeO ₇	3 x 10 ⁻¹ M	10M NH ₄ OH 90°C	12	Filtration, lyophilisation	(Rout et al., 2012)
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10 ⁻² M	90°C	2	Centrifugation, lyophilisation	(Russell, 1979)
Fe(NO ₃) ₃	10 ⁻² M	80°C	2	lyophilisation	(Schwertmann et al., 1999)

Tableau 2 : Résumé des conditions de synthèse

Par diffraction des rayons X sur poudre (DRX), Jambor et Dutrizac (1998) ont montré que les ferrihydrites synthétiques avaient essentiellement la même structure que les ferrihydrites naturelles. Lewis and Cardile (1989) ont démontré que l'hydrolyse spontanée à pH acide de solutions concentrées à diluées (10⁻² – 10⁻⁴ M) de Fe(NO₃)₃ conduisait à une ferrihydrite à six lignes alors que l'hydrolyse basique rapide (30s, 3 x 10⁻⁴ M) produisait une ferrihydrite à deux lignes. En hydrolysant rapidement (333 μmol.min⁻¹) une solution de fer à 10⁻¹ M, la Ferrihydrite 2-lignes est synthétisée tandis qu'en hydrolysant plus lentement (5.5 μmol.min⁻¹), la Ferrihydrite 6-lignes est synthétisée (Schwertmann et al., 1999).

Il est possible de résumer les différentes étapes de l'hydrolyse en utilisant les bilans suivants (Werner and Morgan, 1995) :



Dans le cas du chlorure de fer, l'hydrolyse d'une solution de fer concentrée (10⁻¹ M (Combes et al., 1990) ou 2 x 10⁻¹ M (Bottero et al., 1994)) a été suivie par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures) afin de déterminer la coordinance des

atomes de Fer et avoir des informations sur la structure de l'oxyhydroxyde de fer formé. Pour de faibles taux d'hydrolyse ($\text{OH}/\text{Fe} < 1$), le fer ne semble pas avoir d'autres atomes de fer en 2^{ème} sphère de coordination et la solution contient majoritairement des monomères sous la forme de fer octaédrique entouré de 6 molécules d'eau ou groupement OH. En augmentant le taux d'hydrolyse ($\text{OH}/\text{Fe} = 1$), les mesures EXAFS détectent deux types de liaisons Fe-Fe. La première de 3 Å, où les octaèdres de fer sont connectés par les arêtes, la seconde de 3,45 Å où les octaèdres de fer sont connectés par double sommet.

L'évolution en fonction du temps de la solution à un taux d'hydrolyse 1,5 a permis de suggérer un schéma de formation de l'oxyhydroxyde de fer. Dans un premier temps les octaèdres de fer forment un dimère par les arêtes. Un troisième octaèdre va se lier sur ce dimère via les sommets et former un trimère. Ce trimère va ensuite condenser et former le polycation Fe_{24} (Figure 5).

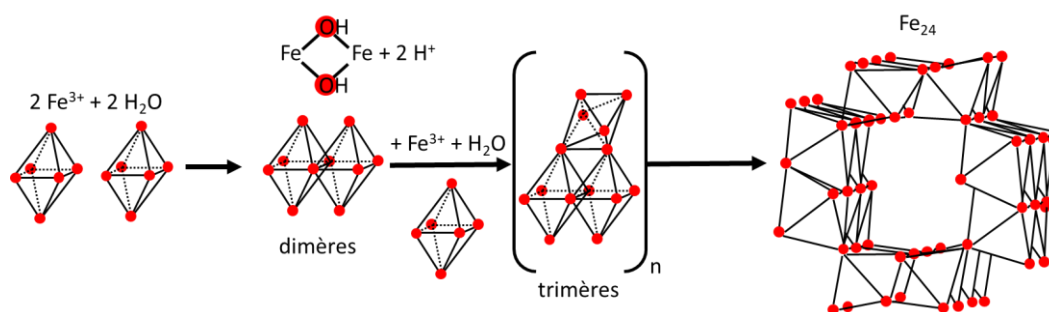


Figure 5 : Mécanisme de formation du polycation Fe_{24}

L'hydrolyse d'une solution de nitrate de fer concentrée (2×10^{-1} M (Rose et al., 1997)) à un taux d'hydrolyse élevé ($\text{OH}/\text{Fe} > 2$) observée par EXAFS, a montré la formation d'un oligomère non structuré. Schwertmann et al. (1999) expliquent que la formation de l'oxyhydroxyde de fer en présence de nitrate ou de sulfate, ne se fait qu'à faible taux d'hydrolyse.

La polymérisation chaotique du fer ainsi que la formation simultanée de différents oligomères lors de la croissance peuvent expliquer la formation et la cristallinité des Ferrihydrites qui leurs confèrent une forte réactivité avec d'autres éléments.

Des travaux ont étudiés l'effet de phosphates (Voegelin et al., 2013), de matière organique (MO) (Guénet et al., 2017; Beauvois et al., 2020), de silicium (Cismasu et al., 2014), d'aluminium (Cismasu et al., 2012; Hofmann et al., 2013) en solution sur la précipitation de ferrihydrite pure ou de précurseurs de ferrihydrite.

Voegelin et al., 2013 ont observé par Microscopie électronique à Transmission (MET), à partir d'un rapport P/Fe d'environ 0,55, la formation d'un précipité amorphe de Fe(III)-

phosphate. Ils en ont déduit également par Diffraction des rayons X (DRX) et EXAFS qu'il y avait une compétition entre la complexation du phosphate dans les précipités et l'hydrolyse du Fe(III) limitant la formation de l'oxyhydroxyde de fer.

Guénet et al., 2017 ont préparé des hétéro-agrégats Fe-MO en utilisant une solution de Fe(II) ajoutée à une suspension d'acide humique à différent rapport Fe/MO. Ils ont remarqué à partir d'observations MET, la formation dans un premier temps de particules individuelles liées à des molécules organiques. En augmentant le rapport, des agrégats intermédiaires liés à des molécules organiques se formaient puis des agrégats de Fe associés à une structure MO dense indiquant la MO limite la condensation lors de l'hydrolyse de la solution de fer. Beauvois et al., 2020 ont également fait ces observations et ont remarqué par MET que l'ajout de Ca^{2+} dans la suspension de MO à un rapport supérieur à 0,026 provoquait la formation d'un réseau ramifié micrométrique de Fe-MO-Ca. Le Ca^{2+} est lié sous forme de dimère aux sites carboxyliques de la MO provoquant une distribution et séparation des agrégats de Fer dans le réseau de la MO supposant que le Ca^{2+} limite également la condensation des agrégats de Fer.

Cismasu et al., 2014 ont synthétisé des co-précipités oxyhydroxylés Si-Fe à différents pourcentages molaires de Si. Ils suggèrent à partir des données EXAFS qu'il se forme des phases de silicium amorphe contenant du fer, de la ferrihydrite associé à du silicium et de la ferrihydrite. Ils supposent donc qu'il y a des réactions de complexation entre le silicium et le fer en solution limitant plus ou moins la croissance de la ferrihydrite. Cismasu et al., 2012 ainsi que Hofmann et al., 2013 ont également synthétisé des co-précipités oxyhydroxylés Al-Fe à différents pourcentage molaire d'Al. Cismasu et al., 2012 suppose par spectroscopie XANES que de l'Al s'incorpore en partie dans la structure de la ferrihydrite par substitution des Fe(III) par les Al(III). Tandis Hofmann et al., 2013 n'ont pas déterminé par spectroscopie XANES et DRX la substitution des atomes de Fe dans la ferrihydrite formée. Ils supposent la formation d'un cœur présentant les caractéristiques d'une ferrihydrite à 2 lignes entourés d'hydroxyde d'aluminium avec certains Al qui se lient à la surface de l'oxyhydroxyde de fer. À un pourcentage molaire d'Al supérieur à 50% ils observent par spectroscopie XANES que le nombre de liaison Fe-Fe diminue indiquant l'Al limite la polymérisation de l'oxyhydroxyde de fer en se liant progressivement à sa surface. Les minéraux argileux comme vu précédemment étant composés essentiellement de couches d'aluminium et/ou de silicium, il a été nécessaire de déterminer si cette croissance limitée de la ferrihydrite était également observée sur ces surfaces.

Cette précipitation a été également réalisée en présence de montmorillonite et a été étudiée dans de nombreux articles (Ferreiro et al., 1995; Green-Pedersen and Pind, 2000; Ji et al., 2004; Yuan et al., 2008; Borgnino et al., 2009). Ferreiro et al. ont préparé des hétéro-agrégats Fe-montmorillonite en utilisant du FeOOH colloïdal, tandis que Borgnino et Green-Pedersen ont produit des Fe-montmorillonite par hydrolyse d'un sel ferrique en présence de particules de montmorillonite. Dans leur préparation d'assemblages Fe-montmorillonite, Green-Pedersen et Pind (2000) et Yuan et al (2008) ont adopté un rapport massique relativement élevé de Fe par g de montmorillonite (0,32 g.g⁻¹ et 0,55 g.g⁻¹ respectivement). Green-Pedersen et Pind (2000) ont mis en évidence la formation d'oxyhydroxyde de fer sous forme de phases individuelles tandis que Yuan et al (2008) ont observé la formation d'agrégats d'oxydes de fer plus ou moins larges (entre 3 et 12 nm, et une taille moyenne de la plupart des particules d'environ 6 nm) entre les particules argileuses, mis en évidence par Microscopie électronique en Transmission. Borgnino et al. (2009) suggèrent que pendant la synthèse de la Fe-montmorillonite (avec un ratio de 0,056g Fe/g de montmorillonite), l'adsorption des espèces ferriques s'effectuait par un échange d'ions à la surface de la montmorillonite. Ji et al. (2004) ont conclu de leur étude que l'ajout de ferrihydrite réduisait la charge et le champ électrique des particules argileuses. L'objectif de ces études était néanmoins de préparer de nouveaux adsorbants en utilisant un excès de fer par rapport à la capacité d'échange cationique des argiles sélectionnées. La précipitation d'une solution de fer a été aussi réalisée en présence de kaolinite (Saleh and Jones, 1984; Yong and Ohtsubo, 1987; Soro, 2003) mais pour des applications dans l'industrie de la céramique. A notre connaissance il n'y a aucune publication rapportant l'influence de la présence d'une surface minérale-argileuse sur le mécanisme de formation des oxyhydroxydes de fer en solution. Ce travail apportera donc de nouvelles informations sur comment les oxyhydroxydes de fer se forment et précipitent dans les MES naturels.

4-3 Stratégie pour la préparation d'analogues des matières en suspension

La suite de ce travail se penchera sur la réalisation d'un agrégat ternaire illite-FeH-Polysaccharide. Des questions se posent avant de former cet agrégat : Quelle est l'influence de la surface argileuse sur la formation des ferrihydrites en solution ? Se forme-t-il une seule phase illite-FeH, deux phases séparées d'illite et de FeH ou bien un mélange de toute ces phases ? Quelle est l'organisation et la répartition spatiale de la FeH sur cette

surface ? La structure de la FeH présente sur cette surface est-elle modifiée ? La FeH modifie-t-elle l'adsorption de la surface minérale argileuse ?

Pour déterminer l'influence de la surface minérale argileuse sur l'hydrolyse de la solution de Fe(III) mais également l'influence de l'oxyhydroxyde de fer formé sur cette surface sur l'adsorption de polysaccharides, il est nécessaire de subdiviser les synthèses en plusieurs étapes (Figure 6):

1. Synthétiser l'agrégat binaire illite-polysaccharide
2. Faire l'hydrolyse d'une solution de fer faiblement concentré en présence de la suspension d'illite
3. Synthétiser l'agrégat ternaire soit en ajoutant le polysaccharide à l'agrégat illite-FeH soit en faisant l'hydrolyse du fer en présence de l'agrégat illite-polysaccharide

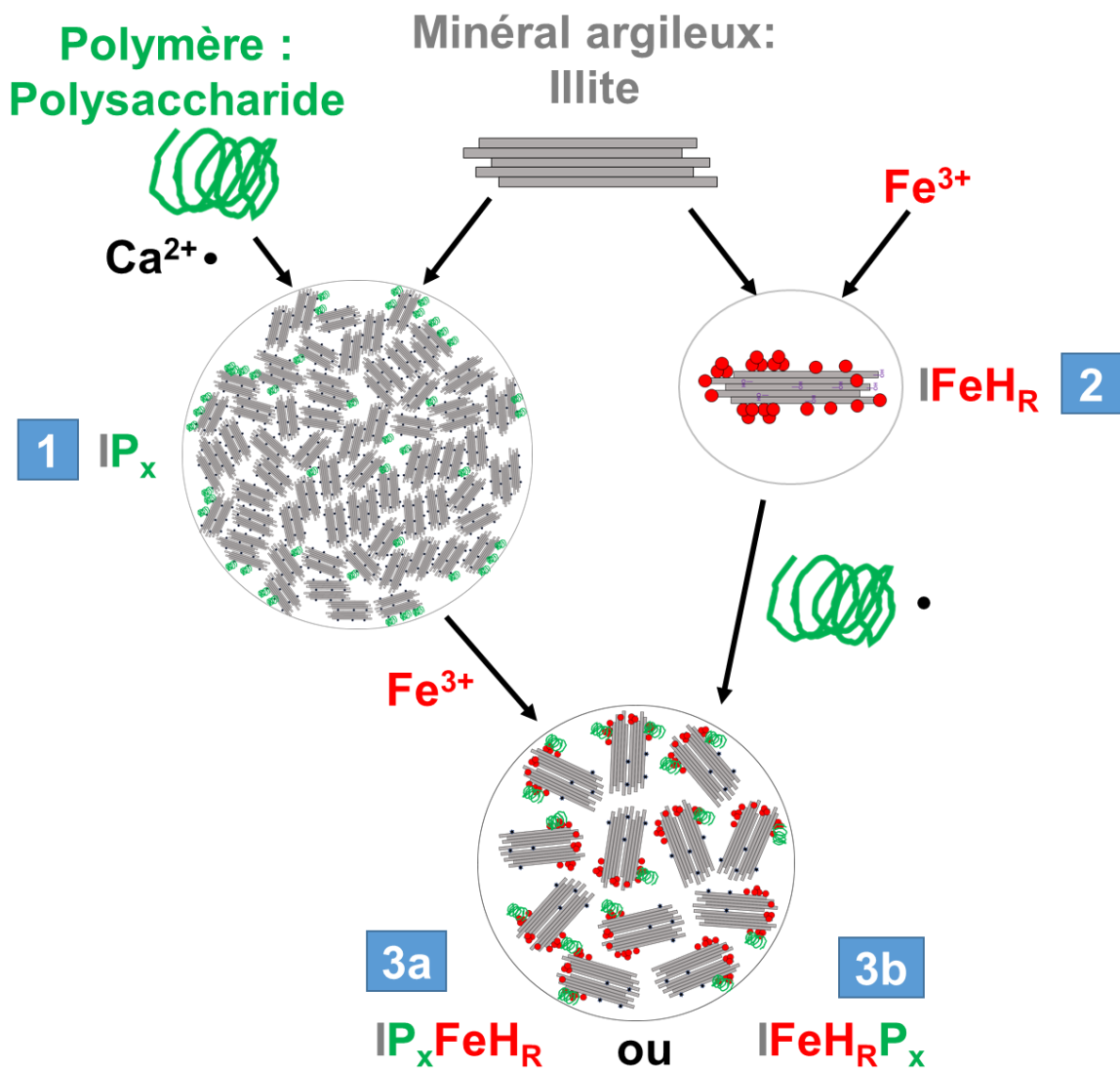


Figure 6 : Schéma simplifié général des différentes synthèses effectuées : 1-suspensions mixtes illite-Polysaccharide, 2-l'oxyhydroxyde d'illite-Fe et 2 bis-suspensions mixtes illite-Dextran-FeH (3a) ou illite-FeH-Dextran (3b)

Des tests sur les deux méthodes de synthèse de l'agrégat ternaire ont permis de choisir la méthode où l'hydrolyse du fer se fait dans un premier temps (3a).

Le chapitre suivant présentera les trois constituants (Illite, sel de fer, polysaccharides) utilisés, les modes opératoires pour faire chacune des étapes de synthèse mais également les techniques d'analyses (Turbidité, Taille, Mobilité électrophorétique, Microscopie électronique à Transmission) et de caractérisations (Infrarouge en mode Réflexion Diffuse et en mode Transmission, spectroscopie EXAFS) utilisés pour répondre à ces questions.

5. BIBLIOGRAPHIE

- Aksu A. E., Abrajano T., Mudie P. J. and Yaşar D. (1999) Organic geochemical and palynological evidence for terrigenous origin of the organic matter in Aegean Sea sapropel S1. *Mar. Geol.* **153**, 303–318.
- Alemdar A., Öztekin N., Güngör N., Ece Ö. I. and Erim F. B. (2005) Effects of polyethyleneimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **252**, 95–98.
- Alvim Ferraz M. C. M. and Lourenço J. C. N. (2000) Influence of organic matter content of contaminated soils on the leaching rate of heavy metals. *Environ. Prog.* **19**, 53–58.
- Amon R. M. W., Rinehart A. J., Duan S., Louchouart P., Prokushkin A., Guggenberger G., Bauch D., Stedmon C., Raymond P. A., Holmes R. M., McClelland J. W., Peterson B. J., Walker S. A. and Zhulidov A. V. (2012) Dissolved organic matter sources in large Arctic rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **94**, 217–237. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.015>.
- Antelo J., Fiol S., Pérez C., Mariño S., Arce F., Gondar D. and López R. (2010) Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. *J. Colloid Interface Sci.* **347**, 112–119. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.020>.
- Barker P. E., Bhambra K. S., Alsop R. M. and Gibbs R. (1987) Fractionation of Dextran using ethanol, Chemical Engineering Research and Design. *Tetrahedron Lett.* **28**, 390–395.
- Beauvois A., Vantelon D., Jestin J., Rivard C., Bouhnik-Le Coz M., Dupont A., Briois V., Bizien T., Sorrentino A., Wu B., Appavou M.-S., Lotfi-Kalahroodi E., Pierson-Wickmann A.-C. and Davranche M. (2020) How does calcium drive the structural organization of iron–organic matter aggregates? A multiscale investigation. *Environ. Sci. Nano* **7**, 2833–2849.
- Bengtsson G. and Picado F. (2008) Mercury sorption to sediments: Dependence on grain size, dissolved organic carbon, and suspended bacteria. *Chemosphere* **73**, 526–531.
- Bibby R. L. and Webster-Brown J. G. (2006) Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). *Appl. Geochemistry* **21**, 1135–1151.

- Boëchat I. G., Krüger A., Chaves R. C., Graeber D. and Gücker B. (2014) Land-use impacts on fatty acid profiles of suspended particulate organic matter along a larger tropical river. *Sci. Total Environ.* **482–483**, 62–70. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.111>.
- Borgnino L., Avena M. J. and De Pauli C. P. (2009) Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **341**, 46–52.
- Bottero J. Y., Manceau A., Villieras F. and Tchoubar D. (1994) Structure and Mechanisms of Formation of FeOOH(Cl) Polymers. *Langmuir* **10**, 316–319.
- Breen C. (1999) *The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites.*
- Buffle J., Tessier A. and Haerdi W. (1984) *Interpretation of Trace Metal Complexation by Aquatic Organic Matter. In Kramer C.J.M., Duinker J.C. (eds) Complexation of trace metals in natural waters. Developments in Biogeochemist.*
- Buffle J., Wilkinson K. J., Stoll S., Filella M. and Zhang J. (1998) A generalized description of aquatic colloidal interactions: The three-colloidal component approach. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2887–2899.
- Buyang S., Yi Q., Cui H., Wan K. and Zhang S. (2019) Distribution and adsorption of metals on different particle size fractions of sediments in a hydrodynamically disturbed canal. *Sci. Total Environ.* **670**, 654–661.
- Chang S. H., Gupta R. K. and Ryan M. E. (1992) Effect of the adsorption of polyvinyl alcohol on the rheology and stability of clay suspensions. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **36**, 273–287.
- Chenu C. and all (2009) Clay-size organo-mineral complexes in temperate soils : relative contributions of sorptive and physical protection. In : Laird, D.A., Cervini-Silva J. (eds.), *Carbon Stabilization by Clays*. The Clay Minerals Society, Chantilly, VA, pp. 120-135. , 752–767.
- Churakov S. V. and Dähn R. (2012) Zinc adsorption on clays inferred from atomistic simulations and EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 5713–5719.
- Cismasu A. C., Michel F. M., Stebbins J. F., Levard C. and Brown G. E. (2012) Properties of impurity-bearing ferrihydrite I. Effects of Al content and precipitation rate on the

structure of 2-line ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **92**, 275–291.

Cismasu A. C., Michel F. M., Tcaciuc A. P. and Brown G. E. (2014) Properties of impurity-bearing ferrihydrite III. Effects of Si on the structure of 2-line ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **133**, 168–185. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.018>.

Cismasu A. C., Michel F. M., Tcaciuc A. P., Tyliczszak T. and Brown G. E. (2011) Composition et propriétés structurales des ferrihydrites naturelles. *Comptes Rendus - Geosci.* **343**, 210–218. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2010.11.001>.

Colombo C. and Torrent J. (1991) Relationships between aggregation and iron oxides in Terra Rossa soils from southern Italy. *Catena* **18**, 51–59.

Combes J. M., Manceau A. and Calas G. (1990) Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray Absorption Spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1083–1091.

Cornell R. M. and Schwertmann U. (2003) *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. second ed., Wiley-VCH.

Covelo E. F., Vega F. A. and Andrade M. L. (2007) Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. *J. Hazard. Mater.* **143**, 419–430.

Dau J. and Lagaly G. (1998) Surface Modification of Bentonites. II. Modification of Montmorillonite with Cationic Poly(ethylene oxides). *Croat. Chem. Acta* **71**, 983–1004.

Dong D., Nelson Y. M., Lion L. W., Shuler M. L. and Ghiorse W. C. (2000) Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: New evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Res.* **34**, 427–436.

Driscoll C. T., Fuller R. D. and Simone D. M. (1988) Longitudinal Variations in Trace Metal Concentrations in a Northern Forested Ecosystem. *J. Environ. Qual.* **17**, 101–107.

Drits V. A. (1993) Structural Model for Ferrihydrite. *Clay Miner.* **28**, 185–207. Available at: http://www.minersoc.org/pages/Archive-CM/Volume_28/28-2-185.pdf.

Droppo I. G. and Ongley E. D. (1994) Flocculation of suspended sediment in rivers of

southeastern Canada. *Water Res.* **28**, 1799–1809.

Eusterhues K., Wagner F. E., Häusler W., Hanzlik M., Knicker H., Totsche K. U., Kögel-Knabner I. and Schwertmann U. (2008) Characterization of ferrihydrite-soil organic matter coprecipitates by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 7891–7897.

Ferreiro E. A., Helmy A. K. and De Bussetti S. G. (1995) Interaction of Fe-oxyhydroxide colloidal particles with montmorillonite. *Clay Miner.* **30**, 195–200.

Fertah M., Belfkira A., Dahmane E. montassir, Taourirte M. and Brouillette F. (2017) Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arab. J. Chem.* **10**, S3707–S3714.

Goldberg S., Forster H. S. and Heick E. L. (1991) Flocculation of illite/kaolinite and illite/montmorillonite mixtures as affected by sodium adsorption ratio and pH. *Clays Clay Miner.* **39**, 375–380.

Gray B. R., Hill W. R. and Stewart A. J. (2001) Effects of development time, biomass and ferromanganese oxides on nickel sorption by stream periphyton. *Environ. Pollut.* **112**, 61–71.

Green-Pedersen H. and Pind N. (2000) Preparation, characterization, and sorption properties for Ni(II) of iron oxyhydroxide-montmorillonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **168**, 133–145.

Guénet H., Davranche M., Vantelon D., Gigault J., Prévost S., Taché O., Jaksch S., Pédrot M., Dorcet V., Boutier A. and Jestin J. (2017) Characterization of iron-organic matter nano-aggregate networks through a combination of SAXS/SANS and XAS analyses: impact on As binding. *Environ. Sci. Nano* **4**, 938–954.

Heinze T., Lierbert T. and A. Koschella (2006) Esterification of polysaccharides, Springer ed. , 8.

Hiemstra T. (2013) Surface and mineral structure of ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **105**, 316–325. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.002>.

Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. (2009) A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4423–4436. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.032>.

Hofmann A., Van Beinum W., Meeussen J. C. L. and Kretzschmar R. (2005) Sorption kinetics of strontium in porous hydrous ferric oxide aggregates II. Comparison of experimental results and model predictions. *J. Colloid Interface Sci.* **283**, 29–40.

Hofmann A., Vantelon D., Montargès-Pelletier E., Villain F., Gardoll O., Razafitianamaharavo A. and Ghanbaja J. (2013) Interaction of Fe(III) and Al(III) during hydroxylation by forced hydrolysis: The nature of Al-Fe oxyhydroxy co-precipitates. *J. Colloid Interface Sci.* **407**, 76–88. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.020>.

Hope D., Billett M. F. and Cresser M. S. (1994) A review of the export of carbon in river water: Fluxes and processes. *Environ. Pollut.* **84**, 301–324.

Isaacson L. S., Burton E. D., Bush R. T., Mitchell D. R. G., Johnston S. G., Macdonald B. C. T., Sullivan L. A. and White I. (2009) Iron(III) accumulations in inland saline waterways, Hunter Valley, Australia: Mineralogy, micromorphology and pore-water geochemistry. *Appl. Geochemistry* **24**, 1825–1834. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.06.004>.

Israelachvili J. (1992) "Intermolecular and surface forces" Academic Press, London, second edition.

Jambor J. L. and Dutrizac J. E. (1998) Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev.* **98**, 2549–2585.

Janek M. and Lagaly G. (2003) Interaction of a cationic surfactant with bentonite: A colloid chemistry study. *Colloid Polym. Sci.* **281**, 293–301.

Jeanes A. R., Haynes W. C., Wilham C. A., Rankin J. C., Melvin E. H., Austin M. J., Cluskey J. E., Fisher B. E., Tsuchiya H. M. and Rist C. E. (1954) Characterization and Classification of Dextrans from Ninety-six Strains of Bacteria^{1b}. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5041–5052.

Ji Y. Q., Black L., Weidler P. G. and Janek M. (2004) Preparation of nanostructured materials by heterocoagulation-interaction of montmorillonite with synthetic hematite particles. *Langmuir* **20**, 9796–9806.

Kaiser K. and Guggenberger G. (2007) Sorptive stabilization of organic matter by

microporous goethite: Sorption into small pores vs. surface complexation. *Eur. J. Soil Sci.* **58**, 45–59.

Kaiser K., Mikutta R. and Guggenberger G. (2007) Increased stability of organic matter sorbed to ferrihydrite and goethite on aging. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **71**, 711–719.

Kennedy C. B., Scott S. D. and Ferris F. G. (2004) Hydrothermal phase stabilization of 2-line ferrihydrite by bacteria. *Chem. Geol.* **212**, 269–277.

Khalikova E., Susi P. and Korpela T. (2005) Microbial Dextran-Hydrolyzing Enzymes : Fundamentals and Applications. **69**, 306–325.

Kloster N. and Avena M. (2015) Interaction of humic acids with soil minerals: Adsorption and surface aggregation induced by Ca²⁺. *Environ. Chem.* **12**, 731–738.

Konishi H., Xu H. F. and Guo H. (2012) *Nature's Nanostructures, Pan Stanford Publishing, Singapore.*

Krause L., Klumpp E., Nofz I., Missong A., Amelung W. and Siebers N. (2020) Colloidal iron and organic carbon control soil aggregate formation and stability in arable Luvisols. *Geoderma* **374**, 114421.

Labille J. (2003) Déstabilisation d'une suspension colloïdale de montmorillonite par coagulation-floculation, en présence de polysaccharides. Université de Lorraine.

Du Laing G., Rinklebe J., Vandecasteele B., Meers E. and Tack F. M. G. (2009) Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci. Total Environ.* **407**, 3972–3985. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>.

Du Laing G., Ryckegem G. Van, Tack F. M. G. and Verloo M. G. (2006) Metal accumulation in intertidal litter through decomposing leaf blades, sheaths and stems of *Phragmites australis*. *Chemosphere* **63**, 1815–1823.

Lartiges B. S., Deneux-Mustin S., Villemin G., Mustin C., Barrès O., Chamerois M., Gerard B. and Babut M. (2001) Composition, structure and size distribution of suspended particulates from the Rhine River. *Water Res.* **35**, 808–816.

Lewis D. C. and Cardile C. M. (1989) Hydrolysis of Fe III Solution to Hydrated Iron Oxides.

Li Z., Zhang T. and Li K. (2011) One-step synthesis of mesoporous two-line ferrihydrite for

effective elimination of arsenic contaminants from natural water. *Dalton Trans.* **40**, 2062–2066.

Liu Z., Tuo S., Colin C., Liu J. T., Huang C. Y., Selvaraj K., Chen C. T. A., Zhao Y., Siringan F. P., Boulay S. and Chen Z. (2008) Detrital fine-grained sediment contribution from Taiwan to the northern South China Sea and its relation to regional ocean circulation. *Mar. Geol.* **255**, 149–155. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.margeo.2008.08.003>.

Liu Z., Zhao Y., Colin C., Siringan F. P. and Wu Q. (2009) Chemical weathering in Luzon, Philippines from clay mineralogy and major-element geochemistry of river sediments. *Appl. Geochemistry* **24**, 2195–2205. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.025>.

Luckham P. F. and Rossi S. (1999) Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 43–92.

Mackenzie R. C. (1975) The Classification of Soil Silicates and Oxides. *Soil Components*, 1–25.

Manceau A., Skanthakumar S. and Soderholm L. (2014) PDF analysis of ferrihydrite: Critical assessment of the under-constrained akdalaite model. *Am. Mineral.* **99**, 102–108.

Mavrocordatos D., Perret D. and Leppard G. G. (2007) Characterisation of colloids by electron microscopy. In: Wilkinson KJ, Lead JR (eds) Environmental colloids and particles: behaviour, separation and characterization. In: Buffle J, van Leeuwen P (series eds) IUPAC series on analytical and physical chemist eds. K. Wilkinson, J. Lead, J. Buffle, and P. van Leeuwen. **10**, 58–76.

Le Meur M. (2016) Matières en suspension de la Moselle (Lorraine , France) : caractérisation minérale et organique et réactivité vis-à-vis des contaminants métalliques Mathieu Le Meur To cite this version : HAL Id : tel-01501675 soutenance et mis à disposition de l'ens. Université de Lorraine.

Le Meur M., Mansuy-Huault L., Lorgeoux C., Bauer A., Gley R., Vantelon D. and Montargès-Pelletier E. (2017) Spatial and temporal variations of particulate organic matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation. *Org. Geochem.* **110**, 45–56. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.04.003>.

Le Meur M., Montargès-Pelletier E., Bauer A., Gley R., Migot S., Barres O., Delus C. and Villiéras F. (2016) Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France): evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes. *J. Soils Sediments* **16**, 1625–1642. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-015-1335-8>.

Meyers P. A. and Ishiwatari R. (1993) Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* **20**, 867–900.

Michel F. M., Ehm L., Antao S. M., Lee P. L., Chupas P. J., Liu G., Strongin D. R., Schoonen M. A. A., Phillips B. L. and Parise J. B. (2007) The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science (80-.)*. **316**, 1726–1729.

Mikutta R., Mikutta C., Kalbitz K., Scheel T., Kaiser K. and Jahn R. (2007) Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2569–2590.

Monsan P., Bozonnet S., Albenne C., Joucla G., Willemot R. M. and Remaud-Siméon M. (2001) Homopolysaccharides from lactic acid bacteria. *Int. Dairy J.* **11**, 675–685.

Montarges-Pelletier E., Jeanneau L., Faure P., Bihannic I., Barres O. and Lartiges B. S. (2007) The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials. *Environ. Geol.* **53**, 85–102.

Morin A. (1998) In Polysaccharides, Ed. Marcel Dekker, Inc: N. Y., Basel, Hong-Kong. , 275–296.

Mpofu P., Addai-Mensah J. and Ralston J. (2004) Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions: Effect of polymer structure type. *Miner. Eng.* **17**, 411–423.

Muller JP, Manceau A, Calas G, Allart T, Ildefonse P H. J. (1995) Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: Relations with formation conditions of low temperature systems. , 1115 – 1155.

Nachtegaal M. and Sparks D. L. (2004) Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **276**, 13–23.

- Olivié-Lauquet G., Allard T., Bertaux J. and Muller J. P. (2000) Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa). *Chem. Geol.* **170**, 113–131.
- Le Pape P., Quantin C., Morin G., Jouvin D., Kieffer I., Proux O., Ghanbaja J. and Ayrault S. (2014) Zinc speciation in the suspended particulate matter of an urban river (Orge, France): Influence of seasonality and urbanization gradient. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 11901–11909.
- Ramos-Tejada M. del M., Ontiveros A., del Carmen Plaza R., Delgado A. V. and Durán J. D. G. (2003) A rheological approach to the stability of humic acid/clay colloidal suspensions. *Rheol. Acta* **42**, 148–157.
- Ramos-Tejada M. del M., de Vicente J., Ontiveros A. and Durán J. D. (2001) Effect of humic acid adsorption on the rheological properties of sodium montmorillonite suspensions. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **45**, 1159–1172.
- Rancourt D. G., Thibault P. J., Mavrocordatos D. and Lamarche G. (2005) Hydrated ferric oxide precipitation in the presence of nonmetabolizing bacteria: Constraints on the mechanism of a biotic effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 553–577.
- Rey-Castro C., Mongin S., Huidobro C., David C., Salvador J., Garcés J. L., Galceran J., Mas F. and Puy J. (2009) Effective affinity distribution for the binding of metal ions to a generic fulvic acid in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 7184–7191.
- Rose J., Manceau A., Masion A. and Bottero J. Y. (1997) Structure and mechanisms of formation of $\text{FeOOH}(\text{NO}_3)$ oligomers in the early stages of hydrolysis. *Langmuir* **13**, 3240–3246.
- Rout K., Mohapatra M. and Anand S. (2012) 2-Line ferrihydrite: synthesis, characterization and its adsorption behaviour for removal of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ from aqueous solutions. *Dalt. Trans.* **41**, 3302. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2dt11651k>.
- Russell J. D. (1979) Infrared spectroscopy of ferrihydrite: Evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay Miner.* **14**, 109–114.
- Saleh A. M. and Jones A. A. (1984) The crystallinity and surface characteristics of synthetic ferrihydrite and its relationship to kaolinite surfaces. *Clay Miner.* **19**, 745–

755.

Schwertmann U. (1991) Solubility and dissolution of iron oxides. *Iron Nutr. Interact. Plants*, 3–27. Available at: http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-3294-7_1.

Schwertmann U. and Cornell R. M. (2000) *Iron oxides in the laboratory, preparation and characterization.*,

Schwertmann U., Friedl J. and Stanjek H. (1999) From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *J. Colloid Interface Sci.* **209**, 215–223. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979798958994>.

De Segura A. G., Alcalde M., López-Cortés N., Plou F. J. and Ballesteros A. (2004) Modulating the synthesis of dextran with the acceptor reaction using native and encapsulated dextransucrases. *Food Technol. Biotechnol.* **42**, 337–342.

Sidebotham R. L. (1974) Dextrans. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **30**, 371–444.

Simon B., Janine L. B., Yao De Y., Graeme J. J. and Paul J. (2000) Molecular weight dependence of the depletion interaction between silica surfaces in solutions of sodium poly(styrene sulfonate). *Langmuir* **16**, 9242–9248.

Soro N. S. (2003) Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. *Thesis Univ. Limoges.*

Spencer R. G. M., Aiken G. R., Wickland K. P., Striegl R. G. and Hernes P. J. (2008) Seasonal and spatial variability in dissolved organic matter quantity and composition from the Yukon River basin, Alaska. *Global Biogeochem. Cycles* **22**, 1–13.

Straub K. L., Hanzlik M. and Buchholz-Cleven B. E. E. (1998) The use of biologically produced ferrihydrite for the isolation of novel iron-reducing bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.* **21**, 442–449.

Straub K. L. and Schink B. (2004) Ferrihydrite reduction by *Geobacter* species is stimulated by secondary bacteria. *Arch. Microbiol.* **182**, 175–181.

Stumm W. and Sulzberger B. (1992) The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3233–3257.

Tertre E., Beaucaire C., Coreau N. and Juery A. (2009) Modelling Zn(II) sorption onto

clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Appl. Geochemistry* **24**, 1852–1861. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.06.006>.

Tharwat Tadros (2003) Nanobubbles and the hydrophobic attraction. *Adv. Colloid Interface Sci.* **104**, 75–91.

Tipping E., Lofts S. and Lawlor A. (1998) Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system. *Sci. Total Environ.* 210–211, 63–77. doi:10.1016/S0048-9697(98)00045-X.

Villacís-García M., Ugalde-Arzate M., Vaca-Escobar K., Villalobos M., Zanella R. and Martínez-Villegas N. (2015) Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Bol. la Soc. Geol. Mex.* **67**, 433–446.

Voegelin A., Senn A. C., Kaegi R., Hug S. J. and Mangold S. (2013) Dynamic Fe-precipitate formation induced by Fe(II) oxidation in aerated phosphate-containing water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **117**, 216–231. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.022>.

Wang F., Chen J. and Forsling W. (1997) Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 448–453.

Warren L. A. and Haack E. A. (2001) Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Rev.* **54**, 261–320.

Warren L. A. and Zimmermann A. P. (1994) Suspended particulate grain size dynamics and their implications for trace metal sorption in the Don River. *Aquat. Sci.* **56**, 348–362.

Wells M. L., Kozelka P. B. and Bruland K. W. (1998) The complexation of “dissolved” Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI. *Mar. Chem.* **62**, 203–217.

Werner S. and Morgan J. J. (1995) Chemical Equilibria and rates in natural waters. In *Aquatic Chemistry* pp. 690–691, 750–751.

Wilkinson K. J., Nègre J. C. and Buffle J. (1997) Coagulation of colloidal material in surface waters: The role of natural organic matter. *J. Contam. Hydrol.* **26**, 229–243.

Yong R. N. and Ohtsubo M. (1987) Interparticle action and rheology of kaolinite-

amorphous iron hydroxide (ferrihydrite) complexes. *Appl. Clay Sci.* **2**, 63–81.

Young L. B. and Harvey H. H. (1992) The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1175–1186.

Yuan P., Annabi-Bergaya F., Tao Q., Fan M., Liu Z., Zhu J., He H. and Chen T. (2008) A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *J. Colloid Interface Sci.* **324**, 142–149.

Chapitre II) Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, il sera décrit les différents constituants utilisés, les différentes synthèses pour former les agrégats modèles souhaités ainsi que les principales techniques d'analyses existantes pour étudier les échantillons synthétisés. Les caractéristiques recherchés pour ces échantillons sont la taille des particules en suspension et leur turbidité permettant de vérifier la formation des agrégats et leur stabilité en solution. L'évolution de la charge des particules ainsi que les images de microscopie apportent les informations sur l'organisation des constituants à la surface des agrégats. La composition et l'organisation dans les agrégats sont obtenues grâce aux spectres Infrarouges. La structure des oxyhydroxydes de fer présent dans les agrégats est étudié à partir des spectres d'absorption des rayons X.

La Figure 1 décrit les différentes synthèses de manière simplifiée les différents constituants et les synthèses effectuées où les résultats des analyses seront décrits dans les chapitres suivants : les suspensions mixtes illite-polysaccharide (chapitre III), l'agrégat d'oxyhydroxydes de fer et d'illite et les suspensions mixtes illite-FeH-Dextran (chapitre IV).

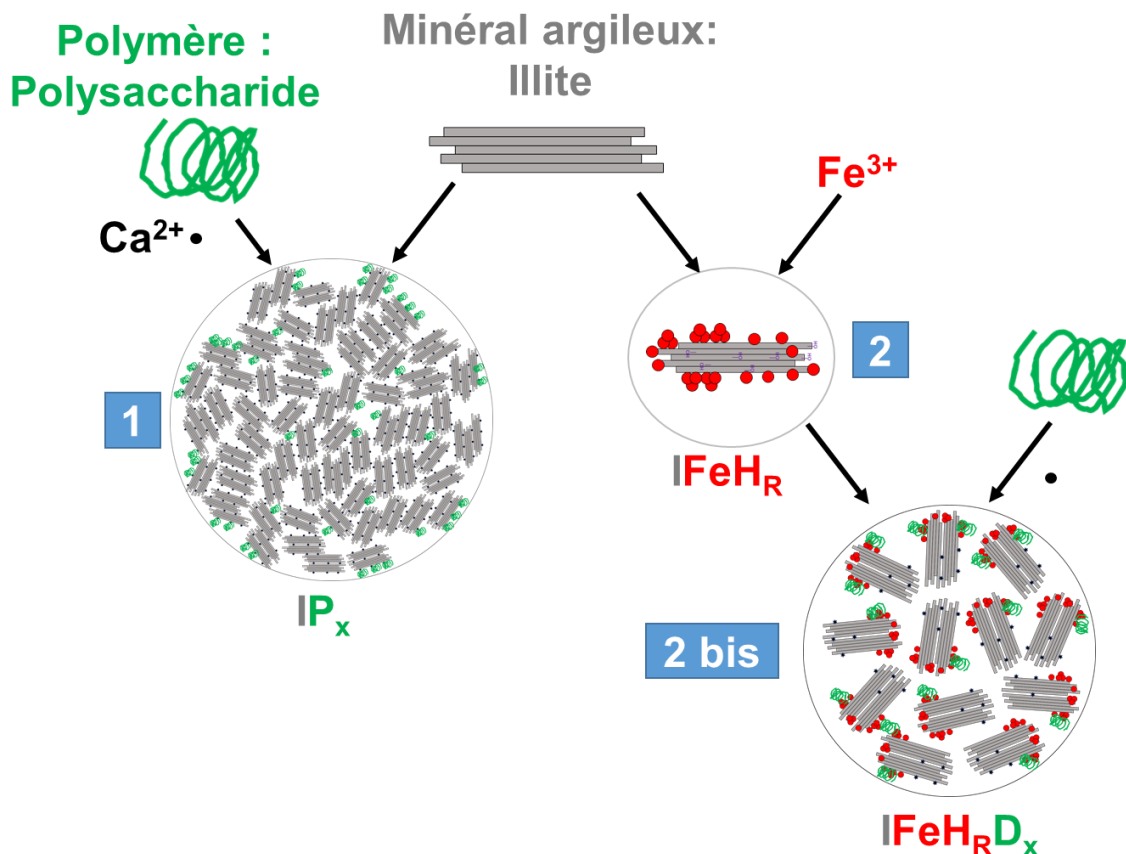


Figure 1 : Schéma simplifié général des différentes synthèses effectuées : 1-suspensions mixtes illite-polysaccharide, 2-l'oxyhydroxyde d'illite-Fe et 2 bis-suspensions mixtes illite-FeH-Dextran

1. MATERIAUX ET PRODUITS CHIMIQUES PURS

1.1 Minéral argileux : l'illite du Puy en Velay

Le minéral argileux utilisé pour toutes les synthèses est l'illite du Puy (gisement de Puy en Velay). Le matériau de départ est préalablement purifié et trié en taille pour obtenir un échantillon plus homogène en composition minéralogique et en taille de particules (Blachier et al., 2014; Le Meur, 2016).

La purification a été effectuée comme suit : 40 g d'argile ont été dispersés dans un litre de solution molaire d'acétate de sodium ajustée à pH 5 par l'ajout d'acide acétique 0.1M. La suspension est chauffée à 80°C pendant 2 h, puis agitée pendant 12 h, puis centrifugée pendant 20 min à 25 700 g (13000 tr/min). Le culot est ensuite dispersé dans une solution de chlorure de sodium (NaCl 1M) pendant 12 h afin de saturer les sites échangeables en sodium, puis centrifugé pendant 20 min à 25 700 g (13000 tr/min) à deux reprises. Le culot est ensuite dispersé dans de l'eau ultra-pure pendant 12 h. Enfin, la suspension d'argile est dialysée (Spectra/Por® Membrane MWCO 50 kD) pour éliminer les ions en excès. La dialyse est effectuée jusqu'à ce que la solution externe atteigne une valeur seuil de conductivité électrique inférieure à 10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La suspension est ensuite centrifugée pendant 1 h à 25 700 g (13000 tr/min). Le culot obtenu est constitué de deux parties : la partie inférieure du culot, plutôt grisâtre, correspond aux particules de plus grande taille et est définie comme la fraction de taille 2, la partie supérieure est sous la forme d'un gel verdâtre et est définie comme la fraction granulométrique la plus fine, c'est la taille 3. La partie supérieure est récupérée puis lyophilisée.

Le détail des analyses effectuées sur l'illite peut être téléchargé sur ORDAR (<https://doi.org/10.24396/ORDAR-28>). L'analyse minéralogique par diffraction aux rayons X met en évidence la présence d'impuretés pour les fractions granulométriques les plus grosses (Taille 1 et Taille 2). Ces impuretés, essentiellement du quartz et de la kaolinite sont quasi totalement éliminées et deviennent très minoritaires pour la taille 3.

La mesure de la CEC, effectuée par échange cationique en utilisant de la cobalti-hexamine (spectrophotomètre UV-Visible (UV2501-PC Shimadzu)) (Ciesielski et Sterckeman 1997), donne une CEC de 20 meq/100g de matière sèche pour la taille 3. La valeur de la CEC estime le nombre de sites cationiques échangeables disponibles à la surface de l'illite.

Pour l'ensemble des synthèses, l'illite de taille 3 est remise en suspension pendant 4 heures à température ambiante dans 100 ml d'eau ultra-pure pour obtenir une concentration de 200 mg.L⁻¹.

La Figure 2 récapitule les données de l'illite taille 3 nécessaires pour la suite des synthèses : des tailles de particules homogènes et aux alentours de 100 nm (a et b), une large distribution de mobilité électrophorétique centrée à $-3,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (b), les bandes vibrationnelles d'élongation (ν_{OH}) et de déformation ($\delta_{\text{Si-O}}$, $\delta_{\text{O-H-Al}}$ et $\delta_{\text{Si-O-Al}}$) en infrarouge (c et d) et la composition élémentaire (Si, Al, O, Fe, K, Mg, Ca) (e).

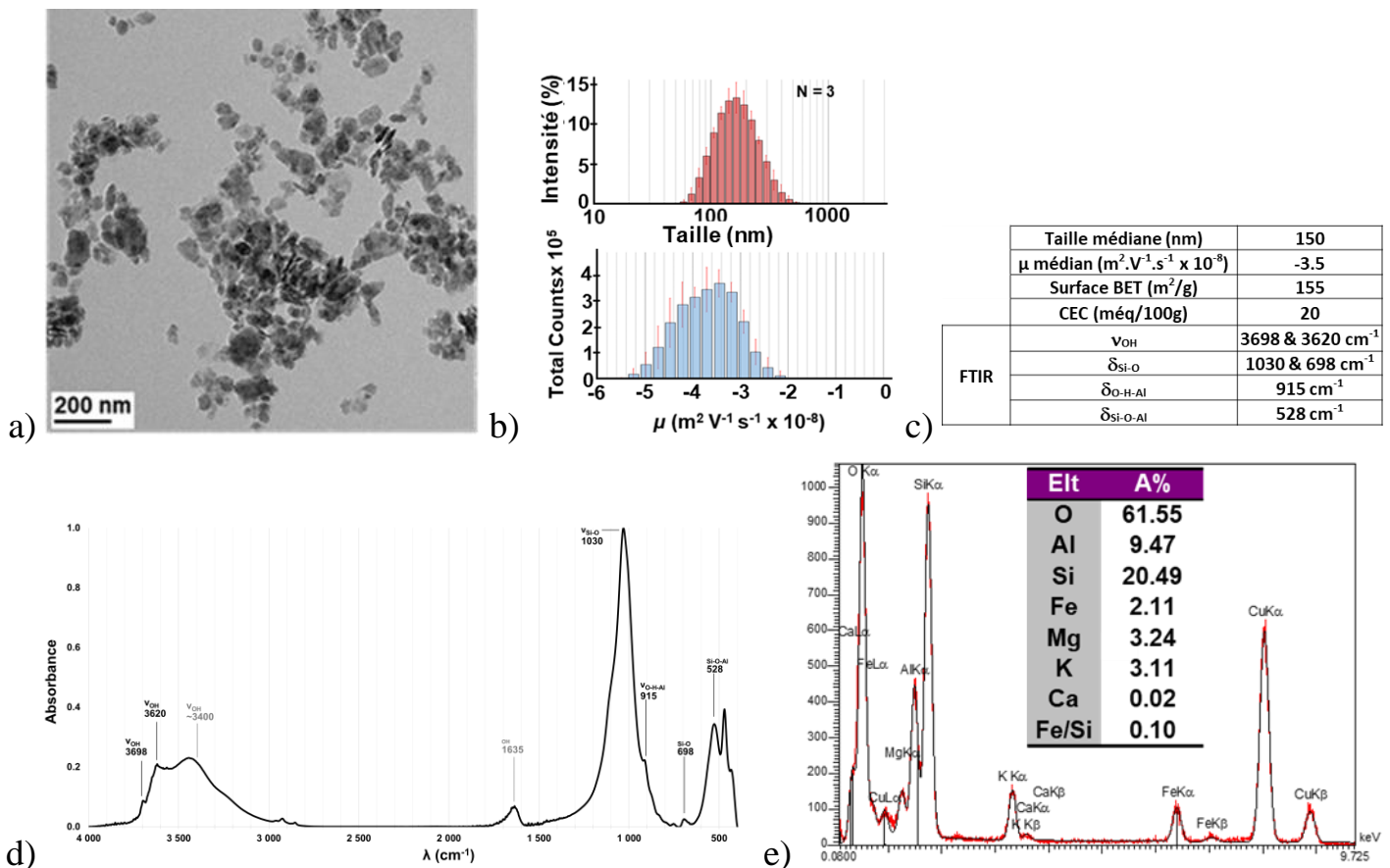


Figure 2 : Image de microscopie électronique à transmission (a), distribution en taille et de la mobilité électrophorétique (b), tableau réductif des valeurs (c), spectre FTIR en Transmission (d) et spectre EDXS (e) de l'illite taille 3

1.2 Produits chimiques utilisés pour la synthèse des agrégats

Deux polysaccharides sont sélectionnés : un polysaccharide neutre, le Dextran de Leuconostoc ssp., avec deux poids moléculaires différents (6k g/mol et 200k g/mol) acheté chez BioChemika et un polysaccharide chargé, l'Alginate de Sodium acheté chez Fluka, qui présente des fonctions carboxyliques (pKa entre 3,7 et 4,2). Avant toute synthèse, les suspensions de polysaccharides sont agitées pendant 4 heures à température ambiante

dans 100 ml d'eau ultra-pure pour obtenir les concentrations de 5, 10, 20 ou 100 mg.L⁻¹ équivalentes à 0,84, 1,67, 3,34 et 16,67 μmol.L⁻¹ respectivement.

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des agrégats contenant de la Ferrihydrite sont le Fe(NO₃)₃.9H₂O (qualité : 0.9999) et les pastilles de KOH d'Aldrich.

1.3. Synthèse des agrégats

Quatre types d'agrégats ont été préparés comme décrit dans la Figure 1, (i) l'illite-polysaccharide appelé ID_x ou IA_x, x étant la concentration de la solution de Dextran ou d'Alginate de sodium en mg.L⁻¹, (ii) l'oxyhydroxyde d'illite-Fe appelé IFeH_R, R étant le rapport Fe/illite et (iii) l'oxyhydroxyde d'illite-Fe appelé IFeH_RD_x

1.3.1 Synthèse des suspensions mixtes illite-polysaccharide

Comme le décrit la Figure 3, un ion divalent (Ca²⁺) et le polysaccharide sont ajoutés à la suspension aqueuse de particules d'illite pour former les suspensions mixtes illite-polysaccharide. Pour cela, 50 mL d'une solution de CaCl₂ et 50 mL d'une suspension de polysaccharide, préalablement agitées pendant 4 heures, sont ajoutées simultanément à 100 mL d'une suspension de 200 mg.L⁻¹ d'illite préalablement purifiée et dispersée dans de l'eau ultra-pure pendant 48 heures. Le mélange est agité puis dialysé à plusieurs reprises (Spectra/Por® Membrane MWCO 1 kD) jusqu'à ce que la conductivité de la suspension soit proche de celle de l'eau ultra-pure (<10 μS.cm⁻¹).

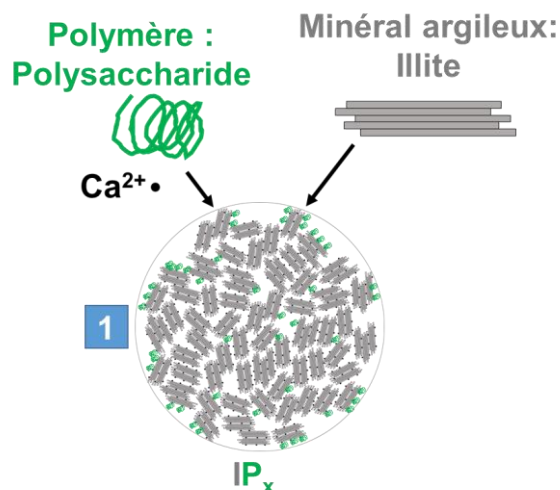


Figure 3 : Schéma simplifié général des suspensions mixtes illite-polysaccharide

Pour mieux mettre en évidence l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés (composition, organisation) des agrégats produits, on a fait varier les temps d'agitation, les concentrations en CaCl₂ et en Dextran. Ainsi, quatre temps d'agitation du mélange (1, 2, 4 et 24 heures), quatre concentrations en CaCl₂ (10⁻⁴, 5.10⁻⁴, 10⁻³ et 10⁻² M), quatre

concentrations en Dextran 6 kg.mol^{-1} (5, 10, 20, 100 mg.L^{-1} ou 0,84, 1,67, 3,34 et 16,67 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ respectivement), deux poids moléculaires en Dextran (6 et 200 kg.mol^{-1}) et deux polysaccharides (Dextran et Alginate de sodium) ont été utilisés pour les synthèses.

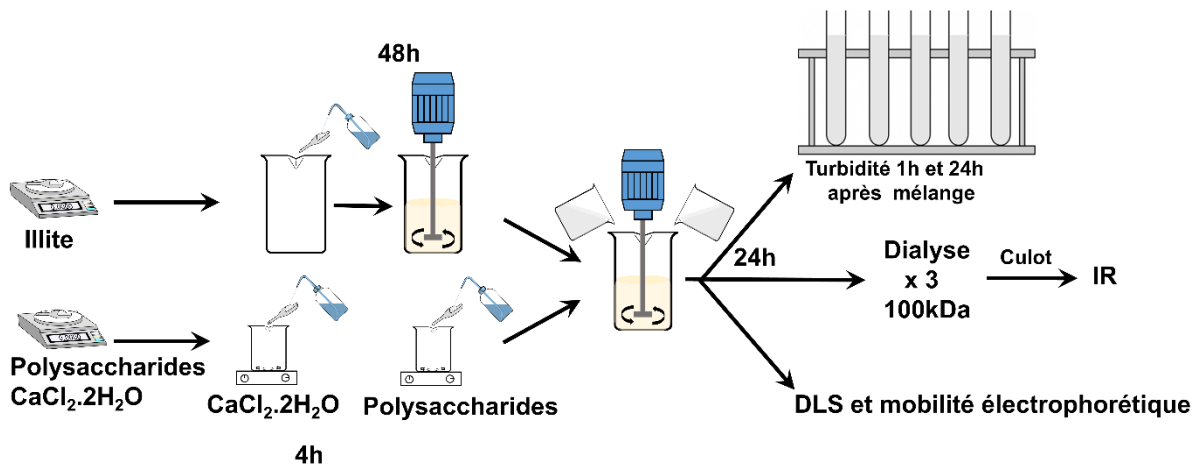


Figure 4 : Schéma de la synthèse et des analyses des suspensions mixtes

La Figure 4 retranscrit les différentes étapes de la synthèse des suspensions mixtes ainsi que les analyses effectuées (spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier, mesure de la turbidité, de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et de la mobilité électrophorétique). Les résultats de ces analyses seront décrits dans le chapitre III illite et polysaccharides.

1.3.2 Synthèse de l'agrégat d'oxyhydroxydes de fer et d'illite (IFeH_R)

La principale étape de la synthèse des agrégats d'oxyhydroxydes de fer et d'illite est l'hydrolyse basique d'un sel ferrique (nitrate de fer III) en présence de particules d'illite (Figure 5).

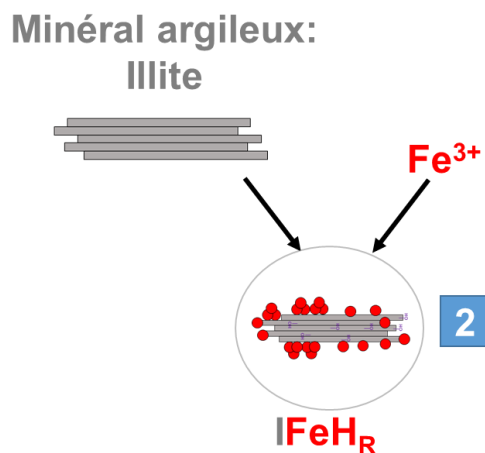


Figure 5 : Schéma simplifié général de l'oxyhydroxyde d'illite-Fe

Les produits obtenus sont ensuite différenciés selon le rapport initial fer/illite, R. Ce rapport a été calculé en fonction de la valeur CEC de l'illite et de la quantité de fer ajoutée à la suspension d'argile :

$$R = \frac{3C_{I\text{Fe}} \times V_{\text{Fe ad}}}{C_I V_I \times \text{CEC}} \quad (1)$$

où $3x C_{I\text{Fe}}$ est la concentration de la solution de nitrate de fer (10^{-4} M) exprimée en milliéquivalents par litre et $V_{\text{Fe ad}}$ le volume ajouté ($V_{\text{Fe ad}} = 2,7 ; 8$ et $26,7$ mL pour $R = 0,2 ; 0,6$ et 2 , respectivement). C_I ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$) et V_I (100 mL) sont respectivement la concentration et le volume de la suspension d'illite. La CEC a été mesurée et estimée à 20 meq pour 100 g d'illite (paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Pour les trois rapports R choisis, les rapports de masse Fe/illite étaient respectivement de $0,075 ; 0,22$ et $0,75 \text{ mg Fe par g d'illite}$.

Les conditions expérimentales ont été choisies pour favoriser la précipitation de l'oxyhydroxyde de fer sur les surfaces minérales argileuses plutôt qu'en solution. La solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et la solution de KOH ont été ajoutées simultanément à la suspension d'illite à l'aide d'une station Metrohm TITRANDO 809. Une telle procédure permet d'obtenir des conditions de synthèse reproductibles. La suspension initiale d'argile présente un pH proche de 6. La solution de fer (10^{-4}M , $\text{pH} = 3,5$) a été ajoutée à la suspension d'illite à une vitesse de $0,25 \text{ mL.min}^{-1}$ jusqu'à ce que le rapport Fe/illite R souhaité soit atteint ($R = 0,2, 0,6$ ou 2). Simultanément, du KOH a été ajouté à une vitesse de $0,1 \text{ mL.min}^{-1}$ jusqu'à ce que le pH atteigne $7,5 (\pm 0,2)$. La concentration de nitrate de fer a été fixée à 10^{-4} M , la solution de KOH a également été fixée à 10^{-3} M pour ralentir la cinétique d'hydrolyse. Ces conditions de pH et de concentration en fer devaient améliorer l'adsorption des cations ferriques ou des espèces de fer partiellement hydrolysées sur les sites d'échange cationique des particules d'illite. Des courbes de titrage (Figure 6) ont été réalisées à plusieurs reprises (deux fois pour $\text{IFeH}_{0,2}$ et IFeH_2 , neuf fois pour $\text{IFeH}_{0,6}$), et elles présentent une bonne reproductibilité.

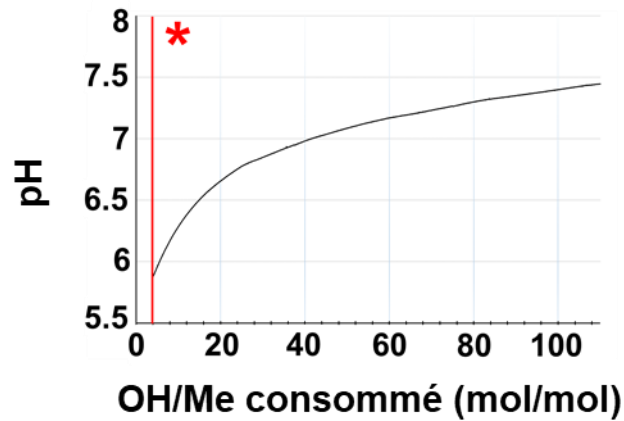


Figure 6 : Exemple de courbe de titration. $R = 0,2$, $[Fe(NO_3)_3].9H_2O = 10^{-4}M$; $[KOH] = 10^{-3}M$; vitesse d'addition du nitrate de fer : 0.25 mL.min^{-1} ; vitesse d'addition de KOH : 0.1 mL.min^{-1} ; concentration de la suspension d'illite : 200 mg.L^{-1} , volume initial de la suspension d'illite 100 mL . Valeur initiale du pH de la suspension d'illite : ~ 6 . * La ligne rouge indique la fin de l'addition de la solution de $[Fe(NO_3)_3].9H_2O$. $Me = Fe^{3+}$.

Des expériences supplémentaires ont été réalisées à une concentration de KOH plus faible (5.10^{-4} M) ou à une vitesse d'addition de KOH plus faible ($0,05 \text{ mL.min}^{-1}$) pour vérifier l'influence des conditions d'hydrolyse.

Les suspensions produites ont été lavées par dialyse pour éliminer les sels en excès (Spectra/Por® Membrane MWCO 1 kD) jusqu'à ce que la conductivité de la suspension soit proche de celle de l'eau ultra-pure ($<10 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$). Tous les précipités rincés ont ensuite été lyophilisés et stockés à 20°C avant de procéder à d'autres analyses. Les résultats obtenus pour ces échantillons seront décrits dans le chapitre IV.

1.3.3 Synthèse des suspensions mixtes illite-FeH-Dextran (IFeH_RD_x)

Les agrégats IFeH_RD_x ont été préparés par addition de 50 mL de solution de Dextran ($x = 10$ ou 100 mg.L^{-1}) et de 50 mL de solution de $\text{CaCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ 5.10^{-4} M qui contient un ion divalent favorisant l'agrégation des particules d'illite dans 100 mL de la suspension IFeH_R. Le mélange a été agité pendant 24 heures et dialysé à plusieurs reprises (Spectra/Por® Membrane MWCO 1 kD) jusqu'à ce que la conductivité de la suspension soit proche de celle de l'eau ultra-pure ($<10 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$). Une telle procédure de préparation a été adoptée afin d'obtenir des agrégats présentant les trois constituants, à savoir l'illite, les oxyhydroxydes de fer et le polymère organique (Figure 7). Les résultats seront décrits dans le chapitre IV.

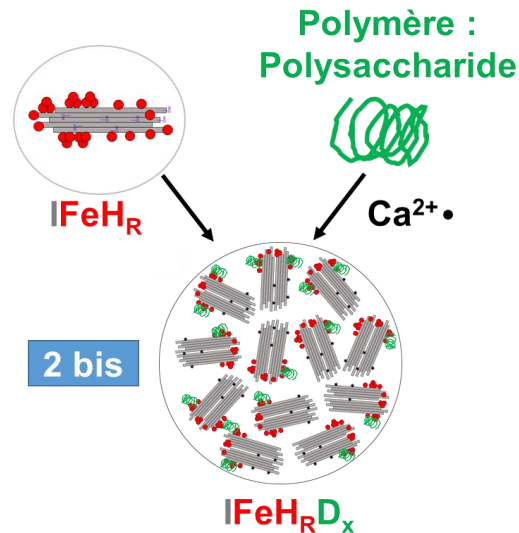


Figure 7 : Schéma simplifié général des suspensions mixtes illite-FeH-Dextran

Le choix des différentes concentrations en CaCl_2 , en illite, en polysaccharides et la teneur en (hydr)oxyde de fer ont été basés sur les observations faites en milieu aquatique naturel. Les concentrations en Ca dans les eaux des rivières continentales vont de quelques mg.L^{-1} à plusieurs 100 de mg.L^{-1} (exemple : Montarges-Pelletier et al., 2007). Une concentration de 5×10^{-4} M en CaCl_2 correspond à 20 mg.L^{-1} pour les ions Ca. La concentration de la suspension d'illite a été fixée à 100 mg.L^{-1} ou 200 mg.L^{-1} . Ces concentrations peuvent être comparées à la teneur en matières solides des eaux de rivière qui est de quelques mg.L^{-1} en régime de faible débit et peut atteindre 200 ou 300 mg.L^{-1} en régime de fort débit. La concentration de dextran et la teneur en (hydr)oxyde de fer ont été variées et parfois poussées à des valeurs élevées qui ne sont pas particulièrement pertinentes pour l'environnement, mais qui ont été utilisées pour démontrer les interactions entre les différents composants.

1.3.4 Synthèse des suspensions mixtes illite-Dextran-FeH (ID_xFeH_R)

Nous avons testé d'autres procédures en inversant l'ordre d'addition du dextran et la précipitation de l'oxyhydroxyde de fer. Pour cela des solutions de Dextran ($x = 10 \text{ mg.L}^{-1}$) et de Calcium ($5 \cdot 10^{-4}$ M) ont été ajoutées à la suspension d'illite (200 mg.L^{-1}) avant l'hydrolyse du fer ($R=0,1, 0,2$ et 1) (Figure 8). Les spectres IRTF présentés en annexe montrent que l'augmentation du rapport R semble diminuer la concentration en Dextran dans l'agrégat. Ces procédures ne sont donc pas adaptées pour obtenir des suspensions mixtes d'illite, d'oxyhydroxydes de fer et de Dextran.

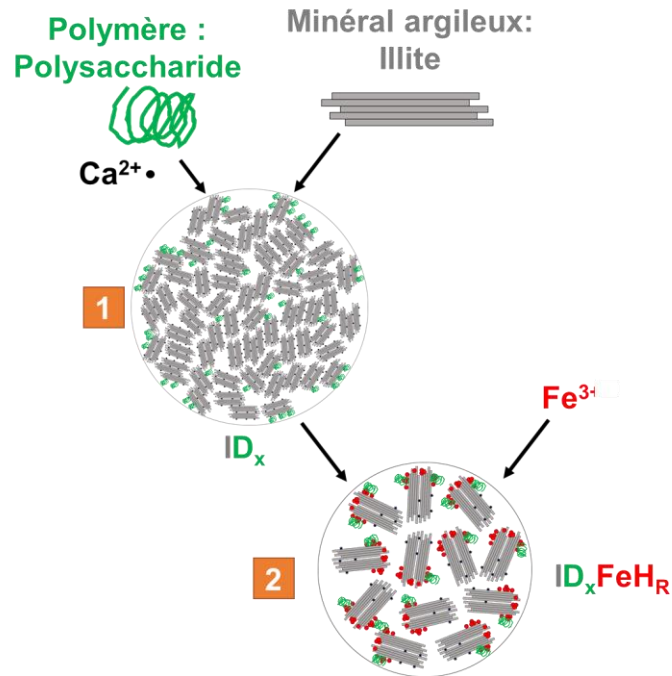


Figure 8 : Schéma simplifié général des suspensions mixtes illite-Dextran-FeH

2. ANALYSES DES AGREGATS BINAIRES ET TERNAIRES

Le mélange du polysaccharide avec l'illite et avec l'agrégat d'oxyhydroxyde de fer et d'illite ont été suivies par mesure de la turbidité, diffusion dynamique de la lumière et mesure de la mobilité électrophorétique pour suivre la floculation, la sédimentation et comprendre comment les constituants s'organisent dans les agrégats grâce à l'évolution de ces mesures. Des analyses par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier, en mode Transmission et en mode Réflexion Diffuse ont également été effectuées pour vérifier la présence du polysaccharide et mettre en évidence la co-localisation des composantes.

La présence des oxyhydroxydes de fer dans les agrégats a été observée par diffusion dynamique de la lumière, mesure de la mobilité électrophorétique et par microscopie électronique à transmission ainsi que par microscopie électronique à transmission par balayage. Pour étudier les espèces de fer résultant de l'hydrolyse du fer en présence de particules d'illite, des expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils K du fer ont été menées sur la ligne de lumière SAMBA (synchrotron SOLEIL, France).

2.1 Turbidité

Le turbidimètre permet d'avoir accès à la mesure de turbidité qui est la capacité d'un liquide à bloquer la lumière. Cette technique permet d'avoir accès à l'état de la suspension (suspension stable ou sédimentation des particules) et l'état d'avancement de l'agrégation.

Le principe est de faire passer un faisceau de lumière à travers une solution pour calculer la quantité de matière que la lumière diffuse. Elle est donc fonction de la quantité, de la densité, de la composition, de la taille et de la forme des particules en suspension et varie en fonction de la remise en suspension du sédiment et de la concentration en polysaccharides. La turbidité permet de déterminer l'état de dispersion de la suspension. Elle est exprimée en NTU (Nephelometric Turbidity Unit). La néphélométrie est une méthode pour mesurer la turbidité ; elle consiste à mesurer la lumière diffusée à 90° par rapport à la lumière incidente.

Pour chaque échantillon 2 x 25 mL sont prélevés et déposés dans deux tubes à essai. Les suspensions sont laissées à reposer pendant 1h et 24h et 15 mL des suspensions sont prélevés depuis le haut du tube à essai dans des cuvettes en verre pour être analysés dans un Turbidimètre HACH 2100AN.

2.2 Mobilité électrophorétique et Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La mesure du potentiel électrocinétique a été utilisée dans cette étude dans le but de connaître la charge de surface des particules d'argile et des floccs formés, afin d'évaluer les interactions électrostatiques inter-particulaires, et comprendre l'organisation mutuelle des différents constituants en fonction de l'évolution de cette charge. L'ensemble de particules formé, est appelé floc et le processus de sa formation est la floculation. Le floc peut sédimenter ou former des phases. Si l'agrégat se densifie, on dit qu'il coagule. Les agrégats se séparent généralement soit par sédimentation (s'ils sont plus denses que le milieu), soit par écrémage (s'ils sont moins denses que le milieu). En général, la coagulation est irréversible alors que la floculation peut être inversée par le processus de défloculation.

Les scientifiques Derjaguin, Verwey, Landau et Overbeek ont développé une théorie qui traite de la stabilité des systèmes colloïdaux (Verwey and Overbeek, 1948; Derjaguin and Landau, 1993). Cette théorie (DVLO) suggère que la stabilité d'une particule en solution dépend de sa fonction d'énergie potentielle totale V_T et est déterminée par la somme de l'énergie potentielle due au solvant (V_S), des forces attractives (V_A) de Van der Waals et des forces répulsives (V_R) de la double couche électrique qui existent entre les particules lorsqu'elles se rapprochent les unes des autres en raison du mouvement brownien qu'elles subissent :

$$V_T = V_A + V_R + V_S$$

V_S n'apporte généralement une contribution à l'énergie potentielle totale que sur les derniers nanomètres de séparation entre les particules. L'équilibre entre V_A et V_R est beaucoup plus important. Elles sont potentiellement beaucoup plus importantes et opèrent sur une distance beaucoup plus grande :

$$V_A = \frac{-A}{(12 \pi D^2)}$$

où A est la constante de Hamaker et D est la séparation des particules.

Le potentiel répulsif V_R est une fonction beaucoup plus complexe :

$$V_R = 2 \pi \varepsilon a \zeta^2 e^{-\kappa D}$$

où a est le rayon de la particule, π est la perméabilité du solvant, κ est une fonction de la composition ionique et ζ est le potentiel zêta.

La Figure 9 montre les forces d'attractions et de répulsions sous forme de ligne pointillée, et la somme de ces forces sous forme de ligne pleine. Cette somme présente un pic, et la théorie propose que les particules qui sont initialement séparées ne peuvent s'approcher les unes des autres en raison de la force répulsive (barrière énergétique). Par conséquent, si les particules ont une répulsion suffisamment élevée, la dispersion résistera à la floculation et le système colloïdal sera stable. Cependant, si la barrière énergétique est surmontée, la floculation ou la coagulation finira par avoir lieu.

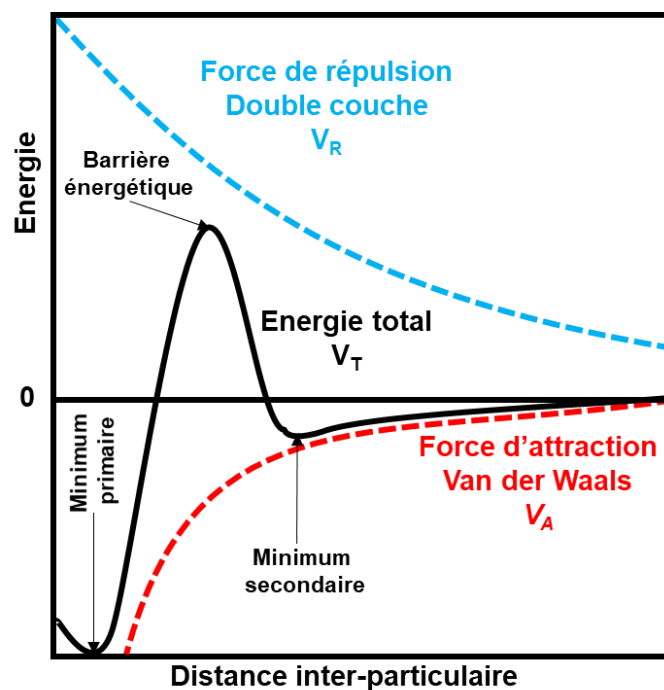


Figure 9 : Schéma de l'énergie totale d'interaction V_T entre deux particules d'après la théorie DLVO en fonction de la distance interparticulaire

Il existe deux mécanismes fondamentaux qui affectent la stabilité de la dispersion (Figure 10):

- La répulsion stérique. Elle implique que les polymères ajoutés au système s'adsorbent sur la surface des particules et empêchent les surfaces des particules d'entrer en contact étroit. Si une quantité suffisante de polymères est adsorbée, l'épaisseur du revêtement sera suffisante pour maintenir les particules séparées par les répulsions stériques entre les couches de polymères, et à ces séparations, les forces de van der Waals sont trop faibles pour faire adhérer les particules.
- La stabilisation électrostatique ou de charge. Il s'agit de l'effet sur l'interaction des particules dû à la distribution des espèces chargées dans le système.

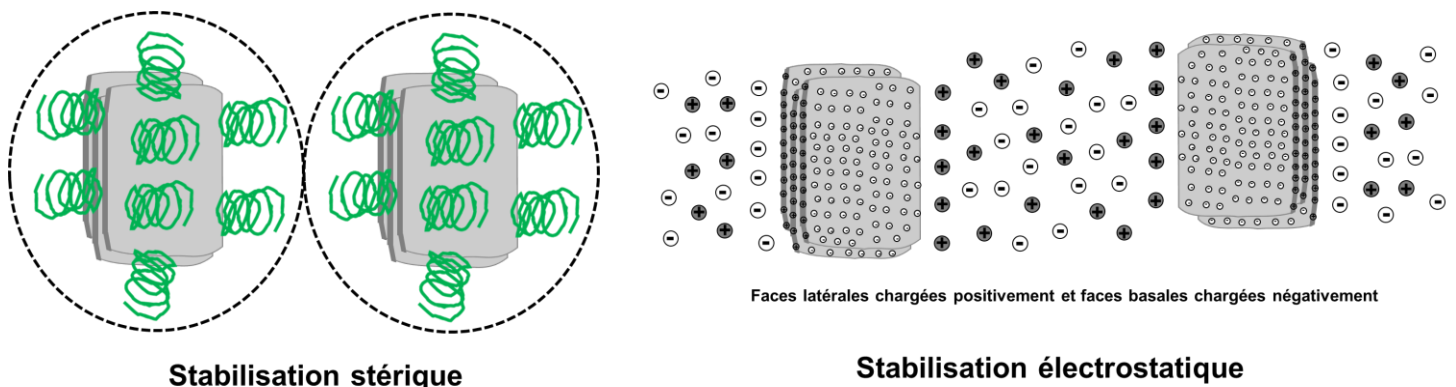


Figure 10 : Schémas d'une stabilisation stérique et électrostatique des dispersions colloïdales à pH faible

Le développement d'une charge nette à la surface de la particule affecte la distribution des ions dans la région interfaciale environnante, ce qui entraîne une concentration accrue de contre-ions, des ions de charge opposée à celle de la particule, près de la surface. Ainsi, une double couche électrique existe autour de chaque particule.

La couche liquide qui entoure la particule est constituée de deux parties : une région interne (couche Stern) où les ions sont fortement liés et une région externe (diffuse) où ils sont moins fermement associés (Figure 11). Dans la couche diffuse, il existe une limite théorique à l'intérieur de laquelle les ions et les particules forment une entité stable. Lorsqu'une particule se déplace sous l'effet de la gravité ou d'un champ électrique, les ions situés à l'intérieur de la frontière déplacent cette particule. Les ions situés au-delà de la limite restent avec le dispersant en vrac. Le potentiel à cette frontière (surface de cisaillement hydrodynamique) est le potentiel zêta.

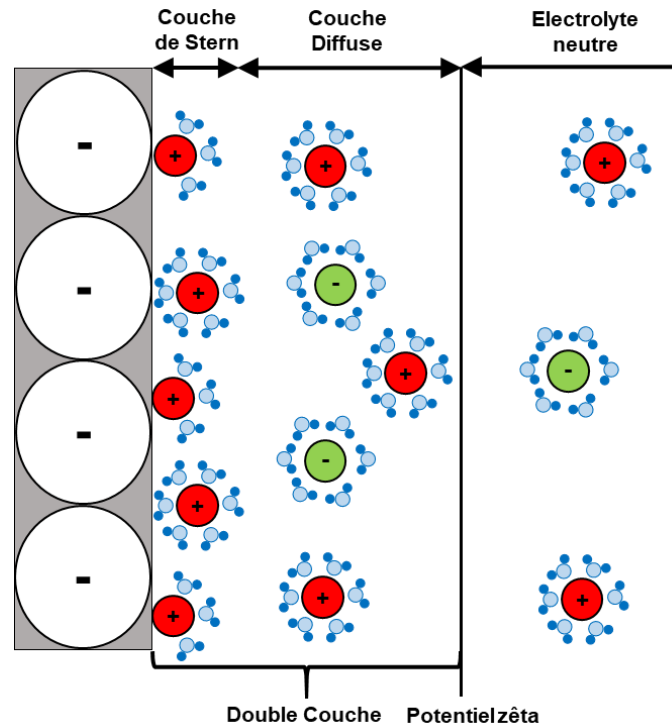


Figure 11 : Représentation schématique de la distribution ionique et du potentiel zêta à la surface d'une particule. Modifié d'après (Elimelech et al., 1998)

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un électrolyte, les particules chargées en suspension dans l'électrolyte sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Les forces visqueuses agissant sur les particules ont tendance à s'opposer à ce mouvement. Lorsque l'équilibre est atteint entre ces deux forces opposées, les particules se déplacent à une vitesse constante. Cette vitesse dépend de l'intensité du champ électrique ou du gradient de tension, de la constante diélectrique du milieu, de la viscosité du milieu et du potentiel zêta.

La vitesse d'une particule dans un champ électrique unitaire est appelée mobilité électrophorétique et est liée au potentiel zêta par l'équation de Henry :

$$\mu = \frac{2 \varepsilon z f(\kappa r)}{3\eta}$$

où μ = mobilité électrophorétique, z = potentiel zêta, ε = constante diélectrique, η = viscosité et $f(\kappa r)$ = fonction de Henry. Le paramètre r se réfère au rayon de la particule et donc κr mesure le rapport entre le rayon de la particule et l'épaisseur de la double couche électrique.

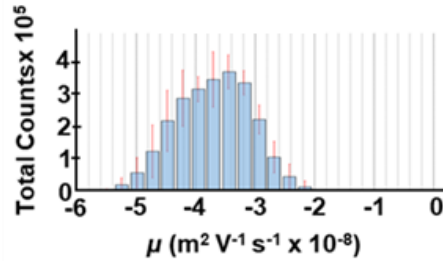


Figure 12 : Mesure de la mobilité électrophorétique d'une suspension d'illite. pH = 5,7

Les mesures sur notre suspension d'illite (pH = 5,7) ont été faites sans fond ionique pour mieux visualiser l'effet de l'ajout simultané du polysaccharide et du CaCl₂ ou de l'ajout de la solution de fer sur la mobilité électrophorétique de l'illite. Celle-ci est donc comprise entre - 5,2 et - 2,2 x 10⁻⁸ m².V⁻¹.s⁻¹.

La DLS est une technique d'analyse permettant d'obtenir la taille des particules dans une suspension. Les fluctuations locales de concentration causées par les changements incessants des positions relatives des particules soumises à des mouvements aléatoires de translation et de rotation (mouvements browniens), entraînent des fluctuations d'indice de réfraction qui entraînent à leur tour des fluctuations d'intensité de l'onde diffusée. L'analyse des variations de l'intensité de la lumière diffusée fournit des informations sur la taille des particules analysées et est faite à l'aide de la fonction d'auto-corrélation (FAC) entre le signal de l'intensité mesurée et le signal lui-même.

La FAC peut être calculée soit pour la résultante du champ électrique des ondes électromagnétiques diffusées par les particules, soit pour l'intensité de la lumière mesurée par le photodétecteur. La FAC du champ électrique, notée $G_{\theta}^{(1)}(\tau)$ est appelée FAC du premier ordre et la FAC de l'intensité, notée $G_{\theta}^{(2)}(\tau)$, est appelée FAC du second ordre. Les deux FACs sont exprimées par :

$$G_{\theta}^{(1)}(\tau) = \langle E(t, \theta) E^*(t + \tau, \theta) \rangle \text{ et } G_{\theta}^{(2)}(\tau) = \langle I(t, \theta) I(t + \tau, \theta) \rangle$$

où t est le temps et τ est le retard. E(t, θ) est l'amplitude du champ électrique et I(t, θ) est l'intensité de la lumière diffusée selon l'angle θ. < · > indique une moyenne dans le temps.

Les deux FACs sont normalisées par leur valeur maximale de telle sorte que les deux signaux (t,θ et t + τ,θ) deviennent non corrélés :

$$G_{\theta}^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E(t, \theta) E^*(t + \tau, \theta) \rangle}{\langle E(t, \theta) E^*(t, \theta) \rangle} \text{ et } G_{\theta}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t, \theta) I(t + \tau, \theta) \rangle}{\langle I(t, \theta) \rangle^2}$$

Ces deux FACs normalisées par la relation de Siegert :

$$G_{\theta}^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \left| G_{\theta}^{(1)}(\tau) \right|^2$$

où β (< 1) est un facteur instrumental qui dépend de la géométrie de l'instrument.

Pour un échantillon monomodal et mono-disperse de particules, la FAC du premier ordre décroît exponentiellement avec le retard τ . Cette fonction exponentielle a un taux de décroissance Γ et elle est exprimée par :

$$G_{\theta}^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau)$$

Le taux de décroissance est lié aux mouvements browniens des particules. Ces mouvements sont caractérisés par deux coefficients de diffusion, de translation et de rotation. Dans le cas des particules sphériques, les mouvements de rotation sont indiscernables et n'ont pas d'effet sur la diffusion de la lumière. Le coefficient de diffusion des particules sphériques est donc égal au coefficient de translation. La relation entre le taux de décroissance Γ et le coefficient de diffusion translationnelle, D_T est donnée par :

$$\Gamma = D_T q^2$$

où q est le module du vecteur de diffusion à l'angle θ . Le vecteur de diffusion est défini par $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ où \vec{k}_d est le vecteur d'onde de la lumière diffusée et \vec{k}_i est le vecteur d'onde de la lumière incidente. Le module du vecteur de diffusion est donné par :

$$q = \frac{4\pi n_m}{\lambda_0} \sin(\theta/2)$$

où n_m est l'indice de réfraction du milieu de dispersion et λ_0 est la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide. Dans le cas d'une suspension diluée, le coefficient de diffusion de translation, D_T , est directement lié au rayon hydrodynamique des particules, R_h , par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D_T = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \text{ ou } \frac{kT}{3\pi\eta D_h}$$

où k , T et η sont respectivement la constante de Boltzmann, la température absolue de l'échantillon et la viscosité du milieu de dispersion.

Pour un échantillon polydispersé, chaque particule contribue avec sa propre fonction exponentielle. La FAC peut être représentée par une sommation de fonctions exponentielles, de différents taux de décroissance, pondérées par une distribution. Cette distribution est pondérée en intensité par les particules qui contribuent chacune avec une fonction exponentielle d'un taux de décroissance Γ .

Le modèle de détermination de la taille des particules est sphérique tandis que les particules d'illite sont sous la forme de plaquettes (Figure 13). Cette approximation de la taille va générer une plus large distribution pour les particules d'illite seules tandis que pour les agrégats, ils seront potentiellement plus proches du modèle sphérique.

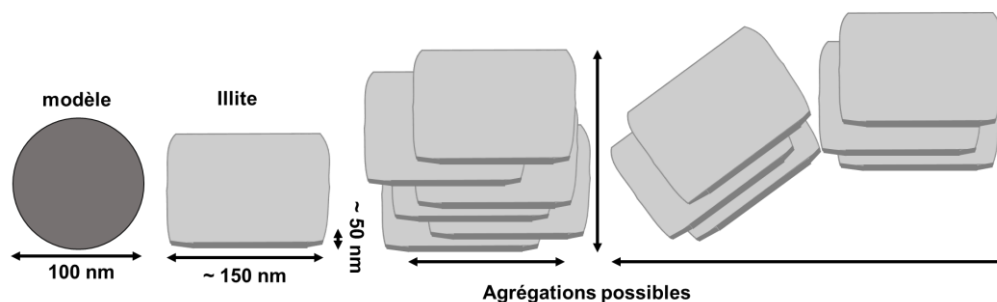


Figure 13 : Schémas de la particule sphérique modèle, d'une particule d'illite et des agrégats formés éventuels.

Un millilitre de la suspension est prélevé et injecté dans un capillaire en forme de U, de 6 cm de longueur et 2 mm de rayon, puis analysé à l'aide d'un Zetasizer NanoZS avec une source laser de 633 nm (Malvern Instruments®) et un champ électrique imposé de 25 V.cm⁻¹.

La cuve utilisée pour la mesure de taille est la même que pour l'analyse de la mobilité électrophorétique.

Les mesures sur la suspension d'illite et sur les suspensions IFeH_R sont faites après dialyse (pH = 5,7 pour toutes les suspensions) pour mieux visualiser l'effet de l'ajout du fer. Contrairement aux suspensions ID_x et aux suspensions IFeH_RD_x qui sont faites à la fin de l'agitation (pH = 5,9 et la force ionique est égale à 1,5 x 10⁻³ M pour toutes les suspensions).

2.3 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques¹ mais également des minéraux (Farmer, 1974; Russell, 1979; Vempati et al., 1990; J. Madejova, 1994; Vantelon et al., 2001; Zhen et al., 2017).

La spectrométrie infrarouge mesure la diminution de l'intensité du rayonnement (entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹) qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les liaisons d'un groupement chimique, vont vibrer en absorbant l'énergie du rayonnement incident (Figure 14).

¹(Parfitt et al., 1997; Kubicki et al., 1999; Chen et al., 2002; Kaiser et al., 2007)

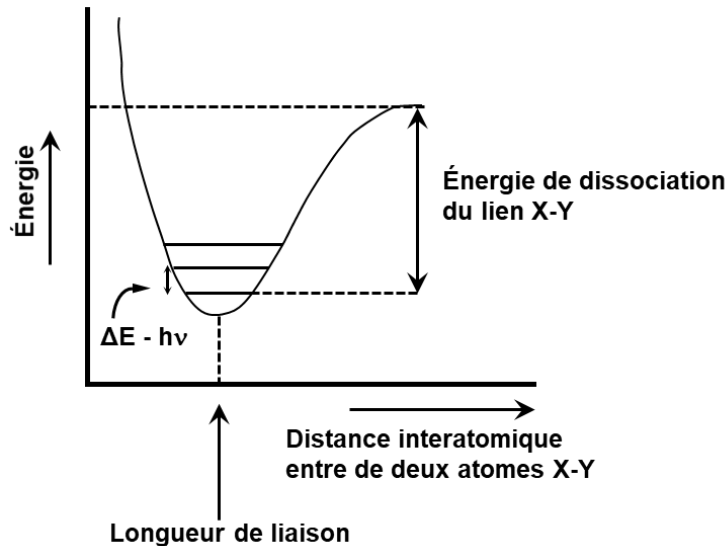


Figure 14 : Diagramme présentant les niveaux d'énergie de vibration d'une molécule

La fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force de liaison. Cette fréquence est donnée par la loi de Hooke :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec ν : fréquence ou nombre d'onde de vibration (cm^{-1}), k constante de force de la liaison et μ masse réduite ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$).

Si on considère une radiation d'intensité I_0 pénétrant une cellule d'absorption de longueur l , contenant une substance absorbante de concentration C , la radiation ressort avec une intensité I liée, entre autres, à l'absorption du milieu.

On décompose la radiation sur une gamme de nombre d'onde appropriée, de ν_1 à ν_2 , et la mesure de I_0/I donne un spectre d'absorption avec les nombres d'onde des transitions excitées. Il est ainsi possible de déterminer la nature des différentes entités absorbantes. L'absorbance A , définie par $\log_{10}(I_0/I)$, est d'après la loi de Beer-Lambert, proportionnelle à C et l , ce qui donne :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\nu) l C$$

Une absorption n'est observée que lorsque la vibration traduit une variation du moment dipolaire électrique. Ces vibrations peuvent être de différentes natures : déformation (bending), élongation (stretching) symétrique ou antisymétrique, cisaillement (scissoring), bascule (rocking), agitation hors du plan (wagging) et torsion (twisting) (Figure 15).

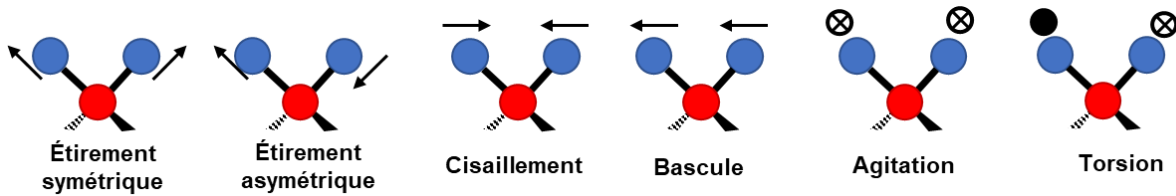


Figure 15 : Modes de vibrations

Chaque groupement chimique est caractérisé par plusieurs modes de vibrations mesurés en longueur d'onde. En mode transmission une partie du rayonnement dans le domaine spectral d'intérêt est absorbé par l'échantillon et d'autant plus lorsqu'il contient de l'eau ou de la MO. En mode réflexion diffuse, le faisceau réfléchi pénètre l'échantillon et est dispersé dans toutes les directions de l'espace par des effets de diffraction, réfraction et réflexion et d'autant plus lorsque l'échantillon contient des minéraux argileux (Milosevic and Berets, 2002; T. Armaroli et al., 2004; Cruz-Diaz et al., 2020). Ces techniques sont donc adaptées pour confirmer la présence du polysaccharide et suivre l'évolution des groupements de surface de l'illite.

Pour chaque analyse en IRTF, 1 mg d'échantillon centrifugé, lavé et séché, est déposé sur une feuille d'aluminium (IR en mode réflexion diffuse) ou mélangé à 200 mg de KBr déshydraté et pastillé à l'aide d'une presse (6 bars) (IR en mode transmission). Le mode Transmission donne une information sur l'ensemble de l'échantillon et le mode réflexion diffuse informe sur la composition à la surface de l'échantillon (Figure 16).

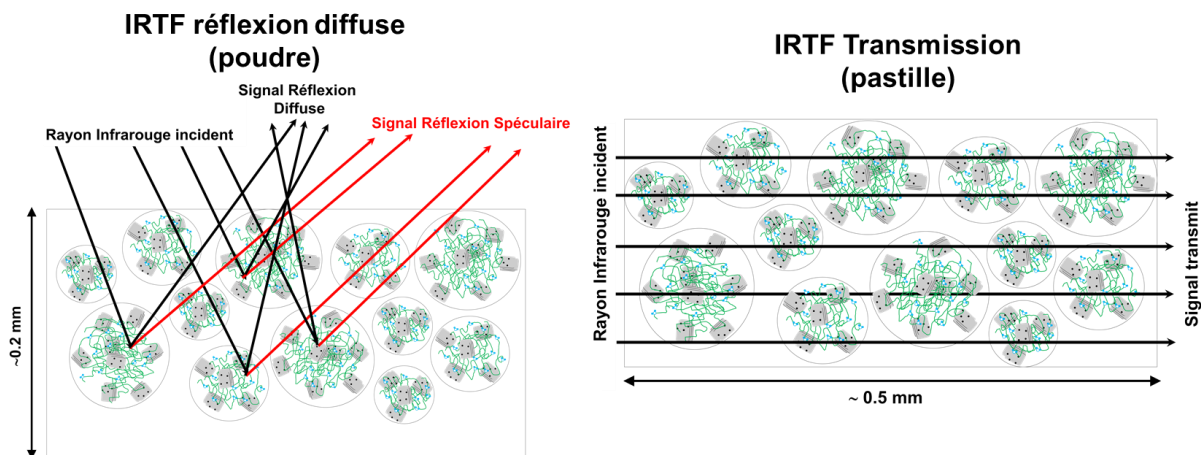


Figure 16 : Schéma de l'IRTF en mode Transmission et en mode Réflexion Diffuse. Inspiré des schémas de T Armaroli, Bécue, and Gautier 2004; Cruz-Diaz et al. 2020; Milosevic and Berets 2002

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Brucker Vector 22 au LIEC avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 spectres par échantillon pour les deux modes sur une gamme de 4000 à 400 cm^{-1} . L'échantillon est analysé sous flux continu d'azote afin de limiter l'impact de l'eau présente dans l'air sur le spectre.

2.4 Microscopie électronique à transmission (MET) et Microscopie électronique à transmission par balayage (STEM)

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) et la Microscopie électronique à transmission par balayage (STEM) permettent une analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique. Ces techniques reposent sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon.

Dans le cas du MET (Figure 17), l'échantillon est placé sous un faisceau d'électrons, et un système de lentilles magnétiques est utilisé pour projeter l'image électronique de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui la transforme en image optique. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre quelques nanomètres. Cette résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les distorsions des images (astigmatisme) dues aux lentilles magnétiques.

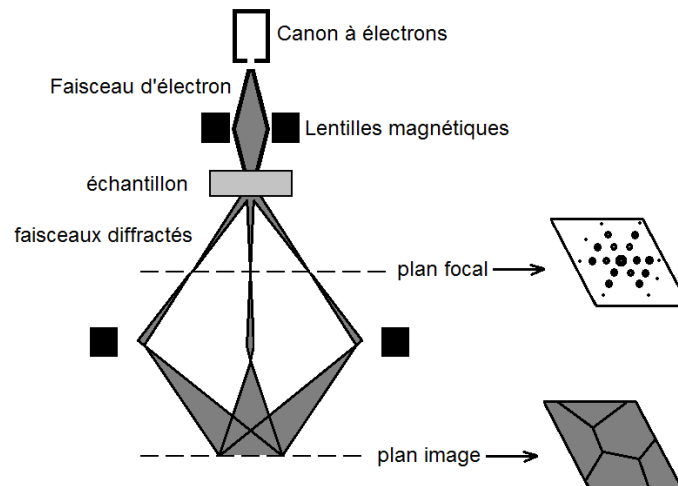


Figure 17 : Schéma du principe de fonctionnement d'un Microscopie électronique en Transmission

Un STEM fonctionne comme un MET en exploitant les interactions d'électrons fortement accélérés traversant un échantillon. Toutefois dans la microscopie STEM, le faisceau d'électrons est focalisé sur une zone très restreinte, et balaie l'échantillon dans une configuration de trame (Figure 18). La position du faisceau est alors combinée avec le signal détecté pour produire une image. Les électrons traversent l'échantillon et interagissent avec lui en étant dispersés de façon élastique et/ou inélastique. La direction (angle) dans laquelle les électrons sont élastiquement dispersés dépend du nombre atomique des éléments qui composent l'échantillon. Avec un faisceau d'électrons finement focalisé, des images de très haute résolution spatiale sont réalisables. De plus, avec des

détecteurs haut angle qui enregistrent les électrons dispersés, il est possible d'obtenir des images à résolution atomique où le contraste est directement lié au numéro atomique des atomes que contient l'échantillon (images DF ou Z-contraste). Ces techniques sont donc essentielles pour détecter la présence de l'oxyhydroxyde de fer sur les particules d'illite.

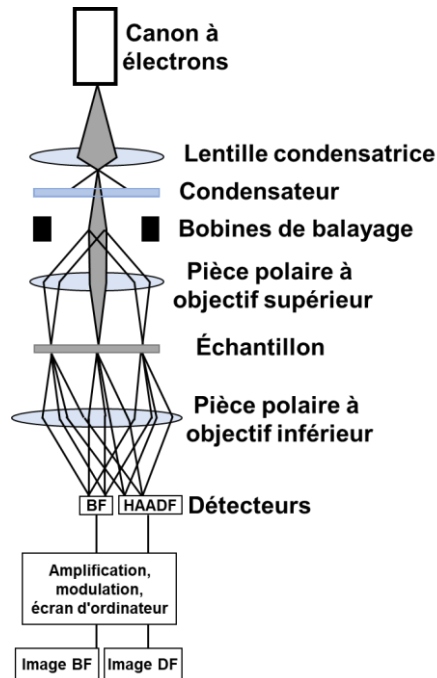


Figure 18 : Schéma du principe de fonctionnement d'un Microscope électronique en Transmission à balayage

Les échantillons pour la microscopie électronique ont été préparés comme suit : quelques dizaines de μL de suspension sont prélevés et déposés sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone (200 mesh/100 μm), et laissés sécher à l'air. Les études MET et STEM ont été réalisées à l'aide de Sylvie MIGOT et Jaafar GHANBAJA au Centre de Microscopie, Microsondes et Métallographie (CC3M, Institut Jean Lamour, Nancy, France, <https://ijl.univ-lorraine.fr/recherche/centres-de-competences/microscopies-microsondes-et-metallographie-3m/>).

Pour le MET, les particules ont été étudiées avec un microscope électronique à transmission Philips CM200 fonctionnant à 200 kV. Outre les images de transmission, la composition élémentaire des particules individuelles a été déterminée par spectroscopie de dispersion en énergie des photons X (EDXS) au moyen d'un spectromètre PGT (Princeton Gamma-Tech). Les analyses ont été effectuées en mode nanosonde avec un diamètre de sonde de 50 à 100 nm.

Les études de microscopie électronique à transmission à haute résolution et de microscopie électronique à transmission par balayage (HRTEM et STEM) ont été réalisées à l'aide d'un MET/STEM à FEG froid JEM - ARM 200F fonctionnant à 200 kV et équipé d'une sonde d'aberration sphérique et de correcteurs d'image (résolution ponctuelle de 0,12 nm en mode MET et de 0,078 nm en mode STEM). Les images ont été enregistrées en mode BF (Bright Field) et HAADF (High Angle Angular Dark Field). Les spectres EDXS ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Centurio Jeol (SDD) monté sur l'ARM 200F. Les analyses ont été effectuées en mode STEM avec une sonde de 1 nm de diamètre. Le rapport entre les pourcentages atomiques a été estimé pour une analyse semi-quantitative. Les facteurs k de Cliff Lorimer, ont été déterminés à l'aide d'étalons et ont été maintenus constants pour chaque analyse.

2.5 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) permet de déterminer la structure des oxyhydroxydes de fer présents dans nos échantillons. Elle donne en effet accès à la configuration électronique (état d'oxydation) et à la géométrie (nature et nombre d'atomes environnants) de l'atome de fer (atome absorbeur). La spectroscopie XAS contient trois régions, correspondant à trois gammes d'énergie différentes du photon incident, qui traduisent trois types de processus électroniques schématisés (Figure 19):

- (a) à basse énergie, la transition d'un électron à partir du niveau le plus bas n'est pas encore possible : le coefficient d'absorption provient alors des autres couches électroniques de l'atome, ou des autres éléments constitutifs de l'échantillon. Il décroît de façon monotone avec l'énergie E suivant une loi (dite de Victoreen) de la forme $AE^{-3} + BE^{-4}$.
- (b) dans un domaine énergétique très étroit, le coefficient d'absorption augmente brutalement, cela traduit l'accession possible par l'électron à des états vides juste au-dessus du niveau de Fermi : il s'agit du seuil. Au voisinage de celui-ci (XANES : « X-ray Absorption Near Edge Structures »), y compris dans la zone précédant le seuil dite pré-seuil, on obtient des signatures plus fines de la structure électronique des atomes et molécules étudiés. On obtient donc des informations sur la symétrie des orbitales et à l'orientation des liaisons.
- (c) dans un domaine allant de quelques dizaines à quelques centaines d'eV au-delà du seuil, le coefficient d'absorption comporte des modulations d'amplitude décroissante. Il s'agit de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) (Sayers et al., 1971). Dans

ce domaine d'énergie, l'électron est envoyé dans le milieu avec une énergie cinétique résiduelle E_c égale en première approximation à l'énergie du photon $h\nu$ moins celle du seuil d'absorption E_0 . Ces oscillations amorties se superposent à un coefficient d'absorption moyen globalement décroissant, qui va progressivement retrouver une forme linéaire (Victoreen). On obtient donc des informations sur l'atome qui a absorbé le photon X mais également ses premiers voisins. La fréquence des oscillations est reliée à la distance entre l'atome absorbant et ses voisins alors que l'amplitude des oscillations EXAFS dépend de la nature chimique des voisins, de leur nombre et du degré de désordre affectant leur position. L'EXAFS est donc une technique apportant des informations sur la structure locale autour de l'atome absorbant.

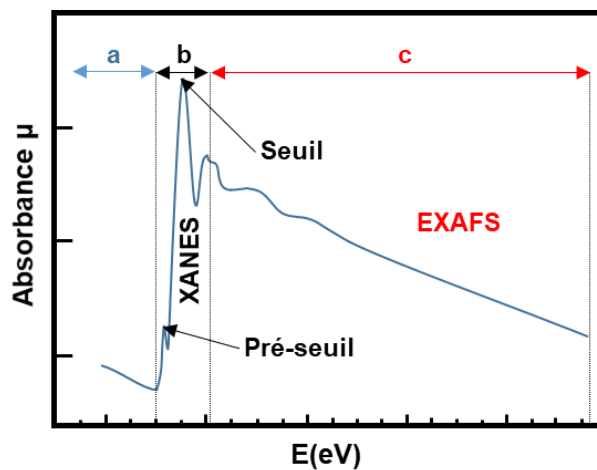


Figure 19 : Spectre d'absorption enregistré avec trois gammes d'énergie différentes du photon incident

Dans le domaine d'application de l'EXAFS, l'énergie du photoélectron est supérieure à 50 eV et son libre parcours moyen est assez réduit. L'onde sphérique associée au photoélectron peut donc atteindre les premiers voisins de l'émetteur, se réfléchir partiellement et revenir vers l'émetteur. L'hypothèse d'un chemin de retour direct entre l'atome voisin et l'émetteur (diffusion simple) sans prendre en compte les diffusions multiples par les autres voisins, semble le plus probable (Figure 20).

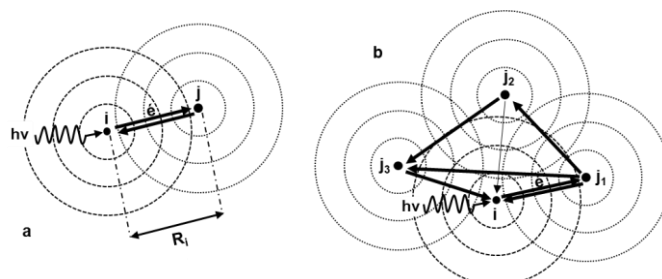


Figure 20 : Modèle de diffusion simple pris en compte en EXAFS (a) et quelques-uns des chemins possibles pris en compte dans le modèle de diffusion multiple pris en compte en XANES (b)

Mais l'enregistrement du spectre d'absorption ne donne pas accès directement au spectre EXAFS. Une étape préalable d'extraction du signal est nécessaire (Figure 21).

Extraction des oscillations EXAFS :

La décomposition de l'enregistrement se déroule en plusieurs étapes.

On calcule d'abord l'absorption normalisée $\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_1(k)}{\mu_1(k) - \mu_0(k)}$ où μ_0 est le fond continu obtenu à la courbe avant seuil et extrapolée dans le domaine après seuil (Figure 21a), μ_1 est l'absorption atomique de l'élément absorbant (palier après seuil) (Figure 21b) et μ est le spectre d'absorption mesuré.

Ce spectre $\chi(k)$ correspond à la somme des contributions de toutes les paires atomiques (Figure 21c). Une transformée de Fourier est ensuite appliquée pour permettre un passage de l'espace réciproque à l'espace réel, et l'obtention de la pseudo-fonction de distribution radiale (FDR : probabilité de rencontrer un atome rétrodiffuseur à une distance donnée de l'élément absorbant)(Figure 21d).

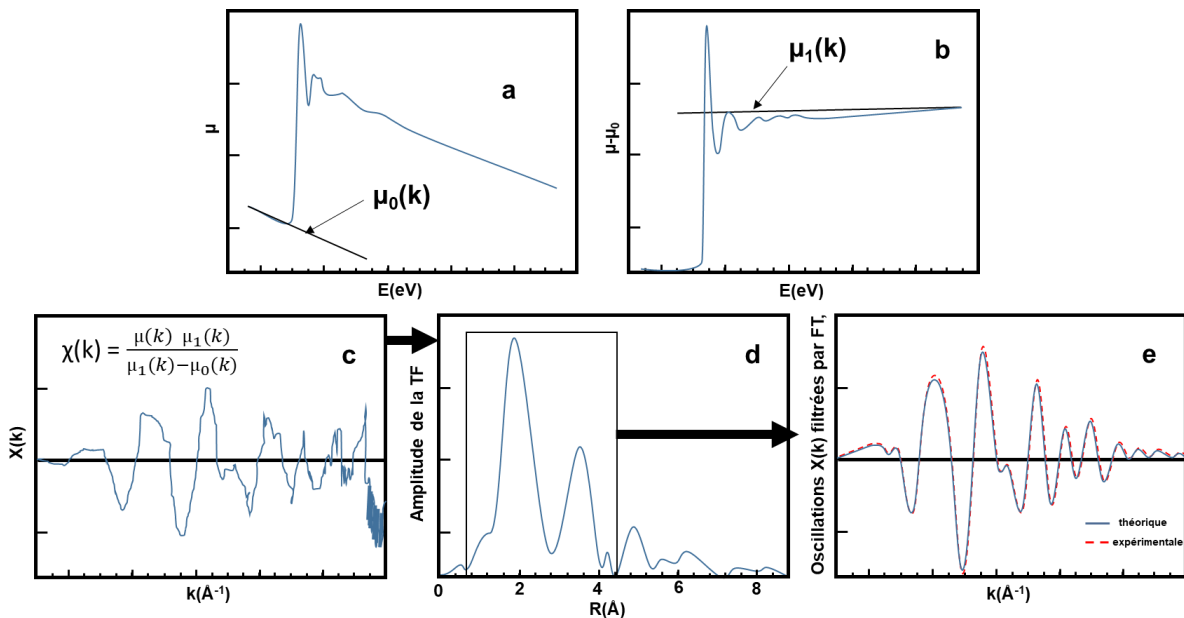


Figure 21 : Etapes de la mise en forme du spectre EXAFS

Acquisition des spectres XAS (expérience sur SAMBA)

Les expériences ont été réalisées sur la ligne SAMBA (Spectroscopy Applied to Material Based on Absorption) du synchrotron SOLEIL sur le plateau de Saclay. Les spectres d'absorption des rayons X ont été obtenus en mode transmission et fluorescence à basse température au seuil K du Fer en utilisant un cryostat d'Hélium liquide à 25 K, avec un monochromateur à double cristal Si(111). Les composites Fe-illite ont été scannés en mode balayage de 7000 à 8000 eV avec des pas de 0,5 eV, à une vitesse de 60 eVsec⁻¹, en comptant 0,08 seconde par point.

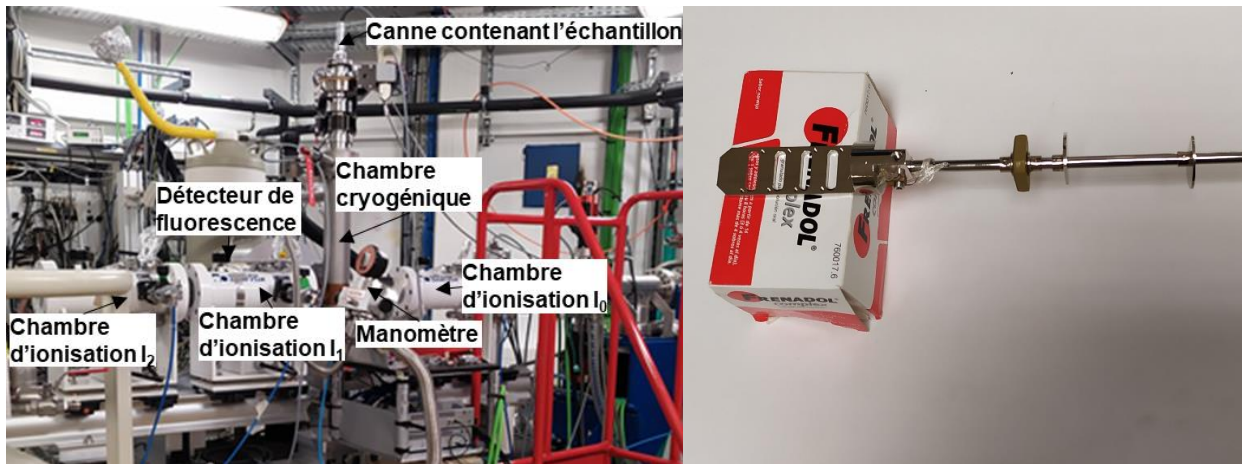


Figure 22 : Photo de la mise en place d'une expérience XAS (gauche) et de la canne porte échantillon (droite)

Les échantillons solides sont broyés et mélangés avec environ 20 mg de cellulose pour former des pastilles avant les mesures XAS. Elles sont placées entre deux scotch Kapton, fixées sur la canne, refroidies dans de l'azote liquide avant d'être placées dans la chambre cryogénique refroidie à l'hélium liquide (25 K) pour l'acquisition des spectres (Figure 22). L'échantillon est placé soit à 0° en transmission soit à 45° pour la fluorescence (Figure 23) et on collecte également en transmission, en aval de l'échantillon, le spectre correspondant à une feuille métallique de Fer placée entre I1 et I2. Le spectre enregistré à partir de la feuille métallique est utilisé pour calibrer les spectres expérimentaux en énergie lors de leur traitement. Les données XANES et EXAFS ont été analysées en utilisant des procédures de normalisation standard sur le programme ATHENA (Ravel et Newville, 2005). Les spectres ont été soustraits du signal de fond et normalisés. Une fonction spline a été adoptée pour s'ajuster à travers l'enveloppe d'absorption et ensuite soustraite de chaque spectre. Pour transformer les données de l'espace d'énergie E (eV) en espace de vecteur d'onde k (\AA^{-1}), l'énergie du seuil E_0 a été choisie dans la partie supérieure du seuil, à 7112 eV. La fonction $\chi(k)$ résultante a été pondérée par k^3 pour éviter l'amortissement des oscillations à des valeurs k élevées.

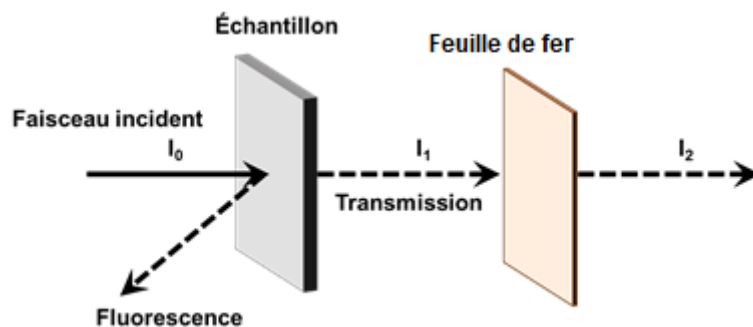


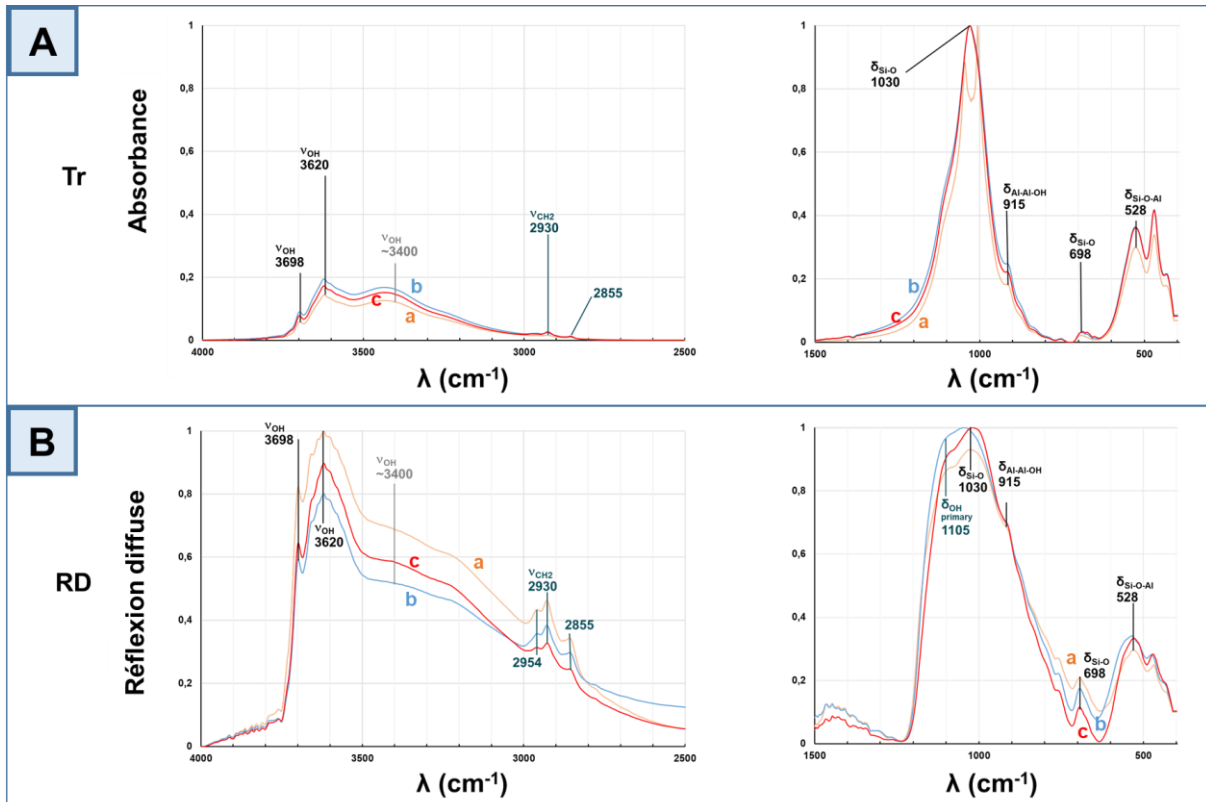
Figure 23 : Schéma rayonnement-matière lors d'une expérience XAS

3. BIBLIOGRAPHIE

- Armaroli T., Bécue T. and Gautier S. (2004) Diffuse reflection infrared spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ analysis of catalysts. *Oil Gas Sci. Technol.* **59**, 215–237.
- Armaroli T., Bécue T. and Gautier S. (2004) Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (Drifts): Application to the in Situ Analysis of Catalysts; Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (Drifts): Application to the in Situ Analysis of Catalysts. *Oil Gas Sci. Technol. IFP* **59**, 215–237.
- Blachier C., Jacquet A., Mosquet M., Michot L. and Baravian C. (2014) Impact of clay mineral particle morphology on the rheological properties of dispersions: A combined X-ray scattering, transmission electronic microscopy and flow rheology study. *Appl. Clay Sci.* **87**, 87–96. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.004>.
- Chen J., Gu B., LeBoeuf E. J., Pan H. and Dai S. (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* **48**, 59–68.
- Cruz-Diaz G. A., Ricca A. and Mattioda A. L. (2020) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dust Particle Surface Interactions: Catalytic Hydrogenation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules under Vacuum Conditions. *ACS Earth Sp. Chem.* **4**, 1730–1742.
- Derjaguin B. and Landau L. (1993) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Prog. Surf. Sci.* **43**, 30–59.
- Elimelech M., Gregory J., Jia X. and Williams R. A. (1998) Particle deposition and aggregation – measurement, modelling and simulation. Woburn, Butterworth-Heineman. *Colloid Surf. Eng. Ser.*, 441.
- Farmer V. C. (1974) Infrared spectra of minerals. *Mineral. Soc.*
- J. Madejova P. K. and B. C. (1994) Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Miner.* **29**, 319–326.
- Kaiser K., Mikutta R. and Guggenberger G. (2007) Increased stability of organic matter sorbed to ferrihydrite and goethite on aging. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **71**, 711–719.

- Kubicki J. D., Schroeter L. M., Itoh M. J., Nguyen B. N. and Aplitz S. E. (1999) Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2709–2725.
- Le Meur M. (2016) Matières en suspension de la Moselle (Lorraine, France) : caractérisation minérale et organique et réactivité vis à vis des contaminants métalliques. Université de Lorraine. Available at: <http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>.
- Milosevic M. and Berets S. L. (2002) A review of FT-IR diffuse reflection sampling considerations. *Appl. Spectrosc. Rev.* **37**, 347–364.
- Montarges-Pelletier E., Jeanneau L., Faure P., Bihannic I., Barres O. and Lartiges B. S. (2007) The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials. *Environ. Geol.* **53**, 85–102.
- Parfitt R. L., Theng B. K. G., Whitton J. S. and Shepherd T. G. (1997) Effects of clay minerals and land use on organic matter pools. *Geoderma* **75**, 1–12.
- Russell J. D. (1979) Infrared spectroscopy of ferrihydrite: Evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay Miner.* **14**, 109–114.
- Sayers D. E., Stern E. A. and Lytle F. W. (1971) New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204–1207.
- Vantelon D., Pelletier M., Michot L. J., Barres O. and Thomas F. (2001) Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Miner.* **36**, 369–379.
- Vempati R. K., Loeppert R. H., Sittertz-Bhatkar H. and Burghardt R. C. (1990) Infrared vibrations of hematite formed from aqueous- and dry-thermal incubation of Si-containing ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* **38**, 294–298.
- Verwey E. J. W. and Overbeek J. T. G. (1948) Theory of the stability of lyophobic colloids. *J. Polym. Sci.* **4**, 413–414. Available at: <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1949.120040321%5Cn>
- Zhen R., Jiang Y. S., Li F. F. and Xue B. (2017) A study on the intercalation and exfoliation of illite. *Res. Chem. Intermed.* **43**, 679–692.

4. ANNEXE : Spectres infrarouges à transformée de Fourier des agrégats d'illite-Dextran-FeH ID₁₀FeH_R. (A) Mode de transmission (Tr) et (B) Spectres en mode de réflexion diffuse (RD) : ID₁₀FeH_{0.1} (a), ID₁₀FeH_{0.2} (b) et ID₁₀FeH₁ (c).



En IRTF en mode Transmission (A) seules les bandes de vibration CH₂ et CH (2930 et 2855 cm⁻¹) du Dextran sont perceptibles et sont de faible intensité.

En réflexion diffuse (B), on observe les bandes de vibration CH₂ et CH (2954, 2930 et 2855 cm⁻¹) et la bande d'élongation OH (1105 cm⁻¹) du Dextran. L'augmentation du rapport R semble diminuer la concentration en Dextran dans l'agrégat.

Cet ordre de synthèse n'est donc pas adapté pour obtenir des suspensions mixtes illite-FeH-Dextran.

Chapitre III) Système Binaire : illite et polysaccharides

Les complexes organo-argileux sont omniprésents dans les sols et sont nécessaires au bon fonctionnement des sols. En effet, les complexes argilo-humique ont la propriété d'être fortement adsorbant, ce qui leur permet de fixer de nombreux minéraux et sont capables de fixer dans le sol des cations qui sont des nutriments pour les plantes, qui seraient sans cela mobiles dans le sol. Leur formation résulte de l'association entre de la matière organique issue de la décomposition des litières, et des minéraux-argileux ou cations métalliques provenant de l'altération des roches du sol.

Des travaux antérieurs sur la Moselle et ses affluents (Le Meur et al., 2016; Le Meur, 2016), montrent que les matières en suspension sont principalement constituées de minéraux argileux, de type illite et inter-stratifiés illite/smectite. Des analyses de microscopies ont révélé des nanoparticules d'oxyhydroxydes de fer d'origine naturelle ou liées à une activité sidérurgique, en surface de ces minéraux argileux (Le Meur, 2016). Les travaux effectués sur la composition de la matière organique particulaire dans le cas des matières en suspension de la Moselle (Le Meur et al., 2016; Le Meur et al., 2017; Barrón et al., 2018) montrent que la matière organique est constituée d'une large gamme de constituants, ce qui complique sa modélisation en laboratoire. Cependant, ces mêmes travaux montrent également que les polysaccharides prédominent la composition de la matière organique particulaire et peuvent être considérés comme représentatifs de la matière organique naturelle transportée par les cours d'eau et associée aux matières en suspension. Les polysaccharides sont également connus pour leur rôle structurant dans les agrégats organo-argileux des sols et font partie des constituants des exopolymères bactériens.

Il apparaît que pour modéliser ces particules organo-minérales-argileuses d'origine naturelle ou liées à une activité anthropique, un modèle à trois constituants doit être synthétisé. Ces trois constituants sont l'argile provenant de l'érosion des sols, l'oxyhydroxyde de fer d'origine naturelle ou liée à une activité sidérurgique et le polysaccharide qui représente 20% de la matière organique des sols. Il est donc nécessaire de synthétiser ce modèle ternaire en deux étapes, c'est-à-dire en synthétisant dans un premier temps un système binaire avec l'argile et le polysaccharide pour ensuite rajouter le troisième constituant. Cette étape intermédiaire permettra de comprendre la formation, les interactions et la structure du système binaire et comparer avec le système ternaire.

Pour comprendre les interactions entre les minéraux argileux et les polymères organiques, différents systèmes à base d'argile et de constituants organiques ont été synthétisés. Une

forte proportion d'articles ont décrit les interactions des systèmes montmorillonites / polysaccharides ou montmorillonites / Matière Organique Naturelle afin de mieux comprendre l'effet de la matière organique naturelle sur la stabilité des colloïdes minéraux et d'étudier les interactions entre ces deux composants abondants des eaux naturelles. La construction d'un système binaire polysaccharide/montmorillonite, a été étudiée en fonction de différentes conditions expérimentales, telles que la force ionique, le pH, la valence de l'électrolyte, la vitesse d'agitation du mélange, le rapport argile/polysaccharide, l'ordre d'ajout des constituants, et de la nature du polysaccharide (Labille, 2003; Judith et al., 2009). Ces études ont mis en évidence que l'agrégation des particules était favorisée par la présence d'un poly-électrolyte cationique (mécanisme de pontage cationique) ainsi que par la flexibilité du polysaccharide qui permet de maximiser les points d'interaction avec la surface minérale. Dû à la charge permanente des feuillets d'argile, il a été démontré que les polymères de faible masse molaire sont adsorbés de préférence sur la montmorillonite (Simon et al., 2002). Mais ces résultats ne sont pas forcément vrais pour tous les minéraux argileux et le choix d'un minéral argileux comme l'illite a peu été étudié pour la réalisation de modèle organo-argileux (Gu and Doner, 1992; Dontsova and Bigham, 2005). Les montmorillonites et les illites possèdent des propriétés physico-chimiques différentes qui sont listées dans le Tableau 1. Il est donc impératif d'étudier les interactions entre le polysaccharide et l'illite avant de synthétiser l'agrégat ternaire.

	CEC (méq/100g)	Déficit de charge/maille	Densité de charge du feuille	Localisation de la charge	Impact sur les forces de répulsion électrostatiques	Forme des particules
Montmorillonite	80-150	-0,6	0,8 – 1,6	Couche octaédrique	Séparation des feuillets	lamelles
Illite	10-40	-1,6	0,1 – 0,3	Couche octaédrique et tétraédrique	Liaisons très forte entre les feuillets	plaquettes

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de la Montmorillonite et de l'illite

C'est pourquoi dans ce chapitre, il sera décrit les résultats obtenus sur les systèmes binaires organo-argileux choisis. Le système étudié est une suspension colloïdale d'illite en présence d'une solution de polysaccharide (Dextran ou Alginate de Sodium) et de CaCl_2 et agité pendant un temps choisi. Différents paramètres de synthèse seront étudiés (temps d'agitation, concentration en CaCl_2 , concentration en polysaccharide, etc...) afin de reproduire les systèmes à l'état naturel, de comprendre le mécanisme de formation des agrégats formés mais également une étape préliminaire obligatoire pour aborder la synthèse de systèmes ternaires et mieux appréhender l'influence du polymère et/ou du Ca^{2+} dans les systèmes susdits.

1. RAPPEL DES PROTOCOLES DE SYNTHÈSE

La synthèse des différents échantillons est effectuée par l'ajout simultané de deux solutions distinctes de polysaccharide et de CaCl_2 (pour favoriser l'agrégation) à une suspension de 200 mg/L d'illite de taille 3 préalablement agitée pendant 48h à l'aide d'un agitateur magnétique (Figure 1).

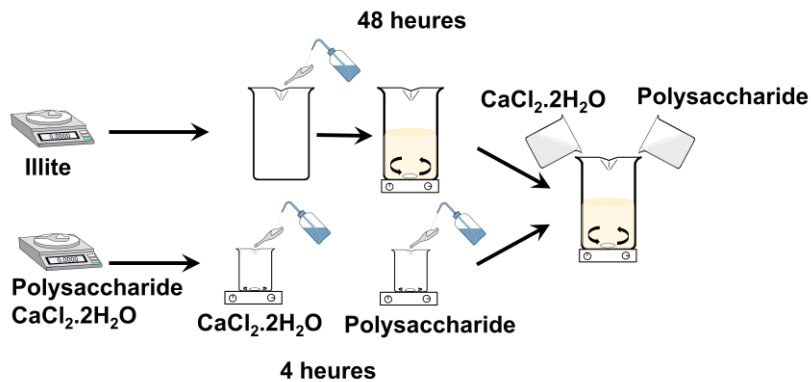


Figure 1 : Protocole du système binaire illite polysaccharides (IP_x)

Les modalités de synthèse sont :

- Le temps d'agitation (T_a) de la suspension
- La concentration en CaCl_2 (C_{Ca})
- Le poids moléculaire du polysaccharide (PM)
- La charge du polysaccharide (neutre ou acide)
- La concentration en polysaccharide (C_{PS})

PM (kg/mol)	Polysaccharides														
	Dextran										Alginate				
	6						200								
T_a (h)	1	2	4	24											
C_{PS} (mg/L)	10			5	20	100	3				10				
C_{Ca} (mM)	0.5	0.1	1	10	0.5	0.5	0.5	0.1	0.5	1	10	0.1	0.5	1	10

Tableau 2 : Modalités de synthèse en fonction de 4 temps de d'agitation, de 4 concentrations en CaCl_2 , de 4 concentrations en polysaccharide, de 2 polysaccharides et de 2 poids moléculaire en Dextran. Les codes couleurs seront réutilisés par la suite pour la présentation des résultats. T_a : temps d'agitation, C_{PS} : concentration en polysaccharide et C_{Ca} : concentration en CaCl_2 .

Le Tableau 2 récapitule les différentes modalités de synthèse étudiées dans ce chapitre. Les abréviations utilisées par la suite pour les différents échantillons préparés sont $\text{ID}_{10} 6\text{k}$: illite et Dextran 6kg/mol à 10 mg/L (couleur texte marron), $\text{ID}_3 200\text{k}$: illite et Dextran

200kg/mol à 3 mg/L (couleur texte rose), IAS₁₀ : illite et Alginate à 10 mg/L (couleur texte violet) et ID_x : illite et Dextran 6kg/mol à x mg/L (couleur texte rouge, marron, bleu et vert).

2.RESULTATS

2.1. Contrôle des conditions de synthèse, choix du temps d'agitation

Différents temps d'agitation ($T_a = 1, 2, 4$ ou $24h$) du mélange illite (200 mg.L^{-1}), CaCl_2 ($0,5 \text{ mM}$) et Dextran 6 kg mol^{-1} (10 mg L^{-1} ou $1,67 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$) ont été choisis afin de déterminer l'influence du temps d'agitation sur la formation des agrégats. La formation des agrégats est mise en évidence par la mesure de la turbidité, qui est directement liée à la stabilité des floccs formés et leur vitesse de sédimentation. La turbidité est mesurée à deux temps de repos (T_r), $1h$ et $24h$ après l'arrêt de l'agitation. La Figure 2 montre les tubes contenant les suspensions. Visuellement, la turbidité semble identique pour les quatre temps d'agitation. De plus, on observe pour $T_r = 24h$, la formation d'un dépôt pour les quatre temps d'agitation testés.

La Figure 3 présente les valeurs de turbidité des suspensions d'illite mesurées respectivement à $T_r = 1h$ et $24h$ après la fin de l'agitation. Ces valeurs confirment globalement les observations visuelles. La mesure de la turbidité montre tout de même une légère baisse de la turbidité lorsque $T_a = 24h$, et la valeur passe de 33 à 27 NTU . Cette diminution peut s'expliquer par la formation de floccs de plus grande taille ou de densité plus élevée qui sédimentent plus rapidement.

Finalement, l'augmentation de T_r induit une baisse importante de la turbidité quel que soit le temps d'agitation.



Figure 2 : Photos pour $T_r = 1h$ (gauche) et $24h$ (droite) après synthèse des suspensions d'illite avec ajout simultané de Dextran 6 kg mol^{-1} (10 mg/L ou $1,67 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$) et de CaCl_2 ($0,5 \text{ mM}$) en fonction du temps d'agitation (T_a)

La Figure 4 présente les résultats obtenus en mobilité électrophorétique et distribution de taille pour les agrégats illite-Dextran, mettant en évidence la variation de la distribution de taille et de la mobilité électrophorétique en fonction du temps d'agitation des suspensions. Ces analyses sont effectuées dès l'arrêt de l'agitation et sans temps de repos.

Les analyses de taille (par diffusion de lumière ou DLS) montrent une distribution des floccs entre 100 nm et 3 μm . Pour T_a compris entre 1h et 4h, la distribution de taille est comprise entre 200 nm et 3 μm et centrée à 1,7 μm . Pour $T_a = 24\text{h}$, le domaine de la distribution de taille reste identique mais avec un décalage vers les plus grandes tailles, la distribution est alors centrée à 2 μm . Cette légère augmentation de taille peut expliquer la diminution de la turbidité après 1h de repos (voir Figure 3).

La mobilité électrophorétique ne varie pas significativement avec le temps d'agitation, les valeurs restent comprises entre $-0,9$ et $-1 \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1} \times 10^{-8}$. La charge apparente des agrégats n'est donc pas modifiée en fonction du temps d'agitation. La mobilité électrophorétique des particules d'illite seules est de $-3,5 \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1} \times 10^{-8}$. La diminution de cette mobilité peut être causée par la présence du Dextran dans les agrégats (augmentation de la perméabilité au flux électroosmotique) ou simplement par l'écrantage des répulsions électrostatiques par les ions Ca^{2+} .

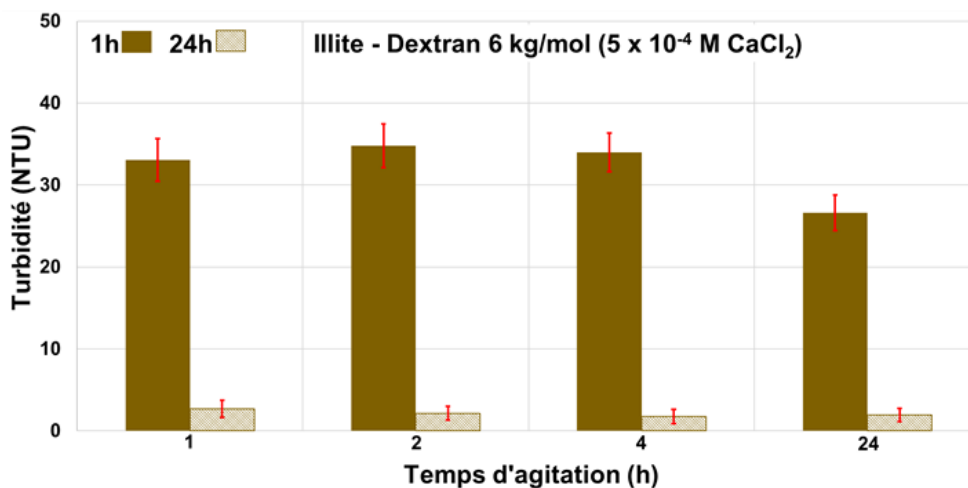


Figure 3 : Turbidité pour $T_r = 1\text{h}$ et 24h des suspensions d'illite et des suspensions $ID_{10} 6k$ avec ajout simultané de Dextran 6kg mol^{-1} (10 mg/L ou $1,67 \mu\text{mol.L}^{-1}$) et de CaCl_2 ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) en fonction de T_a

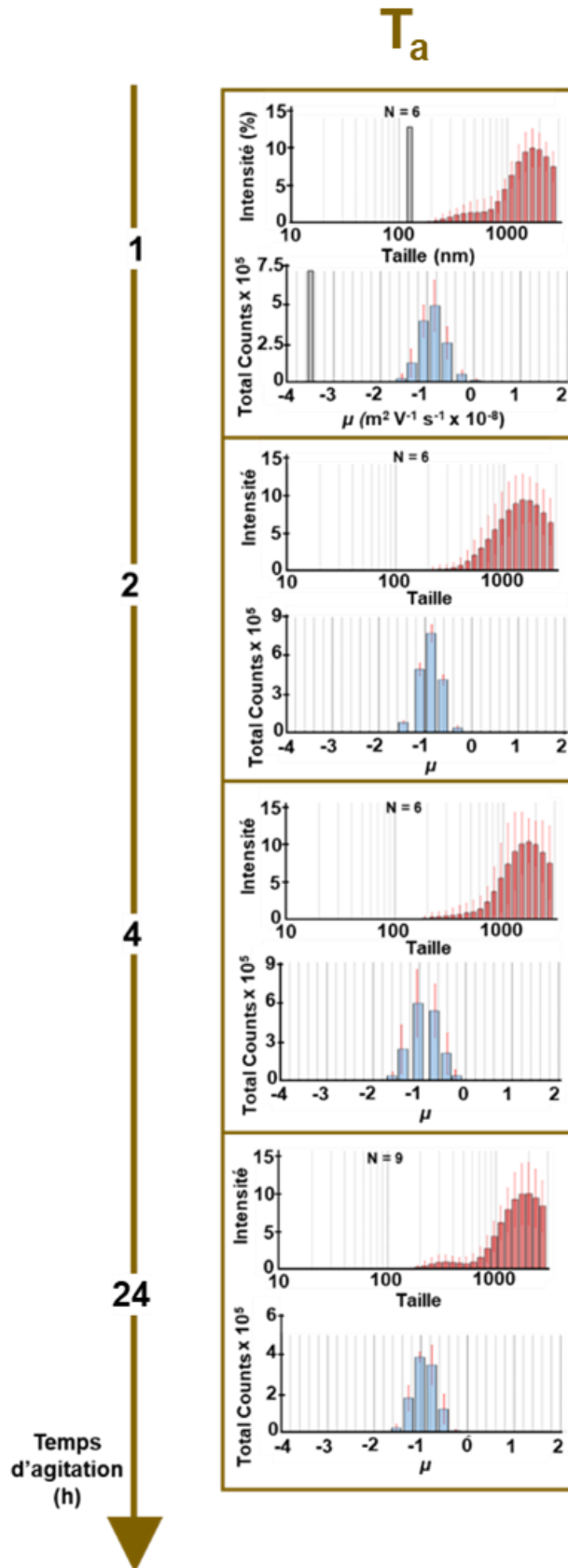


Figure 4 : Distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ ($m^2.V^{-1}.s^{-1} \times 10^{-8}$) (courbe bleue) des suspensions d'illite avec ajout simultanée de Dextran $6kg \text{ mol}^{-1}$ (10 mg/L ou $1,67 \mu\text{mol}.L^{-1}$) et de CaCl_2 ($5 \times 10^{-4} M$) en fonction du temps d'agitation ($N =$ nombre d'analyses, courbe noire = illite seul)

Au vu de ces résultats, le temps d'agitation choisi pour la suite est de 24h où la taille des agrégats et/ou leur densité semble légèrement plus élevée que pour les autres temps d'agitation.

2.2. Influence de la concentration en CaCl_2 , cas du Dextran de faible poids moléculaire, D6k

Afin d'établir la raison de la diminution de la mobilité électrophorétique et l'agrégation des particules d'illite (effet du Dextran ou de l'ion bivalent), 4 concentrations en CaCl_2 sont étudiées sur des suspensions d'illite et des suspensions d'illite et de Dextran 6kg/mol (10 mg/L) : 10^{-4} , 5×10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2}M . Les concentrations utilisées sont du même ordre que celles mesurées dans les cours d'eau du bassin versant de la Moselle (proche de 10^{-3}M) (Le Meur 2016, thèse) mais aussi plus largement des rivières européennes en contexte continental tempéré. Le Pape et al., (2012) rapportent des teneurs moyennes en Ca^{2+} proches de $2 \times 10^{-3}\text{M}$ pour des rivières anthropisées du bassin versant de la Seine. Calmels et al., (2014) pour des rivières du Jura et Kanduč et al, (2007), pour la rivière Sava en Slovénie, rapportent des concentrations comprises entre 10^{-4} et $3 \times 10^{-3}\text{M}$.

La Figure 5 présente les valeurs de turbidité des suspensions d'illite et des suspensions d'illite et de Dextran 6kg/mol (ID_{10} 6k) mesurées respectivement à $T_r = 1\text{h}$ et 24h après la fin de l'agitation en fonction de la concentration en CaCl_2 .

On observe une baisse de la turbidité (de 47 à 30 NTU) après ajout de CaCl_2 (10^{-4}M). Cette diminution de la turbidité indique que la concentration en Ca^{2+} est suffisante pour provoquer la formation de floccs. Pour cette même concentration de 10^{-4}M , il n'y a pas de variation de la turbidité entre les deux valeurs de T_r (1 et 24h), que ce soit pour l'illite ou en présence du Dextran. On peut en conclure que les floccs formés sont stables et uniquement une faible proportion de ces floccs sédimentent.

Pour les concentrations en CaCl_2 supérieures à 10^{-4}M , on observe une diminution de la turbidité après 24h de repos. La suspension floccule et ne sédimente qu'à une concentration en CaCl_2 supérieure à 10^{-4}M . Pour toutes les concentrations en CaCl_2 utilisées, la turbidité après 1h de repos ne montre qu'une légère diminution. La faible variation de turbidité, pour $\text{CaCl}_2 = 5 \times 10^{-4}\text{M}$ ou 10^{-3}M , à $T_r = 1\text{h}$, que ce soit pour l'illite ou en présence du Dextran, suggère que la différence de taille ou de densité des floccs n'est pas suffisante pour accélérer la sédimentation. On peut supposer également que cette sédimentation n'est pas immédiate. Pour une concentration en CaCl_2 de 10^{-2}M , la turbidité pour $T_r = 1\text{h}$ semble plus élevée en présence du Dextran. Cela peut indiquer la formation de floccs moins denses ou

stabilisés par l'adsorption de Dextran. De même, la turbidité pour $T_r = 24h$ semble plus élevée en présence du Dextran, suggérant à nouveau un ralentissement de la sédimentation des floccs.

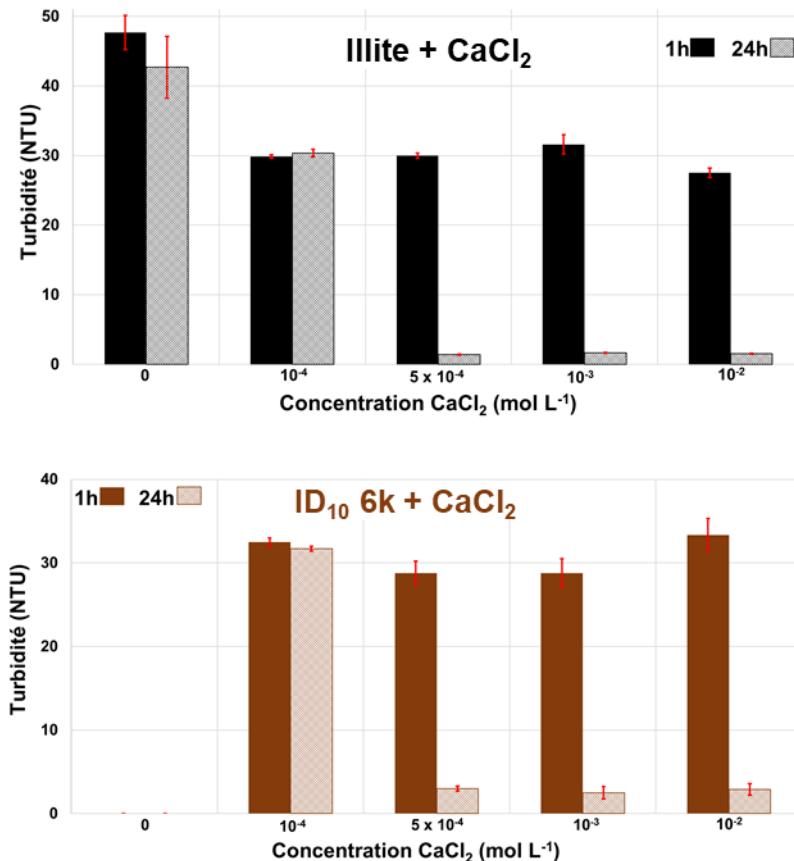


Figure 5 : Turbidité pour $T_r = 1h$ et $24h$ des suspensions d'illite (courbes noires) et des suspensions ID₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg mol⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) (courbes marrons) en fonction de la concentration en CaCl₂

Les analyses de distribution de taille (courbes rouges) et les analyses de mobilité électrophorétique (courbes bleues) effectuées dès l'arrêt de l'agitation et sans temps de repos, des suspensions d'illite (cadre noir) et des suspensions d'illite et de Dextran 6kg/mol (cadre marron) sont présentées en Figure 6. Ces analyses ont été répétées plusieurs fois (N) et leurs valeurs ont été moyennées et présentées avec un écart type. Les courbes de distribution de taille montrent une augmentation de la taille des particules d'illite en fonction de la concentration en ion bivalent.

La distribution des particules d'illite sans CaCl₂ étant comprise entre 60 et 500 nm avec un maximum centré à 150 nm (Figure 2 Chapitre II), cette distribution de taille est comprise entre 90 et 800 nm avec un maximum à 220 nm pour une concentration en CaCl₂ de 10⁻⁴M (rapport Ca/Illite = 10 fois la CEC de l'Illite ou 1.2 fois la charge permanente des feuillets

d'illite) qui suggère une légère floculation des particules d'illite. La taille moyenne des floccs est identique avec ou sans Dextran. En augmentant la concentration en ion bivalent à $5 \times 10^{-4} \text{M}$ (rapport Ca/Illite = 50 fois la CEC de l'Illite ou 6 fois la charge permanente des feuillets d'illite), la distribution en taille des particules s'élargit. Il se forme deux populations de floccs, une première dont la distribution de taille couvre le domaine de 200 à 500 nm et est centrée à 400 nm et une autre population présentant une distribution de taille plus large de 500 nm à 3 μm , centrée à 1,7 μm . Pour les concentrations en CaCl_2 supérieures à $5 \times 10^{-4} \text{M}$ (rapport Ca/Illite = 100 et 1000 fois la CEC de l'Illite ou 11,9 et 119 fois la charge permanente des feuillets d'illite), la population de floccs centrée à 400 nm disparaît et la population majoritaire centrée sur 1,7 μm persiste en présence de Dextran.

Cette agglomération favorisée par le CaCl_2 a été déjà observée dans la littérature pour d'autres argiles. Zhang et al. (2018) ont observé qu'une suspension contenant du quartz, de la kaolinite, de l'illite, une couche mixte d'illite et de montmorillonite, de la calcite, de la dolomite et de la pyrite, coagulait à une concentration de 5 mM de CaCl_2 . Des analyses de tests de tassement et des analyses AFM montrent que la force électrostatique répulsive d'une suspension de kaolinite est entièrement supprimée par l'ajout de Ca^{2+} à une concentration supérieure de 5 mM (Xing et al., 2016). Des mesures de la distribution de tailles d'une suspension de montmorillonite a donné une concentration limite de coagulation de 2,38 mM pour Gao et al. (2019), entre 0.36 et 3 mM pour Liu et al. (2009) et de 0,25 mM pour Labille et al. (2003).

Les résultats de mobilité électrophorétique confirment également la formation de floccs indépendamment de la présence du polysaccharide. En effet la diminution de la mobilité électrophorétique (de $-3,5$ à $-1 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) dès une concentration de 10^{-4}M de CaCl_2 est identique avec ou sans Dextran. Pour une concentration en CaCl_2 à 10^{-2}M , la mobilité électrophorétique diminue jusqu'à $-0,34 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$ sans Dextran tandis qu'elle ne diminue qu'à $-0,8 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$ avec Dextran. L'effet des Ca^{2+} sur la charge permanente des plaquettes d'illite est donc partiellement écranté par la présence de Dextran.

L'absence de variation observée en DLS de la taille des floccs avec ou sans Dextran indique que le Dextran n'influence pas la taille des floccs. Les variations observées dans le cas de la turbidité sont donc liées à une légère diminution de la densité en particules d'illite dans les floccs par le Dextran. Cette légère densification par le Dextran pourrait diminuer l'accessibilité des sites cationiques échangeables et donc expliquer une diminution plus faible de la mobilité électrophorétique à forte concentration en CaCl_2 (10^{-2}M).

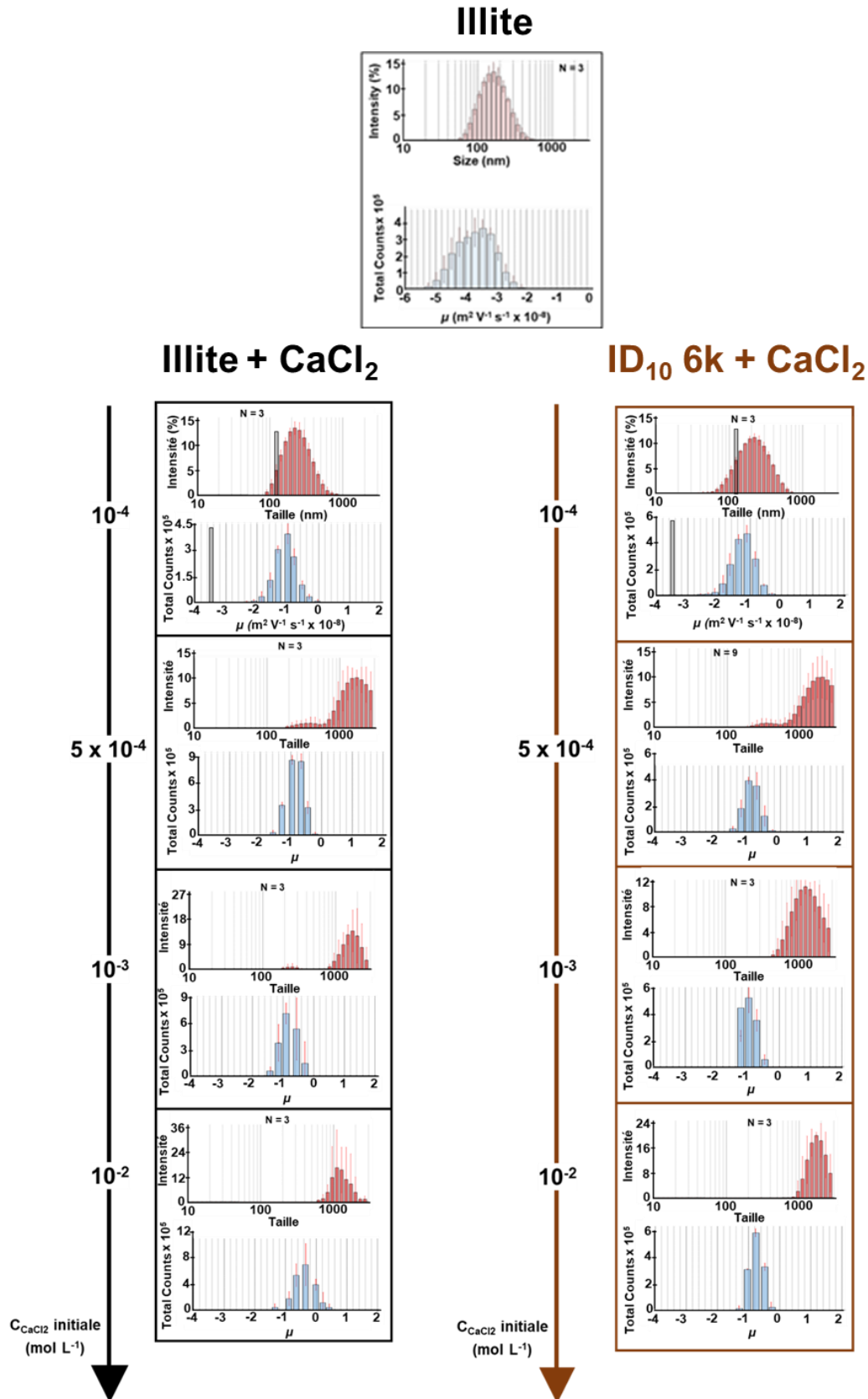


Figure 6 : Distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ ($m^2.V^{-1}.s^{-1} \times 10^{-8}$) (courbe bleue) de suspensions d'illite seules ($200 mg.L^{-1}$) (cadre noir) et des suspensions ID₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg mol⁻¹ ($10 mg/L$ ou $1,67 \mu mol L^{-1}$) (cadre marron) en fonction de la concentration en CaCl₂ ($N =$ nombre d'analyses, courbe noire = illite seul)

2.3. Effet de la concentration en Ca^{2+} , cas du Dextran de haut poids moléculaire, 200k

Afin d'estimer l'influence du poids moléculaire du Dextran sur la formation des floccs et les interactions avec les particules d'illite, les analyses destinées à mettre en évidence l'effet du Ca^{2+} sont reprises en présence de 3 mg/L de Dextran de plus haut poids moléculaire ($200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La Figure 7 compare les résultats de turbidité en fonction de la concentration en CaCl_2 obtenus pour les suspensions d'illite, avec le Dextran 6kg/mol (ID₁₀ 6k) et avec le Dextran 200 kg/mol (ID₃ 200k).

Première remarque : à $\text{CaCl}_2 = 10^{-4}\text{M}$, l'ajout de Dextran 200k provoque une chute de la turbidité dès 1h après la fin de l'agitation, ce qui suggère la formation de floccs plus denses ou de plus grande taille, qui sédimentent plus rapidement. Labille (2003) a également observé que pour des suspensions de montmorillonite et une concentration en CaCl_2 de $1,25 \times 10^{-3}\text{M}$, l'augmentation du poids moléculaire du Dextran (de 100k à 2Mg/mol) favorisait l'adsorption du polymère à la surface de l'argile et entraînait une floculation plus rapide.

A 24h après l'arrêt de l'agitation, et pour toutes les concentrations en CaCl_2 utilisées, on observe la sédimentation des floccs comme pour les suspensions avec D6k ou les suspensions sans Dextran. Cependant, la turbidité résiduelle à 24h semble légèrement supérieure dans le cas du Dextran D200k.

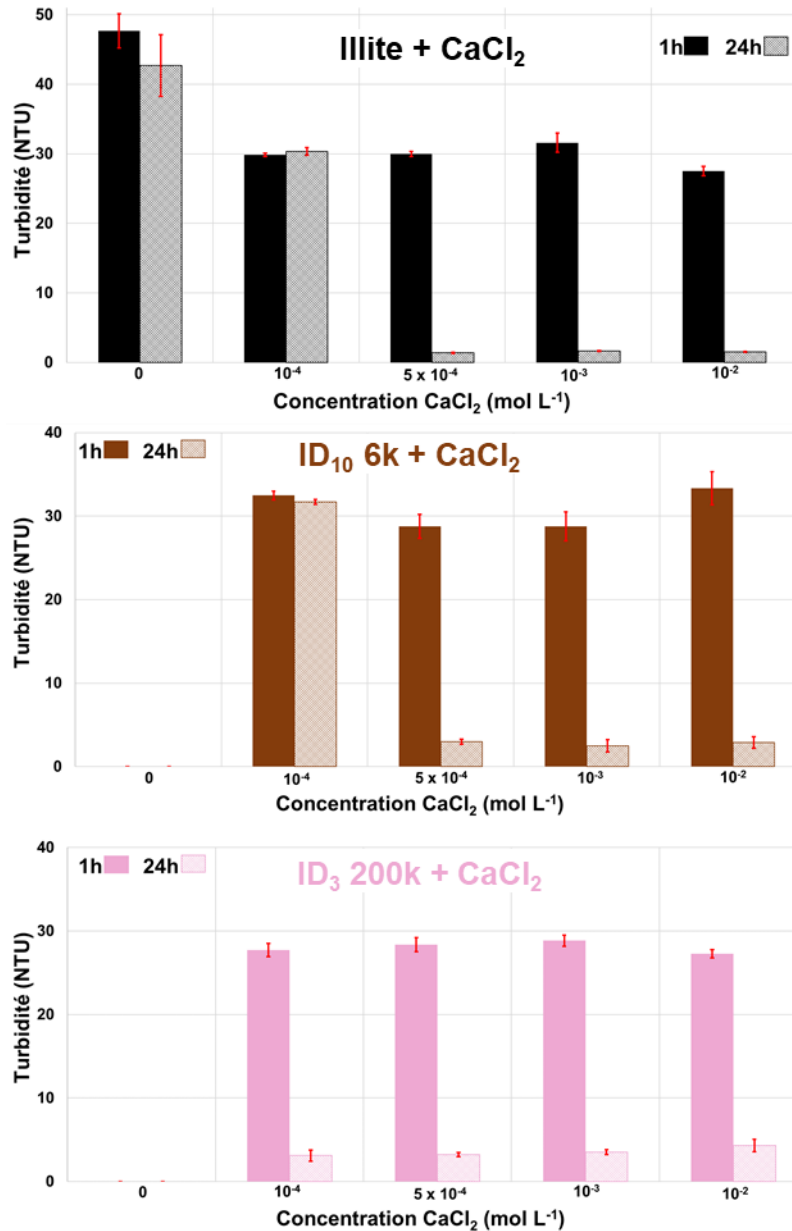


Figure 7 : Turbidité pour $T_r = 1h$ et 24h après synthèse, des suspensions d'illite (courbes noires) et des suspensions ID₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg.mol⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μmol.L⁻¹) (courbes marrons) ou ID₃ 200k avec ajout simultané de Dextran 200kg mol⁻¹ (3 mg/L ou 1,5 x 10⁻² μmol.L⁻¹) (courbes roses) en fonction de la concentration en CaCl₂

La Figure 8 compare la variation de la distribution de taille et de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration en CaCl₂ entre des suspensions d'illite, des suspensions d'illite en présence du Dextran 6kg/mol (ID₁₀ 6k) et une suspension d'illite en présence du Dextran 200 kg/mol (ID₃ 200k).

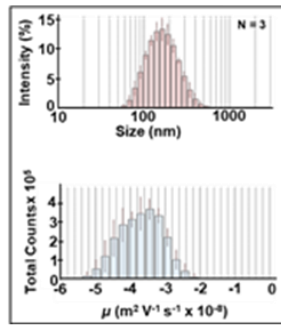
Avec le Dextran 200kg/mol, deux populations de floccs se forment, une première présentant des tailles de 200 nm à 500 nm et une seconde population présentant des tailles comprises entre 500 nm et 3 μm. En augmentant la concentration en CaCl₂, la proportion de floccs de faible taille diminue et la distribution initialement centrée à 1,2 μm pour CaCl₂ = 10⁻⁴M se

déplace à 1,5 μm , puis 1,7 μm et à 2 μm pour les concentrations en CaCl_2 respectives de $5 \times 10^{-4}\text{M}$, 10^{-3}M et 10^{-2}M . On a donc une augmentation progressive de la taille des floccs avec l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} .

Les valeurs de mobilité électrophorétique sont relativement proches (entre $-1,3 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$ et $-0,4 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) de celles obtenues avec le Dextran $6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ indiquant que le poids moléculaire du Dextran influence peu la charge de surface des floccs. Comme pour le Dextran 6k, la modification de la mobilité électrophorétique est assignée principalement aux ions divalents qui compensent la charge des particules d'illite.

La présence d'une légère variation de la taille des floccs obtenus avec le Dextran 6 kg/mol et avec le Dextran 200 kg/mol indique que cette fois ci que ce n'est pas seulement le CaCl_2 mais également le poids moléculaire qui influence légèrement la taille des floccs. Les variations de la turbidité à 1h de repos (Figure 7) sont donc liées à une légère augmentation de la densité et/ou de la taille des floccs par l'augmentation du poids moléculaire du Dextran. Cette légère augmentation de taille ou de densification des floccs par le Dextran 200 kg/mol comme le suggère Labille (2003) peut expliquer la variation de la mobilité en fonction de la concentration en CaCl_2 (10^{-2}M).

Illite



Illite + CaCl₂

ID₁₀ 6k + CaCl₂

ID₃ 200k + CaCl₂

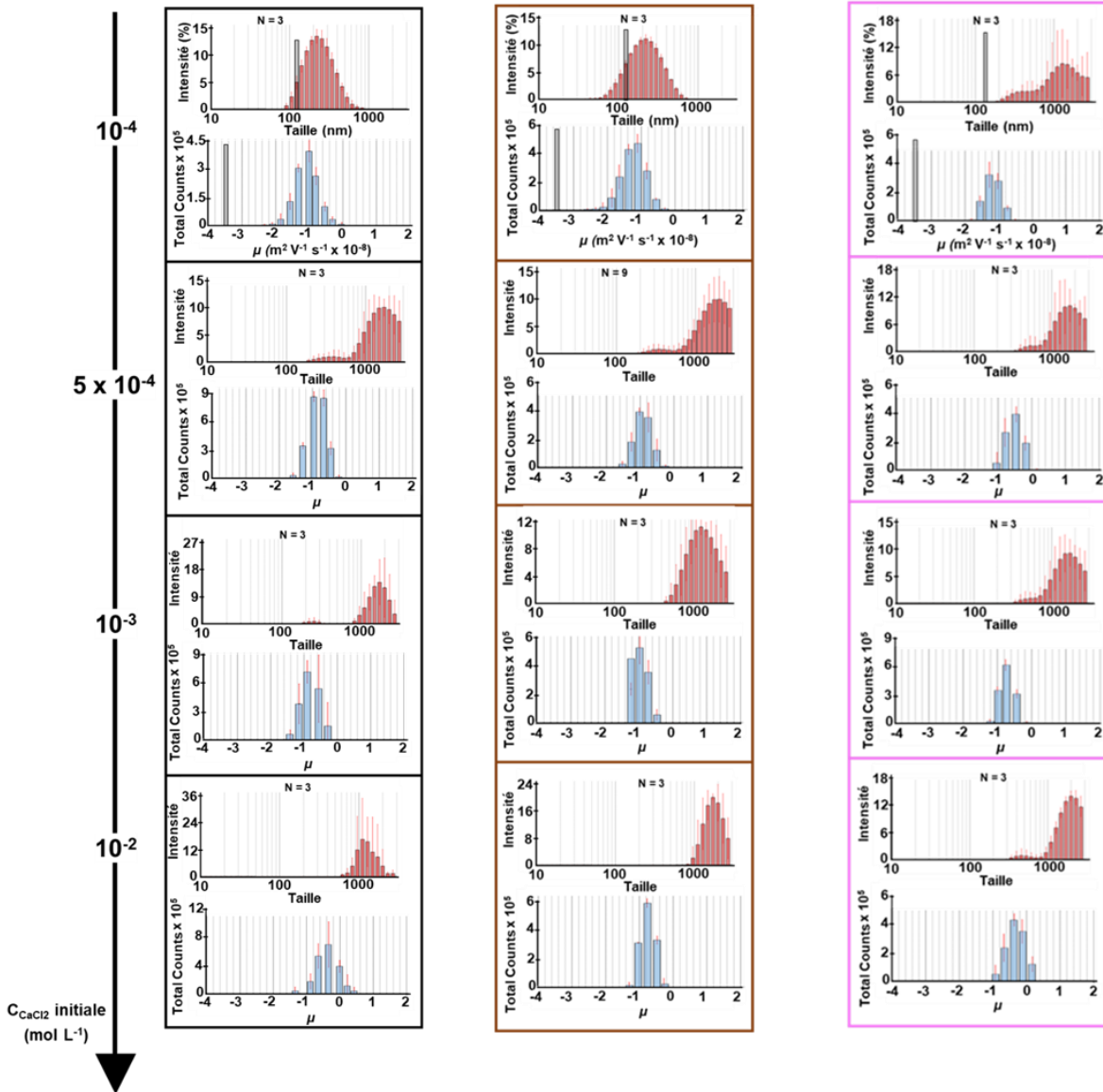


Figure 8 : Distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ ($m^2.V^{-1}.s^{-1} \times 10^{-8}$) (courbe bleue) des suspensions d'illite (cadre noir) et des suspensions ID₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran $6kg.mol^{-1}$ (10 mg/L ou $1,67 \mu mol.L^{-1}$) (cadre marron) ou ID₃ 200k avec ajout simultané de Dextran $200kg.mol^{-1}$ (3 mg/L ou $1,5 \times 10^{-2} \mu mol.L^{-1}$) (cadre rose) en fonction de la concentration en $CaCl_2$

2.4. Effet de la concentration en calcium, cas de l'alginate de sodium

Afin de mettre en évidence l'influence de la charge du polysaccharide sur l'effet de la concentration en CaCl_2 dans la formation des floccs, les synthèses illite et de polysaccharide sont reprises avec les mêmes concentrations en CaCl_2 en présence de 10 mg/L d'Alginate (IAS_{10}) qui est cette fois-ci un polysaccharide acide. La Figure 9 compare les résultats de turbidité obtenus pour les suspensions d'illite avec ou sans Alginate de Sodium.

En présence d'alginate, l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} donne des valeurs de turbidité à 1h décroissantes. Cette diminution de la turbidité souligne la formation de floccs plus denses avec l'augmentation du Ca^{2+} en solution.

L'évolution temporelle de la turbidité est différente de celle observée dans le cas du Dextran 6k. En effet, pour les trois premières concentrations en CaCl_2 (10^{-4} , 5×10^{-4} et 10^{-3}M), les valeurs de turbidité à 1h et 24h sont semblables pour l'alginate. La turbidité de la suspension montre que des floccs se sont formés mais soit leur vitesse de sédimentation est plus lente, soit la floculation est partielle et ne concerne qu'une proportion des particules d'illite. En présence d'alginate, lorsqu'on augmente la concentration de CaCl_2 à 10^{-3}M , une plus grande proportion de floccs sédimentent, et ceci dès 1h de repos, mais la turbidité reste élevée, signifiant que des particules d'illite restent en suspension, ou que des floccs de faible taille sont formés et ne sédimentent pas. C'est uniquement à $\text{CaCl}_2 = 10^{-2}\text{M}$ que l'on observe une nette sédimentation des floccs et la mesure à 24h montre une diminution de la turbidité équivalente à celle observée pour le Dextran 6k.

L'absence de diminution de la turbidité pour des concentrations de CaCl_2 inférieure à 10^{-2}M pour $T_r = 24\text{h}$ confirme la non-sédimentation et/ou la non-formation des floccs. La formation des floccs pour la concentration la plus élevée de CaCl_2 à 10^{-2}M suggère qu'à cette concentration uniquement il y a suffisamment d'ions divalents pour former des floccs de densité ou taille équivalent à ceux formés en présence de Dextran. Le fait que la turbidité ne diminue pas à 24h pour les concentrations inférieures à 10^{-2}M est certainement dû à la « consommation » des Ca^{2+} par l'alginate, ce qui limite la floculation des particules d'illite. Les interactions entre les Ca^{2+} et les fonctions carboxylates de l'alginate sont favorisées par rapport aux interactions électrostatiques entre les cations et la surface négativement chargée des illites (Goujon, 2018).

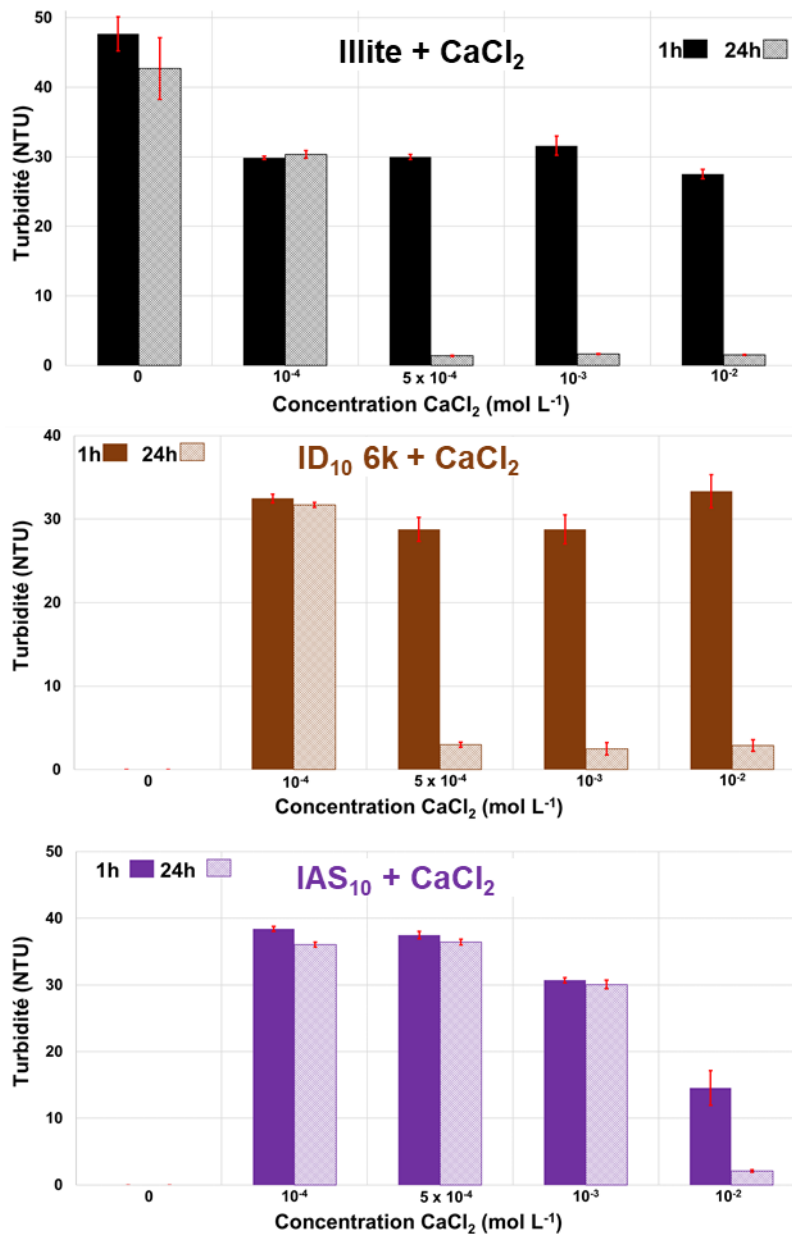


Figure 9 : Turbidité pour $T_r = 1h$ et 24h après synthèse, des suspensions d'illite (courbes noires) et des suspensions ID₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg.mol⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μmol.L⁻¹) (courbes marrons) ou des suspensions IAS₁₀ avec ajout simultané d'Alginate de Sodium (10 mg/L ou 51 μmol.L⁻¹) (courbes violettes) en fonction de la concentration en CaCl₂

Comme pour le Dextran, des mesures de taille et de mobilité électrophorétique ont été effectuées, dès l'arrêt de l'agitation, sans temps de repos. La Figure 10 présente les résultats obtenus, en fonction de la concentration en CaCl₂ et de la charge du polysaccharide (Dextran : neutre et Alginate : acide).

Pour l'alginate, la taille des particules est comprise entre 60 nm et 1,2 μm et la distribution est centrée à 220 nm pour les concentrations en CaCl₂ comprises entre 10⁻⁴M et 10⁻³M. On a donc comme le suggérait les valeurs de turbidité à 1h, une floculation des particules d'illite, mais cette floculation est moins prononcée que dans le cas du Dextran. La

distribution de taille des particules indique que des particules non floclées persistent en solution. En augmentant la concentration en ion bivalent à 10^{-2}M , la taille des particules est comprise entre 700 nm et 2 μm avec un maximum centré à 1 μm indiquant que la majorité des particules d'illite sont impliquées dans la formation de floccs à $\text{CaCl}_2 = 10^{-2}\text{M}$.

Pour $\text{CaCl}_2 = 10^{-2}\text{M}$, la taille des floccs obtenus avec l'alginate semble équivalente à celle obtenue sans polymère (graphe de la colonne gauche). À cette concentration de CaCl_2 , la concentration limite de flocculation est atteinte et l'Alginate ne limite plus l'adsorption du Ca^{2+} . Cependant, l'Alginate n'augmente pas la taille des floccs comme cela a été observé dans le cas du Dextran.

Les résultats de mobilité électrophorétique confirment également l'impact de l'Alginate sur la formation de floccs. En effet la diminution de la mobilité électrophorétique en présence d'Alginate (de $-3,5$ à $-2 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) à une concentration de 10^{-4}M de CaCl_2 est inférieure à celle mesurée lorsque la même quantité de Ca^{2+} est ajoutée à la suspension d'illite. Finalement, pour des concentrations en CaCl_2 plus élevées, comme 10^{-2}M , la mobilité électrophorétique se décale à $-1 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$ avec l'Alginate tandis qu'elle se décalait davantage sans polymère, à $-0,34 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$ (et à $-0,8 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$ avec Dextran 6k). Ceci confirme à nouveau qu'une grande proportion des ions calcium sont impliqués dans des complexes Ca-alginate.

La présence d'une variation observée de la taille des floccs entre le Dextran et l'Alginate indique que ce dernier limite l'effet des Ca^{2+} sur les forces de répulsion entre particules d'illite, et par conséquent limite la formation des floccs, comme le suggère les résultats de mobilité électrophorétique. Les variations observées dans le cas de la turbidité sont donc liées à la limitation de l'effet des Ca^{2+} en solution, empêchant l'augmentation de la densité et/ou de la taille des floccs. Cette limitation n'est surpassée qu'à une concentration de 10^{-2}M de CaCl_2 créant une augmentation de la taille moins importante mais une densification des floccs plus importante qu'en présence Dextran provoquant une sédimentation des floccs plus rapide. D'autres expériences avec une concentration plus importante en alginate auraient pu terminer de démontrer la compétition entre les sites d'adsorption du Ca^{2+} sur les argiles et les fonctions carboxylate du polymère.

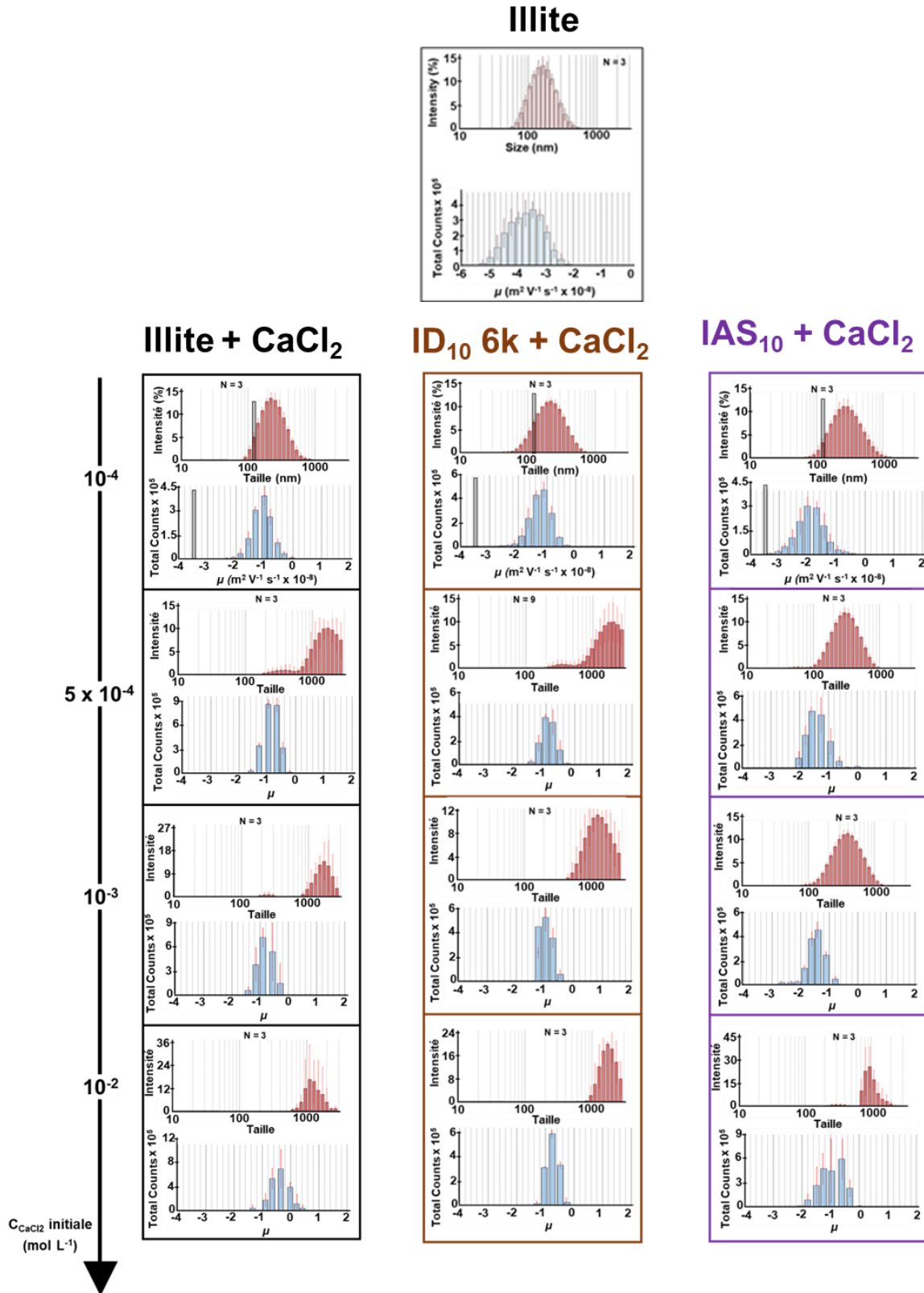


Figure 10 : Distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ ($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1} \times 10^{-8}$) (courbe bleue) des suspensions d'illite (cadre noir) et des suspensions ID₁₀ 6k avec ajout simultané de Dextran 6kg.mol⁻¹ (10 mg/L ou 1,67 μ mol.L⁻¹) (cadre marron) ou des suspensions IAS₁₀ avec ajout simultané d'Alginate de Sodium (10 mg/L ou 51 μ mol.L⁻¹) en fonction de la concentration en CaCl₂ (N = nombre d'analyses)

Afin de former des floccs de taille supérieure au micromètre, il apparait que le Dextran est un meilleur choix au vu des résultats de DLS et de turbidité. Il est nécessaire d'avoir une concentration de $5 \times 10^{-4}M$ de $CaCl_2$ pour garantir la floculation complète quelle que soit la concentration de Dextran dans la suspension.

2.5. Variation de la concentration en Dextran

L'influence de la concentration en Dextran (4 concentrations choisies : 5, 10, 20 et 100 $mg.L^{-1}$ ou 0,84, 1,67, 3,34 et 16,67 $\mu mol.L^{-1}$) sur la formation des floccs est étudiée avec une concentration en Ca^{2+} de $5 \times 10^{-4}M$. La concentration de dextran a été variée et parfois poussée à des valeurs élevées qui ne sont pas particulièrement pertinentes pour l'environnement, mais qui ont été utilisées pour démontrer sa présence ou non dans l'agrégat.

La Figure 11 compare les résultats de turbidité obtenus pour les agrégats obtenus avec des suspensions d'illite à une concentration en $CaCl_2$ de $5 \times 10^{-4}M$ en fonction de la quantité de Dextran 6kg/mol ajoutée simultanément au Calcium.

La turbidité à 1h ne varie pas et est équivalente pour chaque concentration de Dextran utilisée. Cette constance relative de la turbidité à 1h suggère que la taille et/ou la densité des floccs est similaire et donc la concentration en Dextran n'influence pas la formation des floccs et la vitesse de sédimentation. De même, à 24h, on observe des valeurs de turbidité semblables pour les 4 concentrations testées. Et on observe comme dans le cas de l'ajout de $CaCl_2$ seul, une sédimentation des floccs au bout de 24h.

La Figure 12 met en évidence la variation de la distribution de taille et de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration en Dextran 6kg/mol. L'ajout de Dextran et de $CaCl_2$ entraîne une augmentation claire et bien marquée de la distribution de la taille des particules comparativement à l'illite de départ. La distribution est déplacée vers des valeurs de taille plus élevées, en accord avec les mesures de turbidité, et montre la formation de floccs avec une large bande centrée sur 1,7 μm . A une concentration de 5 $mg.L^{-1}$ de Dextran, la taille des floccs dépasse la limite de détection de l'appareil (taille $> 3\mu m$) contrairement aux concentrations plus élevées. Cela signifie que le facteur prédominant dans la formation des agrégats est la concentration en illite. De plus, il y a une faible contribution des particules de faible taille, avec un maximum centré à 400 nm et dont la taille est comprise entre 200 et 500 nm. Ce déplacement est confirmé par l'augmentation de la concentration en Dextran. De plus, pour l' ID_{100} , la contribution des petites particules

est plus faible. Y a-t-il un effet de la concentration en Dextran sur la distribution en taille ? Il aurait peut-être fallu effectuer ces tests avec des concentrations en Ca^{2+} plus faibles, des concentrations pour lesquelles il n'y a pas flocculation complète de l'illite.

La mobilité électrophorétique est complètement modifiée par rapport à celle de l'illite, déplacée vers des valeurs moins négatives. La distribution est centrée à $-1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ quelle que soit la concentration en Dextran. Un tel résultat est conforme à d'autres études sur les suspensions argile-polymère. En effet, il a été observé que la concentration du Xylane ajouté à une suspension de montmorillonite (Ünlü et al., 2012) ou de kaolinite (Konduri and Fatehi, 2017) n'avait pas d'effet sur la charge de surface des floccs formés. Bien qu'une nette augmentation de la taille soit observée, le changement de mobilité électrophorétique n'est pas attribué à un effet de taille ou donc à la présence du Dextran mais à l'écrantage de la charge des particules d'illite par les ions Ca^{2+} comme expliqué dans le paragraphe 2.2.

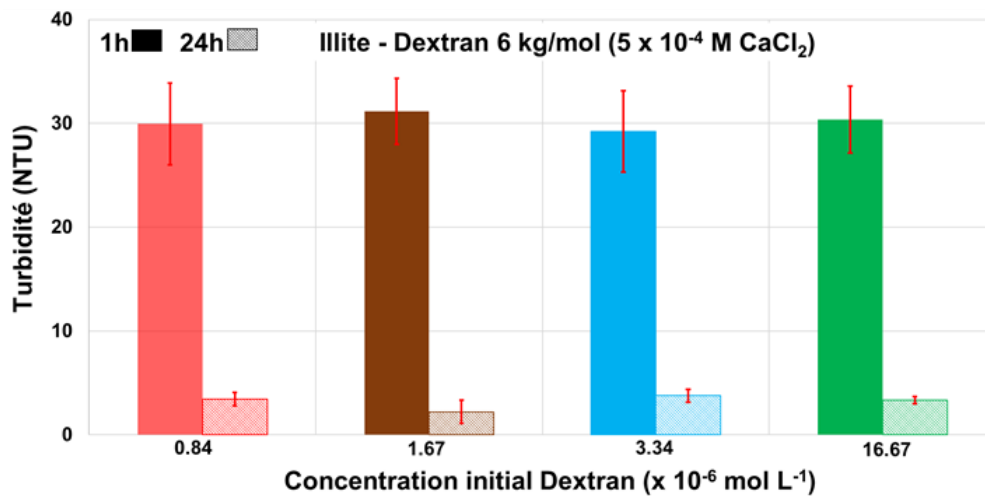


Figure 11 : Turbidité pour $T_r = 1\text{h}$ et 24h après synthèse) de particules d'illite ($200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) avec ajout simultané de CaCl_2 ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) et d'une concentration en Dextran $6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($5, 10, 20, 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $0,84, 1,67, 3,34, 16,67 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour $ID_5, ID_{10}, ID_{20}, ID_{100}$ respectivement).

ID_x 6k + CaCl₂

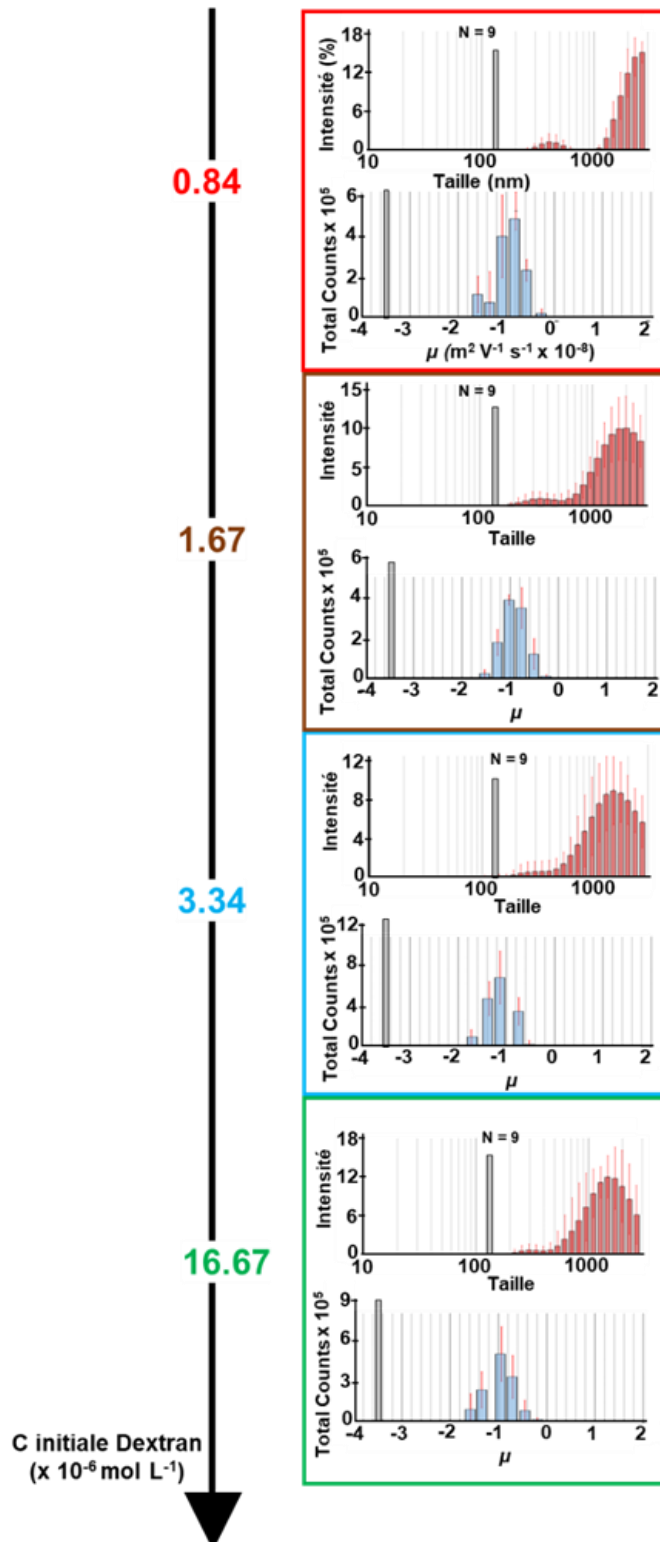


Figure 12 : Distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ ($\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (courbe bleue) de particules d'illite (200 mg.L^{-1}) avec ajout simultané de CaCl_2 ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) et d'une concentration en Dextran 6 kg.mol^{-1} ($5, 10, 20, 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ou $0,84, 1,67, 3,34, 16,67 \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour $\text{ID}_5, \text{ID}_{10}, \text{ID}_{20}, \text{ID}_{100}$ respectivement) ($N =$ nombre d'analyses)

Cependant, on peut observer l'apparition d'une deuxième valeur de mobilité électrophorétique ($-1,6 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) pour ID_5 (cadre rouge : $0,84 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Ceci traduit soit la formation de différents types d'agrégats dans la suspension soit la présence d'agrégat dépassant la limite de détection de l'appareil et créant des interférences lors de l'analyse. Cette dernière hypothèse semble être la plus probable au vu des résultats obtenus dans le paragraphe 2.2 où cette valeur de mobilité électrophorétique n'est pas observée même à faible concentration de CaCl_2 (10^{-4} M correspondant à 10 fois la CEC de l'illite ou 1.2 fois la charge des plaquettes d'illite).

2.6. Investigation des interactions polymère-illite, FTIR

2.6.1. L'agrégat illite-Dextran :

Pour vérifier la présence du Dextran sur les agrégats, mais aussi essayer d'obtenir des informations sur l'organisation mutuelle des plaquettes d'illite et du polysaccharide, des analyses en spectroscopie FTIR en mode réflexion diffuse et en mode transmission sont effectuées.

Deux modes ont été utilisés pour la spectroscopie FTIR, la transmission (Tr) et la réflexion diffuse (DR) (Figure 13). Le premier mode fournit des informations chimiques provenant de l'ensemble de l'agrégat illite-Dextran (ID_x ou x est la concentration en mg/L en Dextran 6kg/mol) et le second mode est particulièrement sensible à la chimie de surface (Milosevic and Berets, 2002; Madejová, 2003; Armaroli et al., 2004).

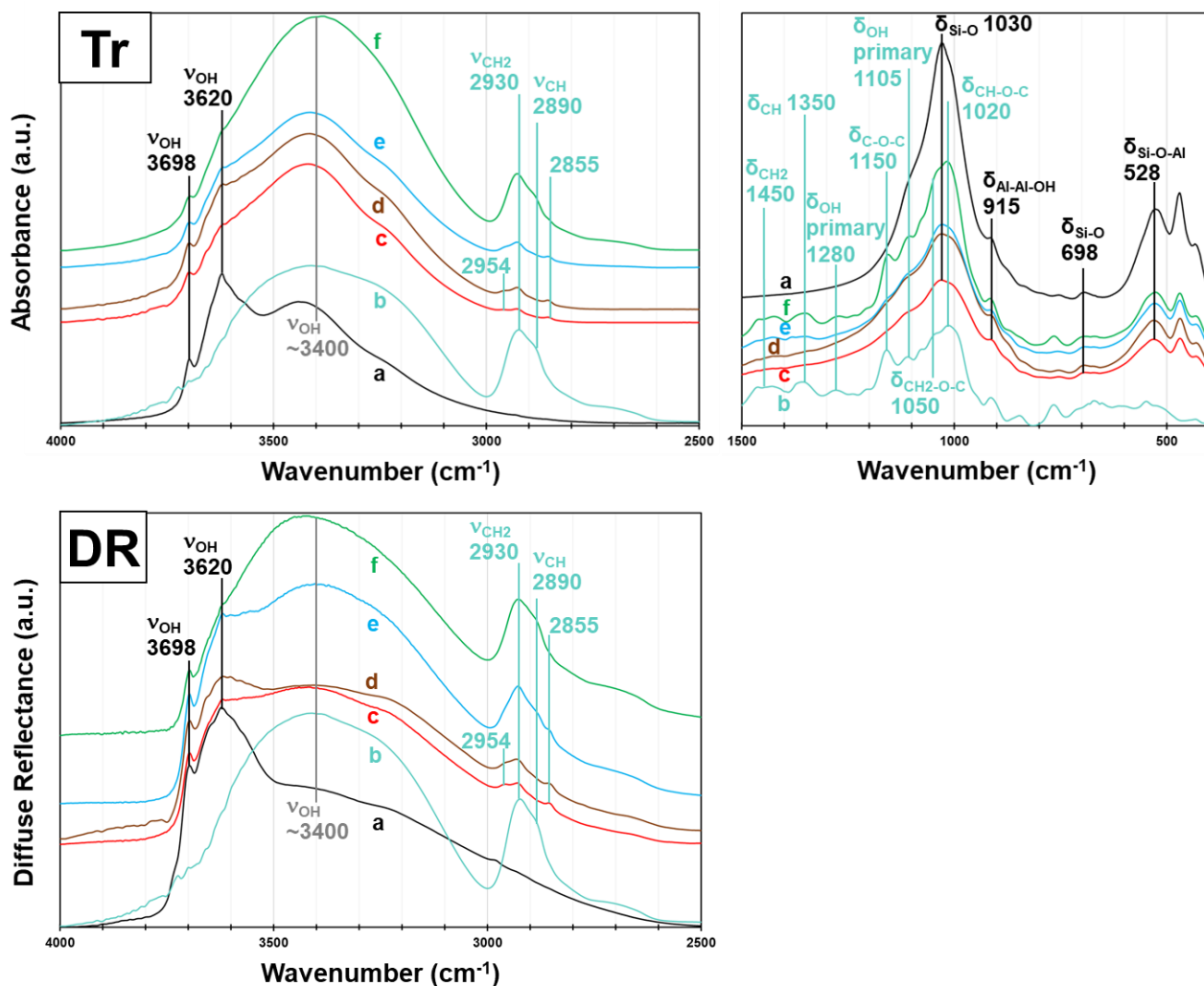


Figure 13 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier des agrégats d'illite-Dextran ID_x . Mode de réflectance diffuse (DR) et transmission (Tr): illite (a), Dextran (b) ID_5 (c), ID_{10} (d), ID_{20} (e) et ID_{100} (f). Les spectres ont été corrigés par la ligne de base de l'appareil mais ne sont pas normalisés. Un ajustement des signaux a été effectué pour une meilleure visualisation et interprétation qualitative.

En Transmission (Figure 13, graphes du haut), les bandes de vibration de l'illite (δ_{Si-O} 1030 cm^{-1} , $\delta_{OH-Al-Al}$ 915 cm^{-1} , δ_{Si-O} 698 cm^{-1} , $\delta_{OH-Al-Si}$ 528 cm^{-1}) sont présentes ainsi que celles du Dextran (ν_{CH_2} 2930 et δ_{CH_2} 1450 cm^{-1} , ν_{CH} 2890 et δ_{CH} 1350 cm^{-1} , δ_{OH} 1280 et 1105 cm^{-1} , δ_{C-O-C} 1150 cm^{-1}). Les bandes attribuées au Dextran présentent une faible intensité pour les échantillons ID_5 , ID_{10} et ID_{20} et sont à peine détectées dans la gamme de nombres d'onde 1500-1000 cm^{-1} . Cependant, les bandes de vibration du Dextran augmentent en intensité avec une concentration de Dextran très élevée (ID_{100}), conformément aux attentes. Les spectres FTIR en transmission montrent clairement une forte augmentation de la teneur en Dextran des agrégats ID_5 à ID_{100} . Afin de quantifier le rapport illite/Dextran, nous avons calculé les rapports des bandes d'intensité centrées

respectivement sur 3698 (ou 3620) et 2930 cm^{-1} . Il a été démontré que ces rapports diminuaient avec l'augmentation de la concentration en Dextran ajouté.

x (mg/L)	5	10	20	100
Rapport illite/Dextran	20	10	5	1
I_{3698}	0,073	0,288	0,066	0,250
I_{3620}	0,142	0,543	0,145	0,536
I_{2930}	0,020	0,093	0,036	0,349
R I_{3620}/I_{2930}	7,15	5,85	3,92	1,53
R I_{3698}/I_{2930}	3,70	3,10	1,78	0,71

Tableau 3 : Intensité des bandes OH de l'illite (3698 et 3620 cm^{-1}) et de la bande CH₂ du Dextran (2930 cm^{-1}) en fonction de la concentration x en Dextran. Les rapports de l'intensité des bandes de l'illite sur la bande du Dextran diminuent avec x.

Les bandes de vibration d'élongation des groupes alkyles (3000-2800 cm^{-1}) présentent des modifications pour les échantillons ID₅ et ID₁₀. En effet, pour ces échantillons, les contributions des vibrations d'élongation (CH₂ et CH) sont clairement séparées alors que le Dextran pur présente une large bande centrée à 2930 cm^{-1} et un épaulement à 2890 cm^{-1} . De telles modifications du signal du Dextran peuvent être dues à des interactions avec la surface de l'illite (par le biais de ponts Ca²⁺). Cependant, pour les échantillons ID₂₀ et ID₁₀₀, la séparation des bandes ν_{CH} et ν_{CH_2} n'est plus visible et le signal du Dextran est similaire à celui du Dextran pur. Cette observation est confirmée dans la gamme des nombres d'onde 1500-400 cm^{-1} . Nous supposons qu'à une concentration de Dextran supérieure ou égale à 20 mg/L, une grande partie du polymère n'interagit pas avec les minéraux de l'illite.

En Réflexion Diffuse, les bandes de vibration de l'illite ($\delta_{\text{Si-O}}$ 1030 cm^{-1} , $\delta_{\text{OH-Al-Al}}$ 915 cm^{-1} , $\delta_{\text{Si-O}}$ 698 cm^{-1} , $\delta_{\text{OH-Al-Si}}$ 528 cm^{-1}) sont présentes, ainsi que les bandes correspondant au Dextran. Nous avons observé pour ID₅ et ID₁₀ le même déplacement de la bande ν_{CH} qu'en Transmission, montrant une modification des bandes de vibration du polymère due aux interactions entre le Dextran et la surface des particules d'illite. Pour ID₂₀ et ID₁₀₀, l'intensité des pics de Dextran augmente sans déviation des bandes dans la plage de vibration d'élongation (ν_{CH_2} 2930 cm^{-1} et ν_{CH} 2890 cm^{-1}). L'absence de déviation des pics, comme celle observée pour ID₅ ou ID₁₀, dans la gamme des vibrations d'élongation (ν_{CH_2} 2930 cm^{-1} et ν_{CH} 2890 cm^{-1}) en réflexion diffuse a été signalée dans la littérature pour d'autres mélanges organo-argileux (Webb et al., 1986; Mpofu et al., 2004). Ces observations sur les spectres FTIR de ID₂₀ et ID₁₀₀ suggèrent la présence de Dextran à la surface des agrégats avec une interaction faible ou nulle avec l'illite.

Alors que les spectres de Transmission montrent que le Dextran était présent dans les agrégats et en interaction avec les plaquettes d'argile, la Réflexion Diffuse montre que le Dextran et l'Illite sont tous deux présents à la surface des agrégats, ce mode étant censé favoriser le signal provenant des groupements de surface de l'échantillon.

La teneur en Dextran, estimée depuis les spectres en Transmission, est plutôt faible pour les échantillons ID₅, ID₁₀ et ID₂₀ (entre 5 et 10%), mais les spectres de Réflexion Diffuse mettent en évidence la présence du polymère sur la surface externe des agrégats. Pour ID₁₀₀, la quantité relativement élevée de Dextran adsorbé (50% du spectre FTIR du Dextran) a été mise en évidence par la Transmission et pourrait expliquer l'absence de décalage des bandes de vibration du Dextran en mode de Réflexion Diffuse.

La taille importante des agrégats (supérieure au micromètre) observée en DLS (Figure 12) peut expliquer les bandes correspondant au Dextran dans la gamme des nombres d'onde 1500-400 cm⁻¹ sur les spectres en Transmission. En effet, les agrégats ont une taille tellement importante que le signal du Dextran dans le cas d'une concentration en Dextran inférieure à 100 mg/L (qui est essentiellement à la surface) est masqué par le signal des particules d'illite (en grande proportion dans l'agrégat).

Considérant que les modifications de taille et de μ ont été principalement dues à l'ajout de Ca²⁺, nous supposons que le polymère, même s'il est localisé à la surface des agrégats, ne modifie pas les propriétés électrocinétiques des agrégats.

2.6.2. L'agrégat illite-Alginate :

Pour vérifier la présence de l'Alginate sur un agrégat, une analyse en spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier en transmission est effectuée sur de l'Illite, de l'Alginate et sur le mélange IAS₁₀ (10⁻²M de CaCl₂) (Figure 14). Cette technique fournit des informations chimiques provenant de l'ensemble de l'agrégat illite-Alginate (Madejová, 2003).

Les pics de l'Illite ($\delta_{\text{Si-O}}$ 1030 cm⁻¹, $\delta_{\text{O-H-Al}}$ 915 cm⁻¹, $\delta_{\text{Si-O-Al}}$ 528 cm⁻¹) et les pics de l'Alginate de Sodium ($\nu_{\text{CH}_3\text{a}}$ 2930 cm⁻¹ et $\nu_{\text{CH}_3\text{s}}$ 2855 cm⁻¹, ν_{CH} 2890, δ_{OH} 1430 et 1105 cm⁻¹, $\delta_{\text{C-O}}$ 1300 cm⁻¹ and $\delta_{\text{CH-O-C}}$ 1035 cm⁻¹) sont visibles sur le spectre FTIR. Les bandes de vibration des molécules organiques sont relativement intenses. Cette observation peut s'expliquer par la charge de l'Alginate ayant des forces d'interactions forte (force électrostatique). Une disparition des bandes de vibration du groupement carboxyle (δ_{OH} 1430, $\delta_{\text{C-O}}$ 1300 cm⁻¹) est également observée indiquant que les interactions avec le Ca²⁺ se font via ce groupement

et sont fortes. La teneur en Alginate, estimée depuis les spectres en transmission, est élevée (environ 70% du spectre FTIR de l'Alginate). Afin de quantifier le rapport illite/Alginate, le rapport des bandes d'intensité centrées respectivement sur 3698 et 2930 a été calculé et donne une valeur de 0,68. Le spectre de transmission FTIR montre que l'Alginate est donc bien présent dans l'agrégat et qu'il est en grande quantité malgré sa faible concentration.

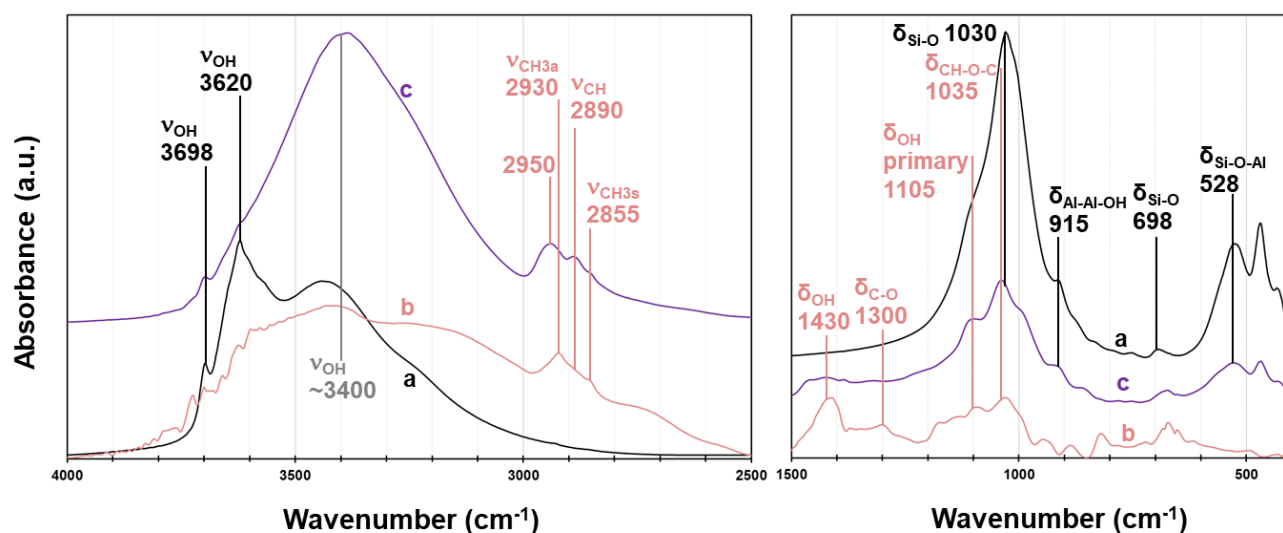


Figure 14: Spectres infrarouges à transformée de Fourier des agrégats d'illite-Alginate de Sodium IAS₁₀. Mode de transmission (Tr): illite (a), Alginate de Sodium (b) et IAS₁₀ (c). Les spectres ont été corrigés par la ligne de base de l'appareil mais ne sont pas normalisés. Un ajustement des signaux a été effectué pour une meilleure visualisation et interprétation qualitative.

3. DISCUSSION

3.1. Effet des conditions de synthèse

Les résultats de turbidité et les observations visuelles (Figures 3 et 4) sur la variation du temps d'agitation des suspensions semblent indiquer que la floculation des particules est un processus rapide dans ces conditions de concentration en Dextran (10 mg/L ou 1,67 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) et CaCl_2 ($5 \times 10^{-4}\text{M}$). La non-variation de la taille et de la mobilité électrophorétique (Figure 4) de ces différents temps d'agitation indique également que la formation des floccs n'est pas impactée par cette condition de synthèse.

3.2. Effet du Ca^{2+}

Une faible différence de turbidité mais également de distribution de taille (Figures 5 et 6) entre les suspensions d'illite en présence ou absence de Dextran a été observée. C'est donc le CaCl_2 et non le Dextran qui provoque la formation des floccs de particules.

La concentration de 10^{-4}M en CaCl_2 est proche de la charge permanente des plaquettes d'illite (rapport Ca^{2+} /charge permanente de l'illite est d'environ 1,2). Ce résultat indique que ce n'est pas le cation compensateur Ca^{2+} en position échangeable qui permet l'agrégation des particules d'illite avec le Dextran en réduisant les répulsions électrostatiques (la concentration de CaCl_2 à $5 \times 10^{-4}\text{M}$ provoquant l'agrégation correspond à 50 fois la CEC de l'illite) mais les Ca^{2+} en excès en solution avec une concentration critique d'agrégation de l'ordre de 6 fois la charge permanente des plaquettes d'illite. Contrairement à la montmorillonite (Labille, 2003), ce n'est pas la CEC de l'argile mais sa charge permanente qui contrôle son agrégation. La variation de mobilité électrophorétique est due à l'écrantage de la charge permanente des plaquettes d'illite par le Ca^{2+} .

En augmentant la concentration en CaCl_2 en présence de Dextran, la mobilité électrophorétique ne semble pas varier et la distribution s'affine. Le Dextran semble limiter l'impact du Ca^{2+} sur la charge permanente des plaquettes d'illite. La diminution de la mobilité des agrégats en présence ou absence de Dextran est donc causée par l'écrantage du Ca^{2+} sur la charge permanente des plaquettes d'illite.

3.3. Effet du poids moléculaire du Dextran

Les résultats de turbidité et de taille semblent indiquer que pour un poids moléculaire plus élevé (200kg/mol) la floculation des particules d'illite est favorisée même à une faible concentration de CaCl_2 (10^{-4}M) (Figure 15).

Labille (2003) a observé que l'augmentation du poids moléculaire du Dextran (de 100k à 2Mg/mol), pour des suspensions de montmorillonite et une concentration en CaCl_2 de $1,25 \times 10^{-3}\text{M}$, favorisait l'adsorption à la surface de l'argile et une floculation plus rapide. Les interactions entre le Dextran se font entre ses groupements hydroxyles et les molécules d'eau de sphère d'hydratation du Ca^{2+} présent sur les plaquettes d'illite. Le nombre de monomères en solution étant inférieur pour ID₃ 200k comparativement à ID₁₀ 6k indique que ce n'est pas le facteur qui augmente les interactions entre particules.

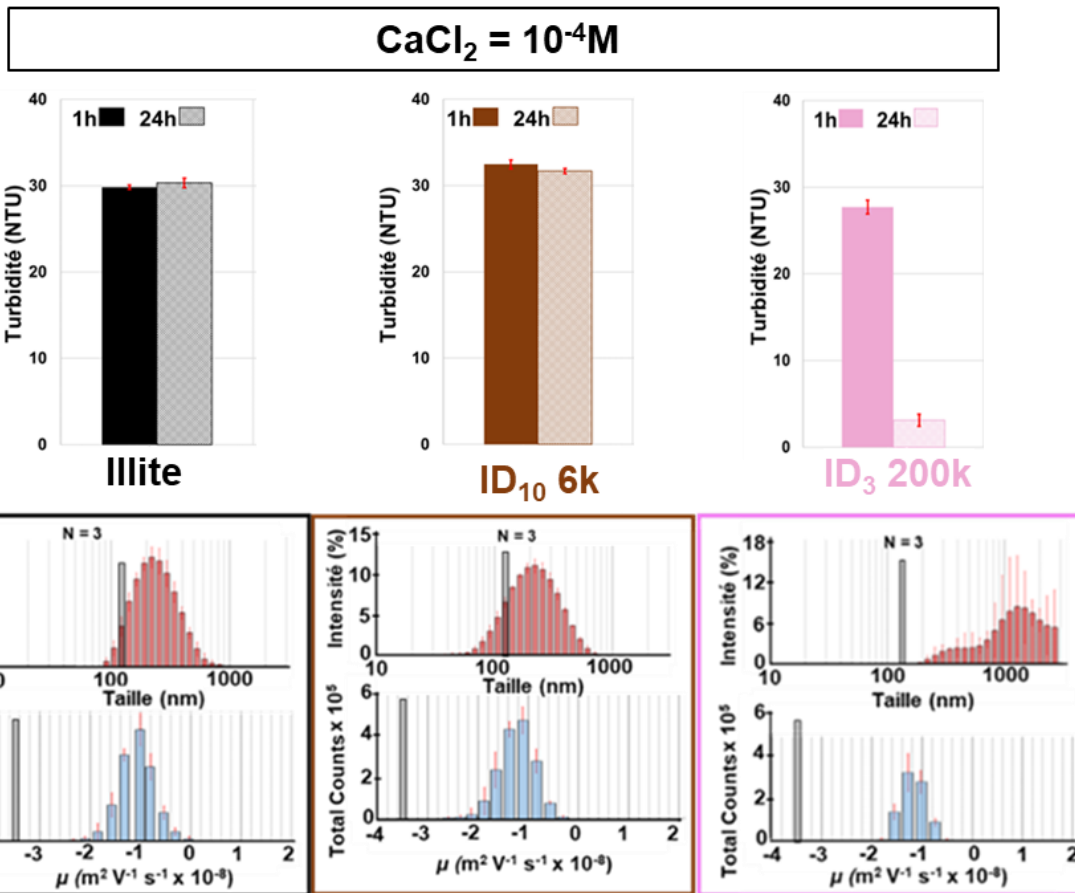


Figure 15 : Turbidité pour $T_r = 1h$ et $24h$ après synthèse (A) et distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ ($m^2.V^{-1}.s^{-1} \times 10^{-8}$) (courbe bleue) (B), de la suspension d'illite (200 mg/L) (noir) et des suspensions avec ajout simultané de Dextran $6kg.mol^{-1}$ (10 mg/L ou $1,67 \mu mol.L^{-1}$) (marron) ou de Dextran $200 kg/mol$ (3 mg/L ou $15 nmol.L^{-1}$) (rose) en présence de $CaCl_2$ ($10^{-4}M$) ($N =$ nombre d'analyses)

Une diminution des mouvements browniens des particules liée à l'encombrement du polysaccharide (plus grande taille) en solution, une augmentation des interactions entre les particules via le Dextran et donc une floculation de plus grande taille favorisée peuvent expliquer cette diminution de la concentration critique de floculation. Cette plus forte interaction entre les particules qui forme des floes de plus grande taille, provoque une sédimentation plus rapide.

Cette sédimentation plus rapide diminue le nombre de particules en suspension et donc interfère sur les valeurs de mobilité électrophorétique. Bien que l'augmentation du poids moléculaire semble favoriser la croissance des floes, le Ca^{2+} reste le facteur prédominant dans la formation des agrégats.

3.4. Effet d'un polysaccharide chargé

Dans le cas d'un polysaccharide chargé comme l'alginate, la différence de la turbidité après 1h et de taille (Figure 16) avec celle obtenue pour le Dextran $6kg/mol$ pour une

concentration de CaCl_2 donnée (10^{-3}M) indique que les propriétés de surface sont modifiées avec la concentration en CaCl_2 . En effet, l'Alginate ayant des groupements carboxyles, donc une charge négative, le Ca^{2+} peut être également « consommé » par celle-ci en solution augmentant la concentration critique de coagulation. La relativement forte modification de la mobilité électrophorétique (Figure 16A) avec un polysaccharide chargé confirme l'hypothèse de la consommation des Ca^{2+} par l'Alginate. Cette consommation de Ca^{2+} peut être soit en solution soit en interaction avec l'illite. La plus large distribution en mobilité électrophorétique montre que les agrégats ne sont pas homogènes en charge de surface. La disparition des bandes de vibration du groupement carboxyle en FTIR (Figure 14) indique que l'interaction entre l'illite et l'Alginate se fait par ces liaisons moléculaires. L'illite ayant une charge de surface négative et le groupement carboxyle étant chargé négativement, les forces d'interactions répulsives sont majoritaires. Le seul moyen pour ces groupements d'interagir ensemble est via le Ca^{2+} . En effet le Ca^{2+} diminue la charge de surface des particules d'illite via sa sphère d'hydratation, permettant l'association avec l'Alginate via ses groupements carboxyles. L'alginate va donc se complexer sur le Ca^{2+} et s'échanger avec une molécule d'eau présente dans la sphère interne du Ca^{2+} . L'interaction entre les particules d'illite et l'Alginate se fait donc via le complexe de sphère externe Ca^{2+} -Alginate. Cette observation peut également expliquer la diminution moins importante en fonction de la concentration en CaCl_2 et la plus large distribution en mobilité électrophorétique que dans les suspensions d'illite seule.

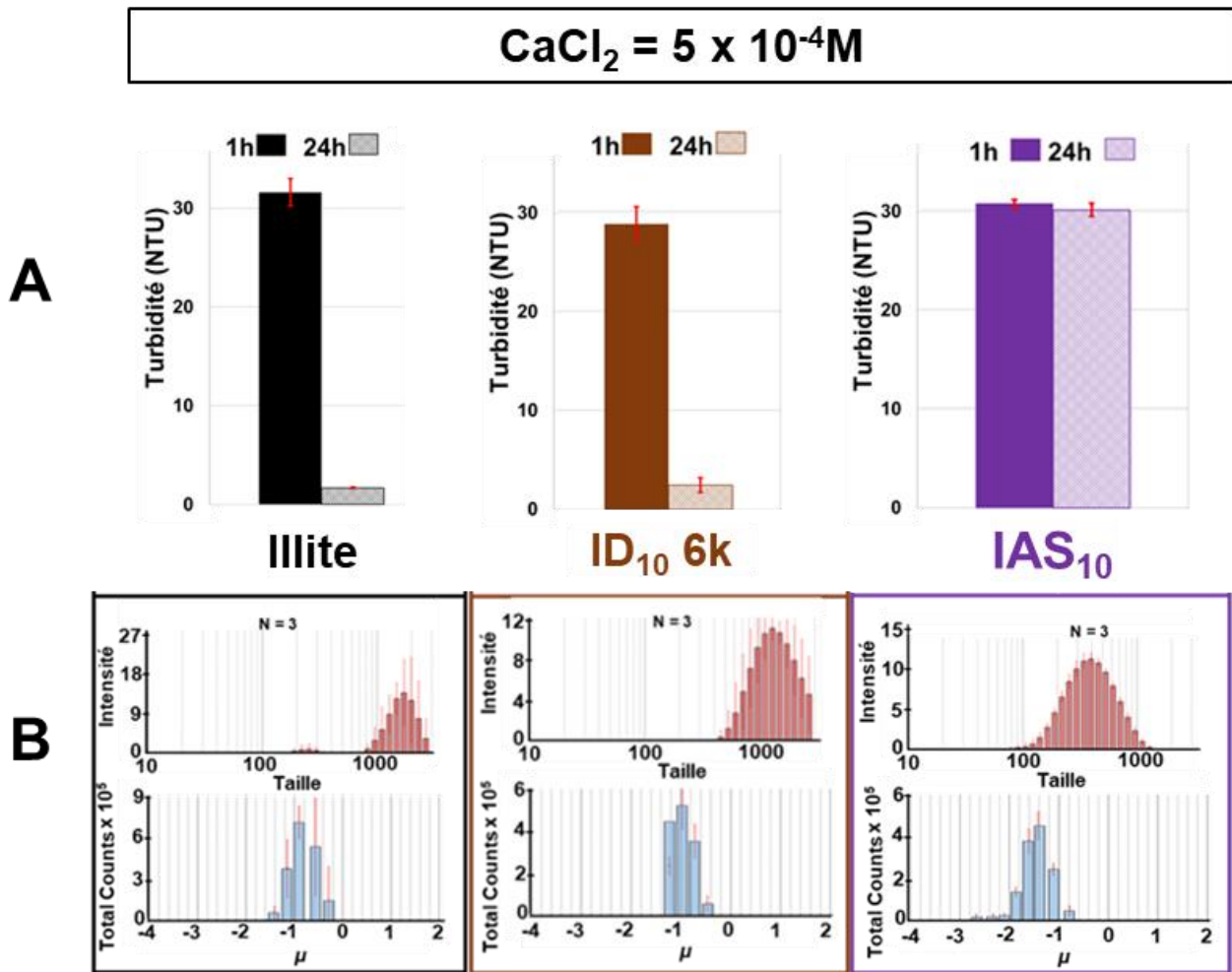


Figure 16 : Turbidité pour $T_r = 1\text{h}$ et 24h après synthèse (A) et distribution en taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (courbe bleue) (A), de la suspension d'illite (200 mg/L) (noir) et des suspensions avec ajout simultané de Dextran $6\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (10 mg/L ou $1,67 \mu\text{mol L}^{-1}$) (marron) ou d'Alginate de Sodium (10 mg/L ou $51 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (violet) en présence de CaCl_2 (10^{-3}M) ($N = \text{nombre d'analyses}$)

L'Alginate augmente la concentration critique de floculation et donc limite la floculation par la « consommation » des Ca^{2+} en solution via les groupement carboxyle (Goujon, 2018). L'alginate forme un complexe avec les Ca^{2+} présent en solution mais également ceux présent sur la surface des plaquettes d'illite. La charge permanente des plaquettes d'illite sera moins écrantée par le Ca^{2+} et donc la mobilité électrophorétique des floccs sera moins impactée (Figure 17). Donc si une partie de la charge des cations est impliquée dans des complexes avec l'alginate, l'effet écran est amoindri, d'où des floccs plus petits et une μ moins impactée.

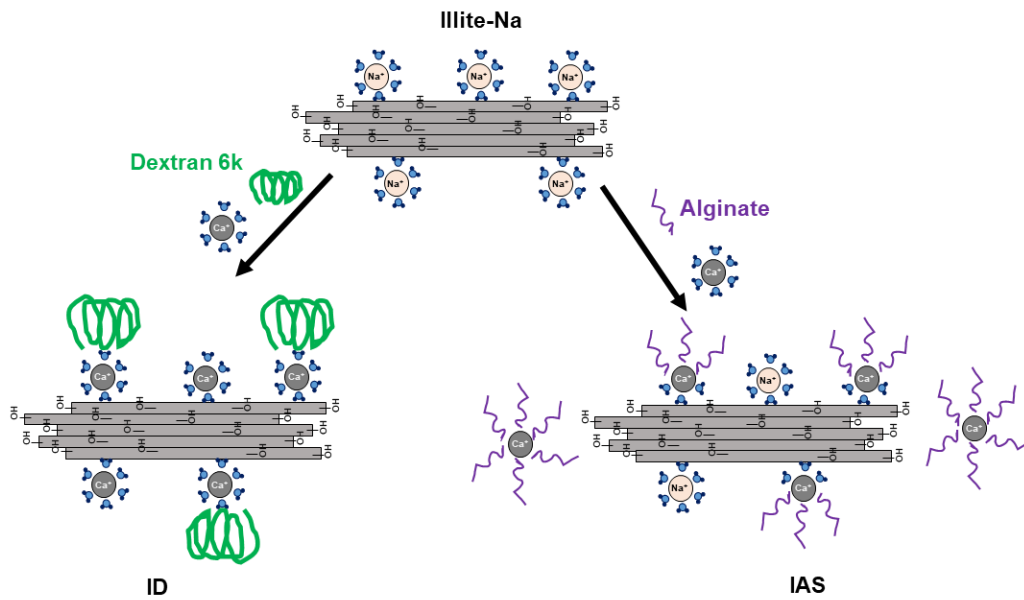


Figure 17 : Schéma de l'organisation possible du Dextran 6kg/mol et de l'alginate à la surface des plaquettes de particule d'illite. L'alginate étant chargé, peut « consommer une partie des Ca^{2+} en solution et se complexer avec les complexes de sphères externes Ca^{2+} présent sur les sites cationiques échangeables

3.5. Présence et distribution spatiale du Dextran dans les floccs

Après avoir mis en évidence l'impact du Ca^{2+} sur la formation des floccs, il a été nécessaire de déterminer la présence du Dextran 6kg/mol dans les agrégats ID_x , mais aussi essayer d'obtenir des informations sur l'organisation mutuelle des plaquettes d'illite et du polysaccharide. Deux organisations des agrégats sont possibles pour chaque concentration: soit le Dextran est essentiellement présent à la surface des agrégats (Figure 18A) ; soit le Dextran est essentiellement présent entre les plaquettes de particules d'illite (Figure 18B).

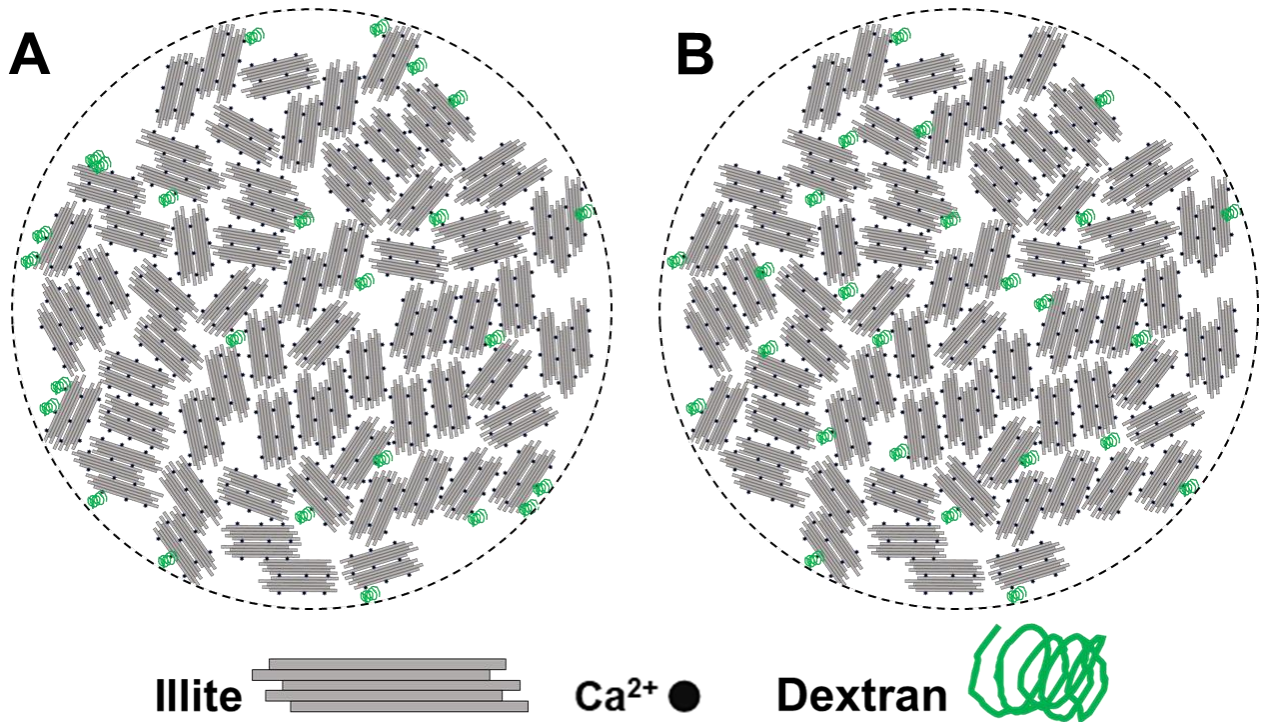


Figure 18 : Schéma de l'organisation possible des agrégats de particules d'illite en présence de Dextran : le Dextran est essentiellement en surface (A) ou entre les plaquettes de particules d'illite (B).

La présence de Dextran dans les agrégats ID_x est démontrée par les spectres FTIR (Figure 13).

Les spectres FTIR en Transmission obtenus sur les agrégats ID₅, ID₁₀ et ID₂₀ ont mis en évidence une quantité relativement faible de Dextran adsorbé, car les bandes de vibration du polymère ne sont visibles que dans la zone d'élongation (Figure 13A courbe c, d et e). Pour expliquer cette faible contribution du Dextran dans le signal FTIR, il faut tenir compte de la grande taille des agrégats. En effet, l'agrégat étant de taille micrométrique et le Dextran ayant un diamètre (supposé cylindrique dans les conditions de synthèse des agrégats) d'environ 6-7 nm, le signal du Dextran sera donc masqué par le signal des particules d'illite.

Compte tenu de la position du Dextran à la périphérie des agrégats suggérée fortement par FTIR en Réflection Diffuse (Figure 13B courbes c d, e et f), nous pouvons supposer que ces agrégats sont constitués d'un noyau dense principalement constitué de plaquettes d'illite, agrégées par des ions Ca²⁺ comme suggéré dans la Figure 18.

On peut également supposer que les molécules de Dextran sont fixées à la surface, par des ponts Ca²⁺ comme cela a été fortement suggéré dans le paragraphe 1.2 ou pour les montmorillonites (Labille, 2003; Labille et al., 2005). Il a été démontré que la présence d'un

cation multivalent (Ca^{2+}) améliore l'adsorption du Dextran, car des ponts électrostatiques peuvent se former entre les surfaces chargées négativement des particules d'illite (charge permanente calculée en ANNEXE 2 de 167.8 méq/100g). Dans le cas des argiles gonflantes comme la montmorillonite, les cations multivalents s'échangent sur les sites cationiques de l'argile réduisant la barrière énergétique séparant les particules de montmorillonite. Dans le cas des particules d'illite, les réactions sont différentes. En effet, les illites ont une CEC plus faible (10-40 méq/100g) et un déficit de charge (environ -1,6) plus important que les montmorillonites (60-150 méq/100g et -0,6 respectivement) (Wilson, 1994). Les ions Ca^{2+} vont écranter la charge permanente des plaquettes d'illite provoquant leur agrégation et permettent l'adsorption du Dextran simultanément sur plusieurs particules via des interactions certainement faibles entre les groupes OH du Dextran et les molécules d'eau de la sphère d'hydratation des cations.

Comme le spectre RD de ID_5 et de ID_{10} montre la contribution de l'illite, on peut s'attendre à ce que quelques particules d'illite de l'agrégat restent sans Dextran. Les particules d'illite ont une longueur d'environ 87 ± 25 nm, une largeur d'environ 58 ± 13 nm et une épaisseur de 18 ± 7 nm. Ainsi, les entités de Dextran étant plus petites que les particules d'illite, il se peut que les surfaces des plaquettes d'argile ne soient pas entièrement recouvertes pour ID_5 , ID_{10} et ID_{20} .

4. CONCLUSIONS

Le système étudié, une suspension colloïdale d'illite en présence d'un polysaccharide, a été étudié suivant différents paramètres de synthèse (temps d'agitation, concentration en CaCl_2 , concentration en polysaccharide, etc...).

Les résultats obtenus en faisant varier le temps d'agitation ont montrés que ce n'était pas un facteur jouant sur l'agrégation et la formation des floccs de particules d'illite.

La taille des particules d'illite augmente avec la concentration en CaCl_2 sauf à 10^{-2}M où la concentration critique de coagulation est atteinte. Tandis qu'en présence de Dextran 6kg mol^{-1} , la taille des agrégats augmente d'autant plus que la concentration CaCl_2 augmente. Ces variations de la taille indiquent que ce n'est pas le cation compensateur Ca^{2+} en position interfoliaire qui permet l'agrégation des particules d'illite avec le Dextran en réduisant les répulsions électrostatiques mais les Ca^{2+} en excès en solution avec une concentration critique d'agrégation de l'ordre de 50% de la CEC de l'illite ($5 \times 10^{-4}\text{M}$). Les

spectres FTIR des agrégats d'illite en présence de Dextran ont permis de déterminer la structure des agrégats avec le Dextran étant essentiellement présent à la surface des floes.

En augmentant le poids moléculaire du Dextran, l'agrégation des particules d'illite est favorisée et la concentration critique de floculation est augmentée. Ces résultats sont liés à l'encombrement stérique du Dextran dans la solution, favorisant les interactions avec les particules d'illite.

En présence d'un polysaccharide chargé, la concentration d'agrégation augmente. En effet la présence des groupements carboxyles de l'Alginate « consomme » les Ca^{2+} présents en solution, augmentant la concentration nécessaire pour que les particules d'illite floculent. Le spectre FTIR en transmission laisse penser que les interactions entre l'illite et l'Alginate se font entre les Ca^{2+} présents en complexe de sphère externe sur les particules d'illite et les groupements carboxyles de l'Alginate.

Les perspectives qui peuvent être faites sur ce chapitre, sont d'utiliser des constituants organiques autre que les polysaccharides mais également de faire des suspensions organo-argileuse contenant plusieurs constituants organiques pour étudier leur compétitivité au sein des floes.

Le chapitre suivant est dédié à la formation d'un agrégat ternaire illite-oxyhydroxyde de fer-Dextran et l'impact de l'oxyhydroxyde de fer sur les autres constituants.

5. BIBLIOGRAPHIE

- Armaroli T., Bécue T. and Gautier S. (2004) Diffuse reflection infrared spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ analysis of catalysts. *Oil Gas Sci. Technol.* **59**, 215–237.
- Barrón M. D. la C., Merlin C., Guilloteau H., Montargès-Pelletier E. and Bellanger X. (2018) Suspended materials in river waters differentially enrich class 1 integron- and IncP-1 plasmid-carrying bacteria in sediments. *Front. Microbiol.* **9**, 1–10.
- Calmels D., Gaillardet J. and François L. (2014) Sensitivity of carbonate weathering to soil CO₂ production by biological activity along a temperate climate transect. *Chem. Geol.* **390**, 74–86. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.010>.
- Dontsova K. M. and Bigham J. M. (2005) Anionic Polysaccharide Sorption by Clay Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **69**, 1026–1035.
- Gao X., Tian R., Liu X., Zhu H., Tang Y., Xu C., Shah G. M. and Li H. (2019) Specific ion effects of Cu²⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ on montmorillonite aggregation. *Appl. Clay Sci.* **179**.
- Goujon I. (2018) Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie . Application à la construction d ' un biomatériau. , 177–183.
- Gu B. and Doner H. E. (1992) The interaction of polysaccharides with silver hill illite. *Clays Clay Miner.* **40**, 151–156.
- Judith L., Valencia H., Judith L., Valencia H., Judith L. and Valencia H. (2009) Etude des bases moléculaires de l'agrégation des sols par des exopolysaccharides bactériens.
- Kanduč T., Szramek K., Ogrinc N. and Walter L. M. (2007) Origin and cycling of riverine inorganic carbon in the Sava River watershed (Slovenia) inferred from major solutes and stable carbon isotopes. *Biogeochemistry* **86**, 137–154.
- Konduri M. K. R. and Fatehi P. (2017) Dispersion of kaolin particles with carboxymethylated xylan. *Appl. Clay Sci.* **137**, 183–191. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.027>.
- Labille J. (2003) Déstabilisation d'une suspension colloïdale de montmorillonite par coagulation-floculation, en présence de polysaccharides. Université de Lorraine.
- Labille J. ., Thomas F., Bihannic I. . and Santaella C. (2003) Destabilization of

montmorillonite suspensions by Ca²⁺ and succinoglycan. *Clay Miner.* **38**, 173–185.

Labille J., Thomas F., Milas M. and Vanhaverbeke C. (2005) Flocculation of colloidal clay by bacterial polysaccharides: Effect of macromolecule charge and structure. *J. Colloid Interface Sci.* **284**, 149–156.

Liu L., Moreno L. and Neretnieks I. (2009) A novel approach to determine the critical coagulation concentration of a colloidal dispersion with plate-like particles. *Langmuir* **25**, 688–697.

Madejová J. (2003) FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* **31**, 1–10.

Le Meur M. (2016) Matières en suspension de la Moselle (Lorraine , France) : caractérisation minérale et organique et réactivité vis-à-vis des contaminants métalliques Mathieu Le Meur To cite this version : HAL Id : tel-01501675 soutenance et mis à disposition de l'ens. Université de Lorraine.

Le Meur M., Mansuy-Huault L., Lorgeoux C., Bauer A., Gley R., Vantelon D. and Montargès-Pelletier E. (2017) Spatial and temporal variations of particulate organic matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation. *Org. Geochem.* **110**, 45–56. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.04.003>.

Le Meur M., Montargès-Pelletier E., Bauer A., Gley R., Migot S., Barres O., Delus C. and Villiéras F. (2016) Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France): evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes. *J. Soils Sediments* **16**, 1625–1642. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-015-1335-8>.

Milosevic M. and Berets S. L. (2002) A review of FT-IR diffuse reflection sampling considerations. *Appl. Spectrosc. Rev.* **37**, 347–364.

Montarges-Pelletier E., Jeanneau L., Faure P., Bihannic I., Barres O. and Lartiges B. S. (2007) The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials. *Environ. Geol.* **53**, 85–102.

Mpofu P., Addai-Mensah J. and Ralston J. (2004) Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions: Effect of polymer structure type. *Miner. Eng.* **17**, 411–423.

Le Pape P., Ayrault S. and Quantin C. (2012) Trace element behavior and partition versus

urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *J. Hydrol.* **472–473**, 99–110. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.09.042>.

Simon S., Le Cerf D., Picton L. and Muller G. (2002) Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: A SEC-MALLS study of molar masses influence. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **203**, 77–86.

Ünlü C. H., Günister E. and Atici O. (2012) Effect of acidity on xylan-montmorillonite bionanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* **136**, 653–660.

Webb S. W., Stanley D. A. and Scheiner B. J. (1986) Infrared Examination of Ion-Exchanged Montmorillonite Treated With Polyethylene Oxide. *Rep. Investig. - United States, Bur. Mines* **9036**, 1–16.

Wilson M. J. (1994) Spectroscopy and Chemical Determinative Methods. In London. p. 367.

Xing Y., Gui X. and Cao Y. (2016) Effect of Calcium Ion on Coal Flotation in the Presence of Kaolinite Clay. *Energy and Fuels* **30**, 1517–1523.

Zhang Z., Nong H., Zhao L. and Zhang H. (2018) A particle size distribution analysis method to quantitatively evaluate coagulation of fine particles in aqueous solutions. *Part. Sci. Technol.* **36**, 771–777. Available at: <http://dx.doi.org/10.1080/02726351.2017.1302532>.

6. ANNEXES

ANNEXE 1

Le Tableau 4 récapitule toutes les valeurs de taille et de mobilité électrophorétique pour chacune des synthèses.

C Ca		illite				Dextran 6kg /mol				Dextran 200kg /mol							
		10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²				
Temps d'agitation		/				24h				24h							
M (g/mol)										6000				200 000			
C (mg/L)										10				3,0			
I/Ps										10				33			
n (mol)										1,67 x 10 ⁻⁷				1,5 x 10 ⁻⁹			
Taille (nm)	max	800	3000	3000	3000	800	3000	3000	3000	3000	2669	2669	2669				
	min	90	200	200	200	90	200	200	200	200	342	342	295				
	médian	220	400 et 1700	400 et 1700	1700	220	400 et 1700	1700	1700	400 et 1200	400 et 1500	400 et 1700	400 et 2000				
μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ x 10 ⁻⁸)	min	-2,3	-1,6	-1,4	-1,4	-2,6	-1,5	-1,2	-1,3	-1,8	-1,0	-1,2	-0,9				
	max	0,0	-0,2	-0,3	0,4	-0,3	-0,3	-0,5	-0,3	-0,5	0,1	-0,1	0,2				
	médian	-1,0	-1,0	-1,0	-0,34	-1,0	-1,0	-1,0	-0,78	-1,3	-0,5	-0,8	-0,4				
C Ca		Dextran 6kg /mol								Alginate							
Temps d'agitation		5 x 10 ⁻⁴				24h				24h							
M (g/mol)		6000				10				198							
C (mg/L)		5	10	20	100	10				10							
I/Ps		20	10	5	1	10				10							
n (mol)		8,33 x 10 ⁻⁸	1,67 x 10 ⁻⁷	3,33 x 10 ⁻⁷	1,67 x 10 ⁻⁶	1,67 x 10 ⁻⁷				5,05 x 10 ⁻⁶							
Taille (nm)	max	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	1200	1200	1200	2000				
	min	200	200	200	200	100	100	1000	100	60	60	60	700				
	médian	400 et 1700	400 et 1700	400 et 1700	400 et 1700	1700	1700	1700	2000	220	220	220	1000				
μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ x 10 ⁻⁸)	min	-1,6	-1,5	-1,7	-1,6	-1,5	-1,5	-1,5	-1,5	-2,4	-2,0	-2,7	-1,8				
	max	-0,3	-0,3	-0,5	-0,2	0,1	-0,3	-0,2	-0,3	-0,5	-0,3	-0,8	0,0				
	médian	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-0,9	-0,9	-1,0	-1,0	-2,0	-1,3	-1,4	-1,0				

Tableau 4: Réduplicatif des caractéristiques, des valeurs de tailles et de mobilité électrophorétique des suspensions

ANNEXE 2Calcul de la charge des feuillets d'illite :

Le calcul de la charge des feuillets d'illite nécessite le calcul rigoureux de la formule structurale ce qui implique la connaissance de la composition chimique, des paramètres de la maille cristalline et de la masse volumique de l'argile. Comme ceux-ci sont inconnus ou difficiles à déterminer (mauvaise mouillabilité, déshydratation difficile, paramètres cristallins impossibles à déterminer lorsque la structure présente des défauts), une détermination approchée de la formule est faite à partir de la diffraction des rayons X, la formule structurale étant établie à partir de l'analyse chimique et de la connaissance de la charpente anionique. Ainsi on suppose que les phyllosilicates 2 : 1 gonflants ont une charpente anionique contenant 22 oxygènes dans une maille calcinée. On transforme les proportions pondérales fournies par l'analyse en nombre de molécules d'oxydes contenus dans 100g de minéral calciné (car teneur en eau très variable dans l'argile non calciné).

Si on prend les résultats d'analyse chimique sur l'illite taille 3, on obtient les valeurs suivantes :

Minéral	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total
PM (g/mol)	60,09	101,96	159,7	70,95	40,31	56,08	61,98	94,196	79,9	283,886		
%	49,62	19,91	7,41	0,06	4,25	0,29	0,29	6,15	0,36	0,06	10,10	98,51
N	0,919	0,217	0,052	0,001	0,117	0,006	0,005	0,0726	0,005			
N Ox	1,837	0,652	0,155	0,0011	0,117	0,006	0,005	0,0726	0,010			2,855
N Ox _{maille}	14,154	5,021	1,193	0,007	0,904	0,044	0,040	0,560	0,077			
N cation	7,077	3,348	0,795	0,007	0,904	0,044	0,080	1,119	0,039			

Tableau 5: Valeurs des poids moléculaires (PM) et des pourcentages atomiques (%) des minéraux présents dans l'illite taille 3 avec leur nombre de molécules dans 100g calciné (N), leur nombre d'oxygènes dans 100 g calciné (N Ox), leur nombre d'oxygènes par maille (N ox_{maille}) et leur nombre de cations (N cation)

Soit 7,077 Si et 0,923 Al en site tétraédrique et 2,424 Al en site octaédrique. Pour compléter les sites octaédriques (somme des cations octaédriques = 4) et équilibrer la charge du feuillet, on prend les 0,795 Fe, les 0,039 Ti et les 0,742 Mg (82% des Mg). On obtient une charge de feuillet égale à -1,626 (-0,923 pour les sites tétraédriques et 0,703 pour les sites octaédriques) pour une masse d'argile calciné de 757,1 g. Les cations K étant non échangeable au sein d'une argile, on obtient une charge due aux cations non échangeables de 0,001478 éq/g soit 147,8 méq/10g. La CEC mesurée de l'illite est de 20 méq/100g. On obtient donc une charge des feuillets d'illite de 167,8 méq/100g.

Chapitre IV) Influence des (hydr)oxydes de fer sur la formation des assemblages ternaires

Ce chapitre reprend l'article publié dans la revue « Applied Clay Science ». Il décrit la formation d'un agrégat ternaire (Illite, (hydr)oxyde de fer et Dextran) et vise notamment à étudier l'effet de la formation d'un précipité d'(hydr)oxyde de fer à la surface des particules d'illite sur les propriétés physico-chimique de celles-ci (taille, charge, forme, adsorption de Dextran).

Ce travail a été réalisé en plusieurs étapes (Figure 1) :

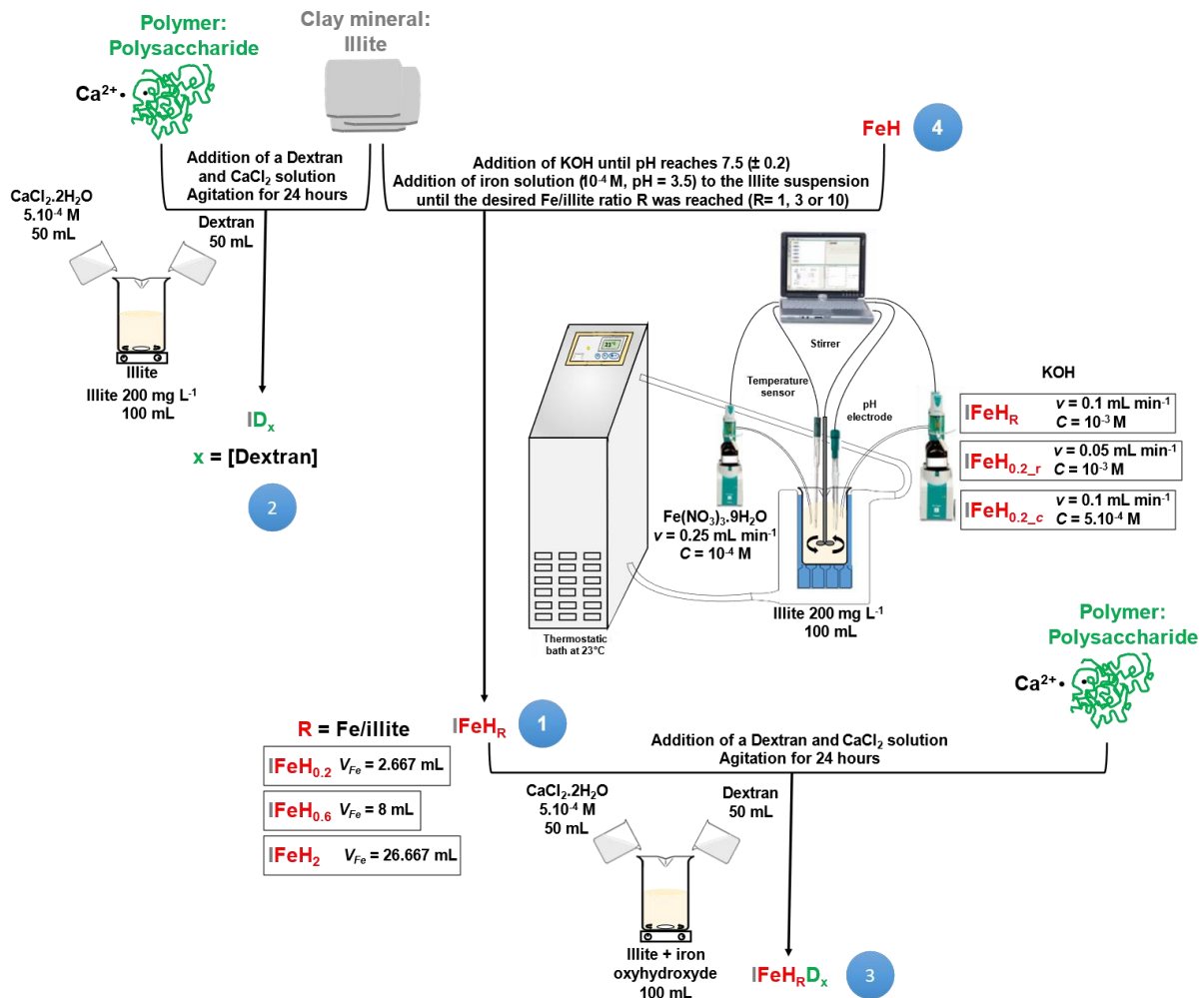


Figure 1 : Présentation schématique de la voie de synthèse des agrégats binaires et ternaires

Dans un premier temps (1), des systèmes binaires d'illite et d'(hydr)oxyde de fer (IFeH_R) ont été synthétisés par l'ajout d'un volume d'une solution en fer peu concentrée (10⁻⁴M) et de l'addition d'une solution de KOH à 10⁻³M jusqu'à ce que la suspension d'illite atteigne un pH de 7,5. Tout le long de l'addition, les suspensions ont été mélangées à l'aide d'un agitateur à hélice. Les produits résultants sont ci-après différenciés en fonction du rapport initial fer/illite, noté R. Ce rapport a été calculé en fonction de la valeur CEC de l'illite et de la quantité de fer ajoutée à la suspension argileuse :

$$R = \frac{C_{I\text{Fe}} V_{\text{Fe ad}}}{C_I V_I CEC} \quad (1)$$

où $C_{i\text{Fe}}$ est la concentration de la solution de nitrate de fer (10^{-4} M) et $V_{\text{Fe ad}}$ le volume ajouté (2,7, 8 et 27 mL pour $R = 0,2, 0,6$ et 2 respectivement). C_I (200 mg L^{-1}) et V_I (100 mL) sont la concentration et le volume de la suspension d'illite, respectivement. La CEC (capacité d'échange cationique) a été mesurée et estimée à 20 meq par 100g d'illite. Ces conditions de synthèse ainsi que la variation de la concentration de KOH ($\text{IFeH}_{0,2_c}$) et de la vitesse d'addition de KOH ($\text{IFeH}_{0,2_r}$) ont permis de mettre en évidence le rôle des particules d'illite dans la formation de nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer. Le choix de la méthode d'ajout des solutions de fer et de KOH a également été testée et sera décrit plus en détail dans la première partie de ce chapitre.

Dans un deuxième temps (2), l'ajout d'une solution de Dextran et d'une solution de CaCl_2 à $5 \times 10^{-4}\text{M}$ dans une suspension d'illite a été réalisé et a montré la formation de flocs avec du Dextran essentiellement en surface (ID_x). Les produits résultants sont ci-après différenciés en fonction de la concentration en Dextran en mg/L, noté x.

Dans un troisième temps (3), les agrégats ternaires sont synthétisés par ajout d'une solution de Dextran et de CaCl_2 dans les systèmes binaires d'illite et d'(hydr)oxyde de fer. La comparaison de ce système avec le système précédent a permis de démontrer que l'adsorption d'un polysaccharide neutre sur la surface des plaquettes d'illite est favorisée en présence des nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer. Les produits résultants (IFeH_RD_x) sont ci-après différenciés en fonction du rapport fer/illite R et de la concentration en Dextran en mg/L x.

Une synthèse complémentaire d'(hydr)oxyde de fer (4) a été réalisé sans illite (FeH) et dans les mêmes conditions que pour la synthèse d' IFeH_2 pour être comparé aux échantillons IFeH_R en EXAFS.

Ainsi, notre étude apporte un éclairage supplémentaire sur les processus conduisant à l'hydrolyse du fer en présence de minéraux argileux et sur la floculation des suspensions d'illite et d'(hydr)oxydes de fer en présence d'un polysaccharide neutre (données présentées en Figure 2) et de CaCl_2 .

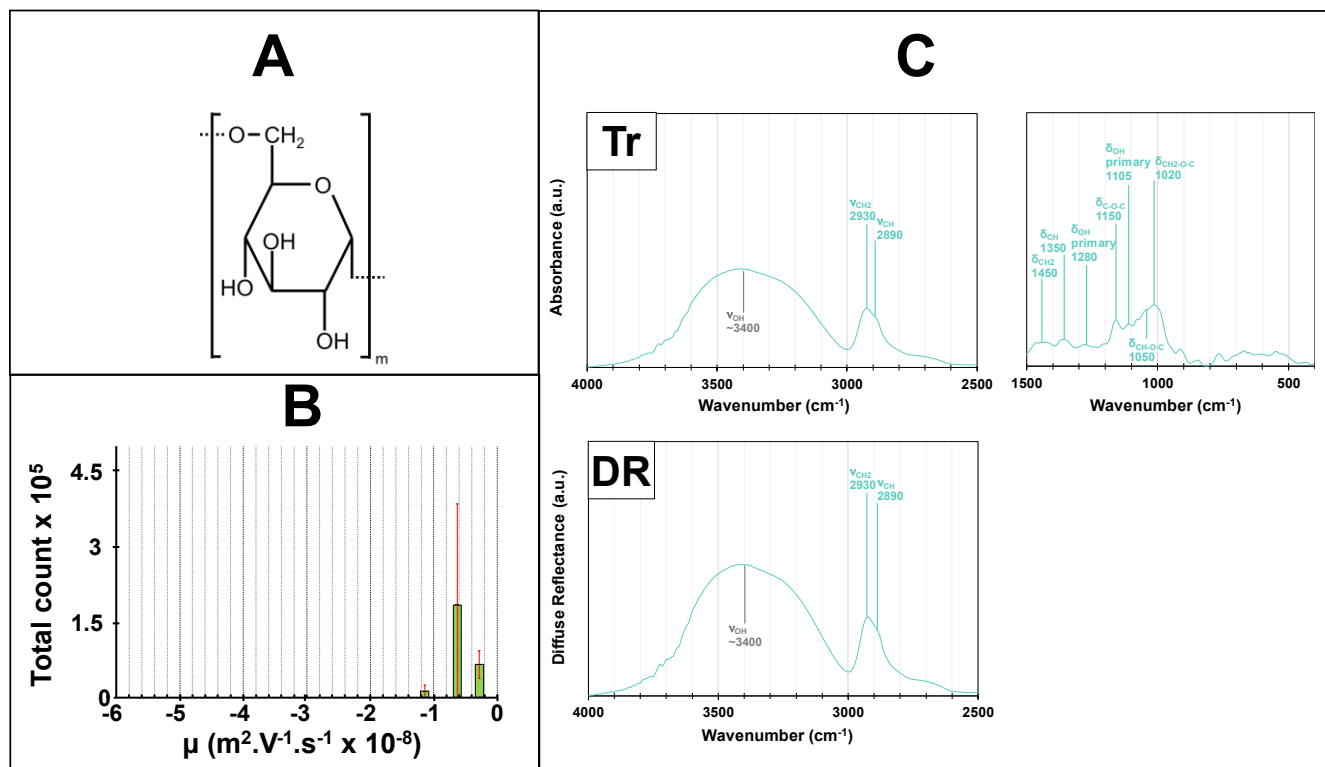


Figure 2 : Rappel du schéma (A) du Dextran, de la mobilité électrophorétique μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (histogramme vert) du Dextran (B), concentration de Dextran 10 mg L^{-1} , concentration de CaCl_2 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ et des spectres infrarouges à transformée de Fourier du Dextran, spectres en Transmission (Tr) et en Réflexion Diffuse (DR) (C). Les spectres ont été corrigés par la ligne de base de l'appareil. Un ajustement de l'intensité du signal a été effectué pour leur meilleure visualisation et interprétation qualitative.

La première partie de ce chapitre présente en détails les données des systèmes binaires d'illite et d'(hydr)oxyde de fer (IFeH_R) et la deuxième partie (article) présente à la fois les données obtenues sur les préparations des systèmes binaires (IFeH_R et ID_x) et les assemblages ternaires d'illite, de fer et de Dextran (IFeH_RD_x).

1. Système binaire d'illite et d'(hydr)oxyde de fer, IFeH_R

Après des tests de la méthode d'ajout des solutions, la formation de ces assemblages binaires IFeH_R ($R = 0,2, 0,6$ ou 2) a été suivie par l'enregistrement de l'évolution du pH lors de l'addition à une vitesse de $0,25 \text{ mL/min}$ d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à 10^{-4} M et à $0,1 \text{ mL/min}$ d'une solution de KOH à 10^{-3} M jusqu'à ce que la suspension d'illite atteigne un pH de $7,5$ (Figure 3A) par un titrateur automatique Metrohm TITRANDO 809. La première partie de la courbe de titration correspond à l'addition de la solution de fer. La valeur R correspond au rapport fer/illite et a été calculée en fonction de la valeur CEC de l'illite et de la quantité de fer ajoutée à la suspension argileuse.

Plus la valeur de R est élevée, plus le volume de solution de Fe à ajouter est important, et donc plus le temps nécessaire à l'addition complète de Fe est long. Dans la première étape de l'hydrolyse, les solutions de KOH et de Fe ont été ajoutés simultanément. Pendant cette première étape, le pH de la suspension d'illite a légèrement augmenté (de 5,86 à 5,88 pour $\text{IFeH}_{0,2}$, de 5,8 à 5,92 pour $\text{IFeH}_{0,6}$ et de 5,84 à 6,05 pour IFeH_2). Cette augmentation du pH suggère que la quantité de ligands OH^- en solution était toujours suffisante pour que l'hydrolyse des cations ferriques ait lieu. Dès que le volume fixe de solution de fer a été ajouté, il y a eu un net excès de OH^- en solution et le pH a augmenté rapidement jusqu'à 7,5 pour toutes les conditions R examinées.

Des synthèses complémentaires ont été réalisées soit avec une concentration plus faible de KOH (5×10^{-4} M), soit en adoptant une vitesse plus faible pour l'addition du KOH ($0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) (Figure 3B), avec les autres conditions qui restent inchangées. Dans les deux cas, lors de la première étape de la synthèse, le pH de la suspension d'illite a eu tendance à diminuer légèrement, ce qui suggère que la quantité ajoutée de OH^- n'était pas suffisante pour contrebalancer l'acidité des ions ferriques ajoutés.

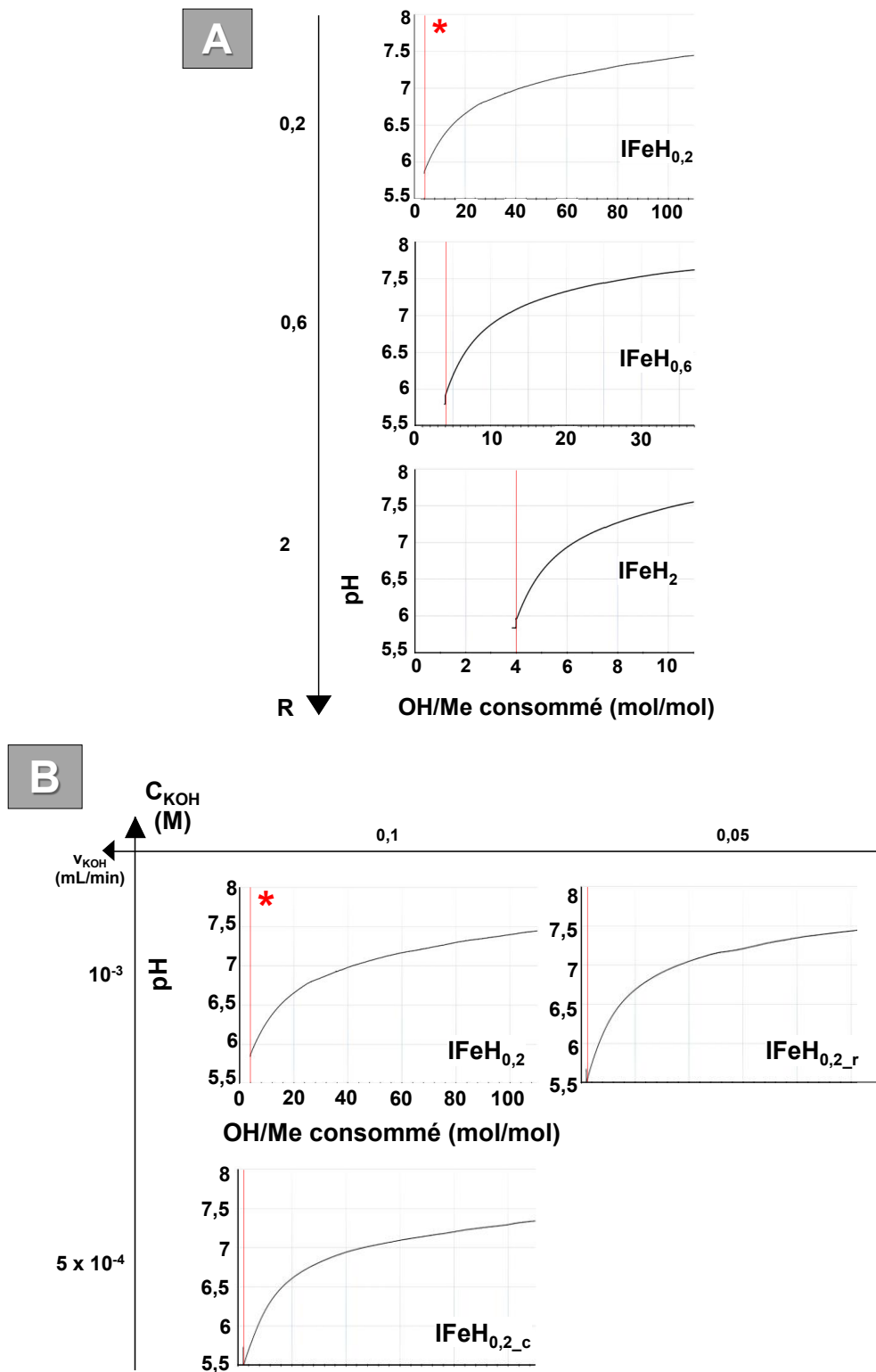


Figure 3 : Courbes de titration pour différents rapports initiaux Fe/illite $R = 0,2, 0,6$ ou 2 (A) et pour une autre concentration initiale de KOH et une autre vitesse initiale d'addition du KOH (B). Les courbes sont tracées en fonction de la quantité de OH⁻ consommé par Me (Fe). $[Fe(NO_3)_3] = 10^{-4}M$; $[KOH] = 10^{-3}M$ ($IFeH_{0,2}$, $IFeH_{0,6}$ et $IFeH_2$) et $5 \times 10^{-4}M$ ($IFeH_{0,2,c}$) ; vitesse d'addition du nitrate de fer : $0,25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; vitesse d'addition de KOH : $0,1$ ($IFeH_{0,2}$, $IFeH_{0,6}$ et $IFeH_2$) et $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($IFeH_{0,2,r}$) ; concentration de la suspension d'illite : $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, volume initial de la suspension d'illite

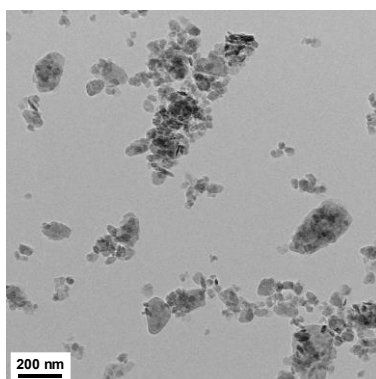
*100mL. valeur initiale du pH de la suspension d'illite : ~5,7. *La ligne rouge indique la fin de l'addition de la solution de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.*

Les micrographies MET (Figure 4) ont été obtenues sur le microscope ARM à faible grossissement (30 k pour l'illite et 60 k pour les autres échantillons $IFeH_{0,2}$, $IFeH_{0,6}$ et $IFeH_2$). Ces larges champs de vision démontrent l'absence de phases micrométriques individuelles d'(hydr)oxyde de fer.

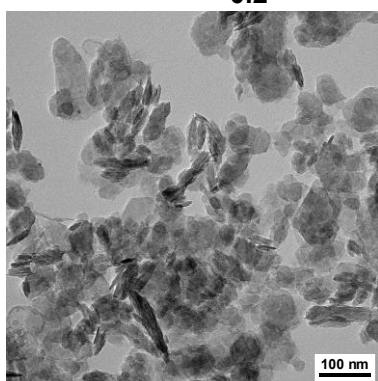
Les micrographies STEM HAADF (Figure 4) ont été obtenues sur le microscope ARM à fort grossissement (1,2M pour $IFeH_{0,2}$ et $IFeH_{0,6}$ et 600k pour $IFeH_2$). Ces zooms démontrent la présence de phases nanométriques d'(hydr)oxyde de fer. Les bords des particules d'illites deviennent de moins en moins définis et les particules présentent un aspect grumeleux dû à la précipitation du fer.

Les données EDXS ont été collectées pour deux échantillons sur un microscope HRTEM en utilisant une nanosonde de quelques nanomètres (2-4 nm). Les pourcentages atomiques obtenus pour les différents éléments suggèrent que les particules d'illite ont contribué à chaque spectre EDXS. En outre, aucun des spectres collectés n'a pu mettre en évidence une forte augmentation du pourcentage atomique du fer. Les rapports atomiques Fer/Silicium ont été estimés, et ces rapports varient légèrement entre 0,02 et 0,21. Nous pouvons supposer que les valeurs les plus basses (0,02 à 0,08) correspondent à des particules d'illite sans particules d'(hydr)oxyde de fer. Pour certaines particules, le pourcentage atomique de Fe est supérieur à 5%, suggérant la présence de nanoparticules d'(hydr)oxyde de fer sur les surfaces de l'illite.

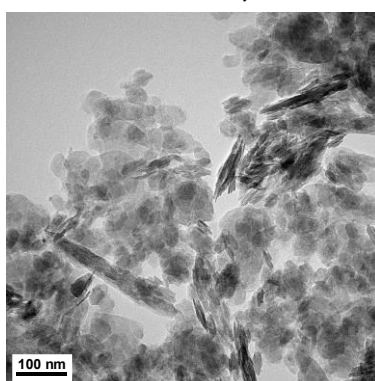
Illite



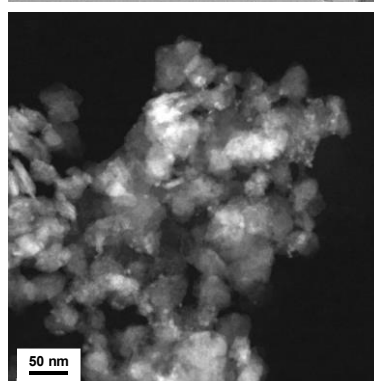
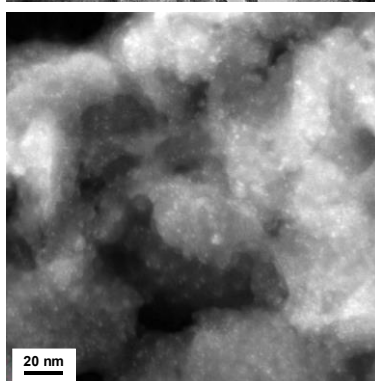
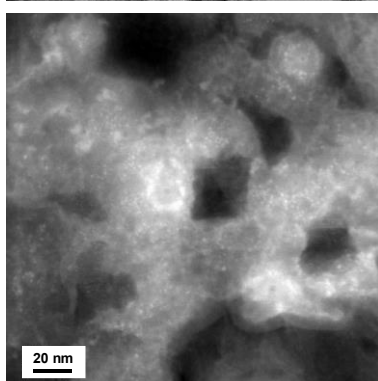
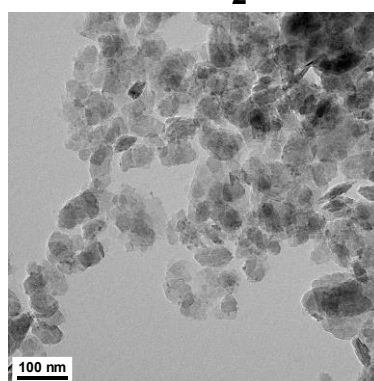
IFeH_{0,2}



IFeH_{0,6}



IFeH₂



R	0,6									0,2									
Element (%)	O	58,2	57,9	60,5	56,2	59,4	60,4	58,4	61,3	57,6	60,2	59,8	57,3	57,1	57,8	61,6	63,8	60,7	58,3
	Mg	1,9	2,3	3,1	2,6	1,2	2,3	2,8	3,1	0,8	0,3	0,3	0,3	0,6	0,5	0,7	0,4	0,2	0,6
	Al	8,6	7,8	9,0	6,7	11,8	10,6	4,8	7,7	5,6	1,9	2,4	4,2	8,4	7,0	4,3	4,3	0,6	3,3
	Si	25,2	25,7	22,7	24,9	22,7	23,3	28,4	23,4	26,0	32,0	33,2	32,7	27,3	29,3	29,5	29,5	36,3	31,5
	K	0,4	0,3	0,2	0,6	0,3	0,3	0,5	0,3	0,4	0,9	0,5	0,5	0,7	0,4	0,5	0,5	0,8	0,8
	Fe	2,9	1,9	2,4	2,5	1,6	1,5	3,9	2,2	2,6	4,6	3,7	5,0	5,6	4,6	2,5	0,7	0,8	5,2
Fe/Si	0,12	0,08	0,11	0,10	0,07	0,06	0,14	0,10	0,10	0,14	0,11	0,15	0,21	0,16	0,08	0,02	0,02	0,17	

Figure 4 : Données TEM , HRTEM et STEM sur des composites d'(hydr)oxydes d'illite et de fer, IFeH_R, R étant le rapport Fe/illite (60k pour Illite, 30k et 1,2M pour IFeH_{0,2} et IFeH_{0,6} et 30k et 600k pour IFeH₂) et analyse élémentaire basée sur la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS) exprimée en pourcentage (O : Oxygène, Mg : Magnésium, Al : Aluminium, Si : Silicium, K : Potassium, Fe : Fer) et rapport Fe/Si de IFeH_{0,2} et IFeH_{0,6} (neuf analyses chacune).

L'effet de la concentration et de la vitesse d'addition du KOH sur le μ et la distribution de taille des agrégats $\text{IFeH}_{0,2}$ finaux a été également étudié (Figure 5). Les distributions de taille des particules s'avèrent similaires quelle que soit la vitesse d'addition de KOH. Seule la fraction d'agrégats de 1 μm observée pour $\text{IFeH}_{0,2}$ augmente avec la diminution de la vitesse d'addition de KOH (0,1 à 0,05 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de $6,8\pm 1,7\%$ à $9,4\pm 2,4\%$. La même fraction de taille représente $13,4\pm 2,4\%$ de l'échantillon entier quand la concentration de KOH est diminuée à $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Cependant, la distribution de μ est modifiée avec la diminution de la concentration ou de la vitesse d'addition de KOH. Dans les deux cas, la distribution de μ est élargie, et les valeurs de μ sont déplacées vers des valeurs négatives par rapport aux distributions de mobilité relatives à $\text{IFeH}_{0,2}$ préparé avec $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de KOH et un taux d'addition fixé à 0,1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En ralentissant l'addition de KOH ou en diminuant la concentration de KOH, il est probable que la réaction d'hydrolyse du fer soit plus avancée et, par conséquent, que la charge moyenne portée par les espèces de fer soit plus faible.

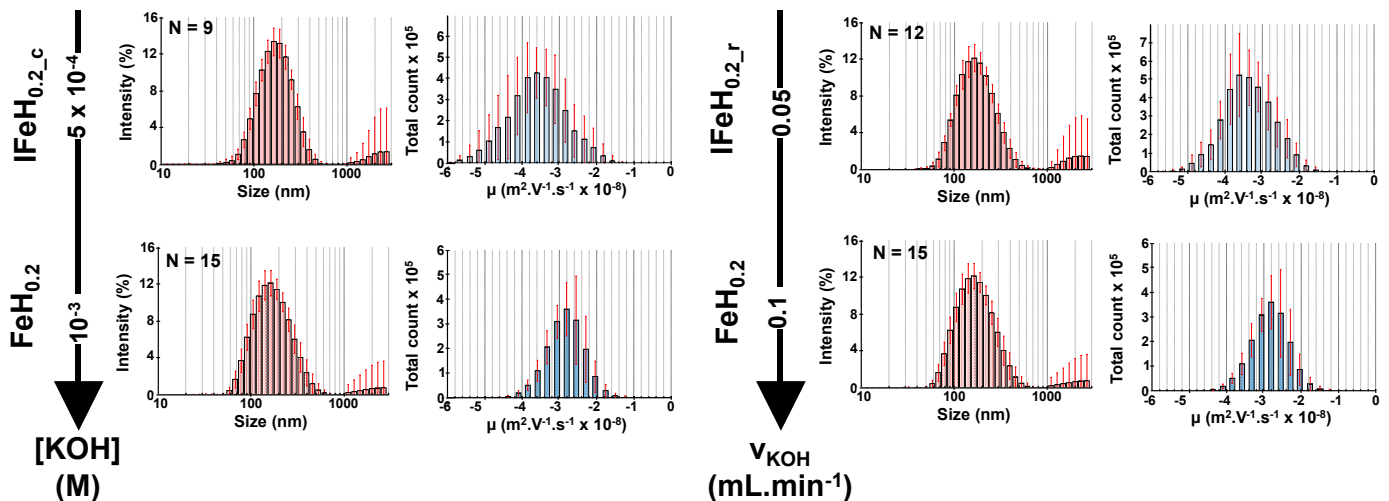


Figure 5: Agrégats argile-fer IFeH_R obtenus après titrage. Distribution de taille (nm) (courbe rouge) et mobilité électrophorétique μ ($\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 10^{-8}$) (courbe bleue) des particules d'Illite pour deux concentrations initiales de KOH et deux vitesses initiales d'addition du KOH. $R = 1$. (N : nombre de répliqua). $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{KOH}] = 10^{-3} \text{ M}$ et $5 \times 10^{-4} \text{ M}$; vitesse d'addition du nitrate de fer : 0,25 mL min^{-1} ; vitesse d'addition de KOH : 0,1 et 0,05 mL min^{-1} ; concentration de la suspension d'illite : 200 mg L^{-1} , volume initial de la suspension d'illite 100mL.

Des publications antérieures ont rapporté la synthèse et la caractérisation de particules hybrides à base de montmorillonite et d'oxydes de fer (Ferreiro et al., 1995; Green-Pedersen and Pind, 2000; Ji et al., 2004; Borgnino et al., 2009). Ferreiro et al. ont préparé des hétéro-agrégats Fe-argile en utilisant du FeOOH colloïdal, tandis que Borgnino et Green-Pedersen ont produit du Fe-argile par hydrolyse alcaline de sel ferrique en

présence de particules d'argile. Dans leur préparation d'assemblages Fe-montmorillonite, Green-Pedersen et Pind (2000) ont adopté un ratio massique de 0,32 g Fe par g de montmorillonite, ce qui est beaucoup plus élevé que le ratio choisi dans ce travail (0,075, 0,22 et 0,75 mg Fe par g d'illite, voir sections expérimentales). Ils ont rapporté la formation d'(hydr)oxyde de fer en tant que phases individuelles à partir d'observations TEM. Borgnino et al. (2009) ont postulé que pendant la synthèse de la montmorillonite ferrique (correspondant à un ratio de 0,056 g de Fe/g de montmorillonite), un échange d'ions s'est produit, et les espèces de Fe ont été sorbées sur la surface de la montmorillonite. En raison du rapport surface latérale/surface basale plus élevé pour les particules d'illite, nous supposons qu'une partie des atomes de fer interagit avec les groupes OH des bords latéraux, au moins pour les rapports fer/illite élevés, rappelant ici que nous avons pu mettre en évidence une modification de l'aspect des bords avec l'HRTEM (Figure 4).

Nos expériences ont été menées avec des concentrations de Fe significativement plus faibles que celles adoptées dans les études précitées de Borgnino et Green-Pedersen. Trois mécanismes peuvent être envisagés pour l'hydrolyse du fer en présence de particules d'argile : soit (1) hydrolyse alcaline du fer, nucléation en solution et formation de nanoFeH dans la solution brute suivie d'une adsorption sur les particules d'illite, soit (2) adsorption de cations Fe(III) partiellement hydrolysés (avec un excès de charge allant de +1 à +3) et/ou d'oligomères de Fe sur les particules d'illite, suivie d'une nucléation et de la formation de nanoFeH, soit (3) formation concomitante de ces deux dernières réactions. La Figure 6 présente différents scénarii pour expliquer la présence de nanoFeH à la surface des plaquettes d'illite.

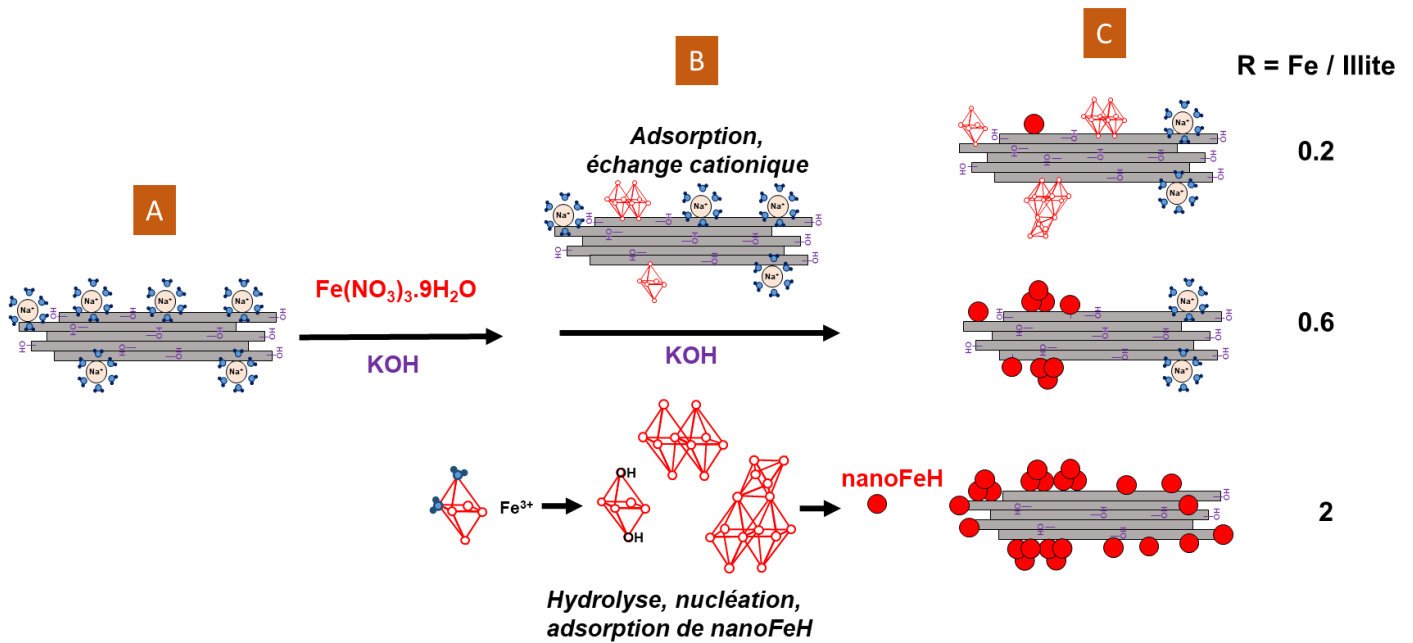


Figure 6 : Schéma de la formation de nanoFeH sur les plaquettes d'illite en fonction du rapport R. Les oligomères de fer sont formés en solution lors de l'hydrolyse alcaline, et ils sont adsorbés sur la surface de l'argile ; la nucléation de nanoFeH se produit en solution ou sur les surfaces de l'illite. Avec l'augmentation du rapport Fer/illite R, les particules de nanoFeH augmentent en taille. Pour IFeH_2 , les précurseurs et/ou nanoFeH peuvent être adsorbés sur la surface latérale des plaquettes d'illite.

Les courbes de titration sont assez similaires pour les trois rapports Fe/illite utilisés, et seule la première partie de la courbe, correspondant à l'étape d'addition du fer, est différente. Une fois que la quantité prescrite de fer est ajoutée en solution, la courbe de titration est identique quelle que soit la quantité de fer ajoutée en solution, et les particules d'illite semblent être les principaux consommateurs d' OH^- dans la gamme de pH correspondant à la deuxième partie de la courbe. Une telle observation tend à soutenir que les espèces de Fe sont déjà hydrolysées en solution avant leur adsorption sur l'argile illite. Cependant, la similitude des courbes de titration, indépendamment de la concentration en fer, pourrait également s'expliquer par la faible quantité de fer ajoutée en solution, insuffisante pour avoir un impact sur la forme de la courbe de titration.

En considérant les produits supplémentaires (Figure 3B) qui ont été obtenus avec une concentration de KOH réduite de moitié ($\text{IFeH}_{0.2_c}$) ou une vitesse d'addition de KOH réduit de moitié ($\text{IFeH}_{0.2_r}$), des hypothèses supplémentaires peuvent être formulées. Ces différentes conditions expérimentales impliquent que pour la première partie de la courbe de titration, le rapport OH^-/Fe est réduit de moitié pour les échantillons $\text{IFeH}_{0.2_c}$ et $\text{IFeH}_{0.2_r}$. La comparaison des courbes de titration correspondantes avec celle de $\text{IFeH}_{0.2}$, montre que, en augmentant soit la concentration de KOH, soit la vitesse d'addition de KOH, le pH

de la suspension augmente légèrement lorsque la solution de fer est ajoutée, ce qui indique que la consommation de OH^- et, par conséquent, l'hydrolyse du fer est légèrement limitée. Cette limitation de la réaction pourrait être liée à la présence de particules d'illite et à l'interaction ultérieure des espèces de fer avec les sites d'échange de surface des minéraux argileux. Si l'on considère que le fer et le KOH sont ajoutés à l'instant t , la diminution de la concentration de KOH ou la diminution de la vitesse d'ajout du KOH entraîne une augmentation plus lente du rapport OH/Fe en solution, et ralentit donc la vitesse d'hydrolyse du fer à l'instant t . Par conséquent, la proportion d'espèces de fer non hydrolysées ou partiellement hydrolysées en solution augmente. En effet, les atomes de fer ou les oligomères de fer peuvent s'adsorber à la surface des particules d'illite et ainsi limiter les sites d'interaction pour l'hydrolyse et la nucléation. Les espèces non hydrolysées sont supposées être des espèces de fer divalentes ou monovalentes ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ou $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$). Ainsi, l'augmentation de leur concentration en solution favorise l'adsorption des espèces ferriques à la surface des particules d'illite par échange cationique (Borgnino et al., 2009). En considérant les mesures de mobilité électrophorétique (μ) sur $\text{IFeH}_{0.2_c}$ et $\text{IFeH}_{0.2_r}$, la diminution de μ (Figure 5) avec l'augmentation de la concentration de KOH ou l'augmentation de la vitesse d'addition de KOH soutiennent ces hypothèses.

Nous supposons donc que les conditions de synthèse de l' $\text{IFeH}_{0.2}$ ont pu favoriser la formation d'oligomères de fer en solution avant l'adsorption des espèces de fer sur la surface de l'argile, et que la nucléation et la formation subséquentes de nanoparticules d'(hydr)oxyde de fer, nanoFeH , ont pu se produire sur les surfaces basales de l'argile, comme le montre la Figure 6.

2. Bibliographie :

- Borgnino L., Avena M. J. and De Pauli C. P. (2009) Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **341**, 46–52.
- Ferreiro E. A., Helmy A. K. and De Bussetti S. G. (1995) Interaction of Fe-oxyhydroxide colloidal particles with montmorillonite. *Clay Miner.* **30**, 195–200.
- Green-Pedersen H. and Pind N. (2000) Preparation, characterization, and sorption properties for Ni(II) of iron oxyhydroxide-montmorillonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **168**, 133–145.
- Ji Y. Q., Black L., Weidler P. G. and Janek M. (2004) Preparation of nanostructured materials by heterocoagulation-interaction of montmorillonite with synthetic hematite particles. *Langmuir* **20**, 9796–9806.

Controlled assembly of heterogeneous aggregates of clay, iron hydr(oxydes) and polysaccharide: effects of preparation conditions.

Erwin A. Henry^{a,c}, Emmanuelle Montarges-Pelletier^{a,c,1}, Isabelle Bihannic^a, Céline Caillet^a, Jaafar Ghanbaja^b, Renaud Gley^a, Yves Waldvogel^a, Jérôme F.L. Duval^a

a. LIEC, Université de Lorraine CNRS, UMR 7360 15 avenue du Charmois 54500, Vandoeuvre lès Nancy, France ;

b. IJL, Université de Lorraine CNRS, UMR 7198, 2 allée André Guinier 54011, Nancy, France ;

c. LTSER Moselle, 54500, Vandoeuvre lès Nancy, France

¹ Corresponding author: E. Montarges-Pelletier, emmanuelle.montarges@univ-lorraine.fr

Abstract

The preparation of well-defined organo-mineral assemblies under controlled conditions is required to improve our understanding of the formation and surface reactivity of micrometric aggregates, ubiquitous in soils and continental aquatic media. We aim at investigating the building of organo-mineral assemblies with a specific focus on the assembly mode and its consequence on the final properties of the micrometric aggregates. In this work, the preparation and detailed characterization of clay-size aggregates composed of a clay mineral (illite), organic polymer (Dextran polysaccharide) and iron (hydr)oxide are reported, with a focus on the structural organisation of the generated aggregates. A step-by-step strategy was developed, and three sets of clay-size composites were prepared with illite particles as a starting material. In two first steps, two distinct sets of two-component composites were obtained according to different procedures. Illite-iron (hydr)oxide composites were obtained by alkaline hydrolysis of iron in the presence of illite particles, and illite-Dextran aggregates were obtained through the addition of Dextran polysaccharide to an illite suspension. In a third step, three-component micro-aggregates were obtained by subsequent addition of Dextran to suspensions containing the formed illite-iron (hydr)oxide composite. The so-prepared 2- and 3-component aggregates were investigated by electrophoresis, electron microscopy, X-ray absorption and FTIR spectroscopies. For materials containing Dextran, electrophoretic mobility measurements evidenced variations of surface charge, combined with an increase of aggregate size highlighted by dynamic light scattering. Electron microscopy and EXAFS at iron K-edge evidenced the precipitation of nanoparticles of iron (hydr)oxide onto clay mineral surfaces. FTIR data in transmission and diffuse reflectance modes supported not only the adsorption of Dextran but also the preferential localization of Dextran at the external surfaces of the aggregates. All in all, data collected on the two- and three-component materials demonstrated that the presence of iron (hydr)oxide nanoparticles on the surface of illite strongly modified the organization of organic and mineral constituents.

1. Introduction

Colloids and microparticles are ubiquitous in natural systems, soils and surface waters, and play a key role in the contaminant dynamics (organic, metallic and/or biological) through e.g. adsorption phenomena (Warren and Zimmermann, 1994; Buffle et al., 1998; Mavrocordatos et al., 2007; Wilkinson and Lead, 2007; Walling, 2013; Vindedahl et al., 2016). Those natural entities display a multiphasic character, with organic, mineral and biological components whose organization and spatial distribution obviously affect their surface properties (Mavrocordatos et al., 2007; Vindedahl et al., 2016). The physico-chemical and adsorption properties of the building units composing environmental particles, such as clay minerals, iron (hydr)oxides or humics, have been investigated extensively (Rey-Castro et al., 2009; Tertre et al., 2009; Churakov and Dähn, 2012). Whereas this abundant literature is of major interest for the understanding and prediction of e.g., contaminant behaviour, there remains a true need for addressing how complexity and heterogeneity of these clay-size composites affect their reactivity compared to those inferred from separate consideration of components contribution. Several publications report the study of clay-composites (Nachtegaal and Sparks, 2004; Sipos et al., 2008, 2018; Moon and Peacock, 2012; Du et al., 2016, 2018; Sowers et al., 2018a) but information is missing about the way the different constituents are organized within the clay-size aggregates, which prevents the firm drawing of mechanistic conclusions on reactivity features. A condition for deriving generic information on the relationship between reactivity and heterogeneity of composite organo-mineral particles is, first, to have at disposal well-defined organo-mineral assemblies whose structure and composition are fully addressed from the molecular to colloidal scale.

Accordingly, we aim at building clay-size aggregates and investigating the influence of the preparation mode on their external properties. Thus, we report below the preparation and characterization of two-component and three-component aggregates with two minerals (illite and iron (hydr)oxide) and one organic constituent (polysaccharide). Those assemblies will be referred to as binary or ternary aggregates depending on the number of components used to prepare them. The selection of these building components is motivated by the predominance of illite particles in the clay mineralogy of river SPM (Le Meur, 2016; Le Meur et al., 2017), the targeted natural particles. Iron (hydr)oxide coatings were commonly reported in soil micro-aggregates (Goldberg, 1989; Colombo and Torrent, 1991; Kleber et al., 2007; Totsche et al., 2018; Gao et al., 2020; Krause et al., 2020) and

were also evidenced in river suspended particulate matter (SPM) (Le Meur, 2016). Those poorly crystalline iron (hydr)oxides are known to play a crucial role in the formation of micro-aggregates, as cementing agents (Totsche et al. 2018) and also in the interactions between mineral and organic constituents in soils (Vindedahl et al., 2016; Sowers et al., 2018a; Adhikari et al., 2019). Accordingly, to build mineral assemblies that most adequately reflect the complex physicochemical composition of natural river particles, we considered iron (hydr)oxide as a component to be included in our model aggregates. Recalling that iron (hydr)oxide is supposedly poorly crystalline under natural conditions, pure iron oxide and iron hydr(oxide) minerals such as goethite, lepidocrocite or ferrihydrite were not considered. Instead, the “addition of iron (hydr)oxide” step in our synthesis protocol was performed as a controlled precipitation of iron (hydr)oxide in the presence of illite particles, thereby enhancing the precipitation reaction rate due to the overall surface area of dispersed illite particles. The preparation of illite-iron (hydr)oxide composites was based on the hydrolysis of iron salt in the presence of illite particles with or without late addition of organic polymer. Numerous studies reported the precipitation of ferrihydrite or ferrihydrite precursors in the presence of different salts and/or different ligands, with cation substitution (Mikutta and Kretzschmar, 2008; Cismasu et al., 2012, 2014; Hofmann et al., 2013; Guénet et al., 2017; Adhikari et al., 2019; Beauvois et al., 2020) or in the presence of montmorillonite (Green-Pedersen and Pind, 2000; Yuan et al., 2008; Borgnino et al., 2009). To favour the formation of nanoparticulate iron (hydr)oxides, closely associated to the clay minerals, relatively low concentrations of iron were used. The efficient control of iron hydr(oxide) nanoparticle formation onto the clay mineral surfaces constitutes the first key point of this work. Due to the key role played by organic matter in the formation of aggregates in soils and rivers, acting as gluing agent (Lai et al., 2018; Totsche et al., 2018), the third component had to be organic. In line with observations on particulate organic matter (Le Meur et al., 2017), a polysaccharidic polymer group was selected to mimic the organic constituent of our model aggregates. A neutral and relatively simple polymer was selected to promote the occurrence of hydrophobic interactions which are recurrently advanced to explain the reactivity of complex organo-mineral assemblies (Laird, 2001; Claret et al., 2002; Chenu et al., 2009; Hong et al., 2015; Gao et al., 2020). Dextran was selected as it was possible to vary the molecular weight of this organic molecule. We avoided the use of natural organic matter or humic acids as representative of the organic component in our micro-aggregates. This choice is motivated by a step-by-

step strategy leading to a gradual and controlled increase in the complexity of the structure of the investigated assemblies. This option is obviously far more complex to be achieved if using e.g. natural organic matter whose intrinsic reactivity properties are still controverted in literature (Town et al., 2012; Du et al., 2016). Even for relatively simple organic component as the one adopted in this work, the very order in the sequential addition of the various building units entering the composition of the prepared aggregates was itself central question. Based on literature review (Gao et al 2020) and observations of river SPM (Le Meur et al. 2017), we decided to prepare controlled organo-mineral assemblies with late addition of organic matter, using a neutral polymer. The developments below detail the preparation and the characterization of the resulting products, in particular the respective organization of the organic and mineral components of the generated assemblies.

2. Experimental

2.1. Pristine materials and chemicals

2.1.1. Clay minerals, illite.

The clay mineral used for all syntheses is the Illite from Puy-en-Velay, with prior purification and size-fractionation (Blachier et al., 2014). Purification was performed as follows: 40 g of clay were dispersed in one Litre of 1M sodium acetate solution adjusted to pH 5 upon addition of acetic acid 0.1 M. The suspension was heated to 80°C for 2 h, shaken during 12 h, and subsequently centrifuged for 20 min at 25 700 g (13000 rpm). The centrifuged paste was then re-dispersed in a sodium chloride solution (NaCl 1M) for 12 h to saturate the exchangeable sites with sodium and centrifuged twice for 20 min at 25 700 g. The resulting paste was then re-dispersed in ultrapure water for 12 h. Thus, the clay suspension was dialyzed to remove ions in excess (Spectra/Por® Membrane MWCO 50 kD). Dialysis was carried out until conductivity of the external solution was lower than 10 $\mu\text{S cm}^{-1}$. The dialyzed suspension was then centrifuged for 1 h at 25 700 g. The formed solid was subdivided according to two distinct fractions: the bottom, greyish, fraction was referred to as size fraction 2, the upper fraction, a greenish gel, was referred to as size fraction 3. In this work, only the gel fraction was considered, frozen and freeze-dried prior to synthesis experiments. X-Ray Diffraction (XRD) patterns obtained on pristine Illite evidenced the presence of impurities such as quartz and kaolinite clays (Data available on ORDAR repository <https://doi.org/10.24396/ORDAR-28>). Those minerals were almost totally removed with purification as shown by the XRD patterns obtained for the different

size fractions. Size fraction 3 was noticeably homogeneous in terms of mineralogy and particle size. Cation Exchange Capacity (CEC) was determined using the cobalt-hexamine method (Ciesielski and Sterckeman, 1997). After exchange with cobalt hexamine and analysis with UV-Visible Spectrophotometer (UV2501-PC Shimadzu), the CEC was estimated to 20 meq per 100g of dry matter. This value corresponds to the estimated number of sites available for cationic exchange on clay surface. For all experiments, illite particles were dispersed for 4 hours at ambient temperature in 100 mL of ultra-pure water to obtain a final concentration of 200 mg L⁻¹. This clay concentration is consistent with the measured solid contents in river waters (Le Meur et al., 2016) and allowed us to perform multiple characterization measurements.

2.1.2. Chemical products

Fe(NO₃)₃.9H₂O (quality: 0.9999) and KOH pellets from Aldrich were used for the preparation of clay-composites. The polymer is a polysaccharide, a Dextran from *Leuconostoc* ssp., with molar mass 6000 g mol⁻¹, purchased from BioChemika (Supplementary Material SM-1). This is a relatively small polymer, constituted of about 33 sugar units, considering the molar mass of glucose (180.56 g mol⁻¹). Its Stoke radius is around 2 nm. For this molar mass range, Dextran molecules are supposed to behave as expandable coil. Dextran solutions were prepared at final concentrations 1.67 and 16.67 μmol L⁻¹ (respectively 10 and 100 mg L⁻¹) with 5.10⁻⁴ M of CaCl₂ 2H₂O (Prolabo, quality: 0.99). In the particular case of illite-Dextran composites, the addition of calcium was mandatory to obtain the formation of aggregates. Without calcium addition, the illite-Dextran suspension remained stable even after 24h, and no size increase could be detected. The CaCl₂ concentration was selected on the basis of river water analysis (Le Meur et al., 2016) and also on the basis of suspension stability at 1h and 24h after Dextran addition (data not shown).

2.2. Preparation protocols

Three types of clay-composites were prepared, (i) illite-Fe (hydr)oxide referred to as IFeH_R, R being the Fe/illite ratio; (ii) illite-Dextran referred to as ID_x, x being the concentration of Dextran solution in mg L⁻¹ and (iii) illite-Fe (hydr)oxide-Dextran referred to as IFeH_RD_x. A schematic presentation of the different preparation paths is provided in Supplementary material (SM-2).

2.2.1. Preparation of illite-Fe (hydr)oxide clay-composites IFeH_R with R (the ratio iron/illite) = 0.2, 0.6 or 2. The main step of the preparation of illite-iron (hydr)oxide composites is the alkaline hydrolysis of iron salt (iron nitrate) in the presence of illite particles. The forced alkaline hydrolysis method was adapted from that of Schwertmann and Cornell (Schwertmann and Cornell, 1991). The resulting products are hereafter differentiated according to the initial iron/illite ratio, R. This ratio was calculated as a function of the CEC value of illite, and the amount of iron added to the clay suspension via:

$$R = (C_{\text{I Fe}} V_{\text{Fe ad}}) / (C_{\text{I}} V_{\text{I}} \text{CEC}) \quad (1)$$

where $C_{\text{I Fe}}$ is the concentration of iron nitrate solution (10^{-4} M) expressed in meq of Fe per Litre and $V_{\text{Fe ad}}$ the added volume of the iron nitrate solution ($V_{\text{Fe, ad}} = 2.7, 8$ and 26.7 mL for $R = 0.2, 0.6, 2$, respectively). C_{I} (0.2 g L^{-1}) and V_{I} (100 mL) were the illite suspension concentration and volume, respectively. The CEC was measured and estimated to 20 meq per 100 g of illite. For the three R ratios adopted, the Fe/illite mass ratios were respectively 0.075, 0.22 and 0.75 mg Fe per g of illite. Experimental conditions were selected to promote the precipitation of iron (hydr)oxide onto the clay mineral surfaces rather than in solution. Iron nitrate concentration was fixed to $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, KOH solution was set to $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ to slow down hydrolysis kinetics. Such pH and iron concentration conditions were expected to enhance the adsorption of either ferric cations or partially hydrolysed iron species on the cationic exchange sites of illite particles. The $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution and KOH solution were simultaneously added to the illite suspension using a Metrohm TITRANDO 809 station. Such a procedure allowed controlled and reproducible synthesis conditions. Initial clay suspension displayed a pH close to 6. Iron solution (10^{-4}M , pH = 3.5) was added to the illite suspension at a rate of 0.25 mL min^{-1} until the desired Fe/illite ratio R was reached ($R = 0.2, 0.6$ or 2). Simultaneously, KOH was added at a rate of 0.1 mL min^{-1} until pH reaches $7.5 (\pm 0.2)$. Titration curves were performed several times (twice for IFeH_{0.2} and IFeH₂, nine times for IFeH_{0.6}), and displayed a good reproducibility Supplementary Material SM-3. Subsequently, the resulting suspensions were washed by dialysis to remove salts in excess (Spectra/Por® Membrane MWCO 1 kD) until the suspension conductivity was close to that of ultrapure water ($<10 \mu\text{m S cm}^{-1}$). All rinsed precipitates were then freeze-dried and stored at 20°C prior to further analyses.

2.2.2. Preparation of illite-Dextran aggregates (ID_x). A supplementary series of binary samples was prepared to better evidence the influence of iron (hydr)oxides on the interactions between polymer and clay particles. For that purpose, binary aggregates

composed of illite and Dextran polymer were prepared by adding simultaneously 50 mL of Dextran solution ($x = 10$ or 100 mg L^{-1} , i.e. 1.67 and $16.67 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively) and 50 mL of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution to the illite suspension (200 mg L^{-1}). The mixture was stirred for 24 hours and repeatedly dialysed (Spectra/Por® Membrane MWCO 1 kD) until the suspension conductivity was close to that of ultrapure water ($<10 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$).

2.2.3. Preparation of illite-iron (hydr)oxide-Dextran aggregates (three component composites) referred to as IFeH_RD_x . The IFeH_RD_x aggregates were prepared by addition of 50 mL of Dextran solution ($x = 10$ or 100 mg L^{-1}) and 50 mL of $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution which contained a divalent ion promoting the aggregation of IFeH_R particles in suspension. The mixture was stirred for 24 hours and repeatedly dialysed (Spectra/Por® Membrane MWCO 1 kD) until the suspension conductivity was close to that of ultrapure water ($<10 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$). Such a preparation procedure was adopted to obtain aggregates displaying the three constituents, i.e., illite, iron (hydr)oxides and organic polymer. The addition method was also established based on reported models of soil particle surfaces (see Gao et al. 2020 for instance).

2.3. Methods of characterization

2.3.1. Size distribution and electrophoretic mobility measurements. Electrophoretic mobilities (μ) and particle size distribution were measured for the final suspension of ID_x and IFeH_RD_x and for the final dialyzed products in the case of illite and IFeH_R . A Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments, UK) with a 633 nm laser source was used. For that purpose, one millilitre of final suspensions was placed in Malvern DTS1070 cells. The apparatus is well suited for measuring size of particles with diameter in the range of 1 nm to $6 \text{ } \mu\text{m}$ and for monitoring electrophoretic mobility of particles with diameter from ca. 5 nm to $10 \text{ } \mu\text{m}$. The hydrodynamic diameter of particles was measured using dynamic light scattering (DLS). The particle diffusion coefficient was obtained from analysis of the autocorrelation of the scattered intensity measured at a 173° angle (back scattering) and converted into a hydrodynamic diameter using Stokes-Einstein equation. Electrophoretic mobility evaluation consisted in measuring velocity of charged particles in electrolyte suspension moving in a capillary cell under application of a DC electric field by Electrophoretic Light Scattering (ELS) technique. Zetasizer NanoZS device uses the M3-PALS procedure, combining Phase Analysis Light Scattering and a Mixed-Mode Measurement (M3). Using PALS, the particle velocity is obtained from the phase shift between light scattered by moving particles and a reference beam. The M3 technique,

which combines two successive sequences of fast field reversal and slow field reversal, respectively, allows to overcome effects due to electro-osmosis that is generated by the coupling between hydrodynamics and surface charge of the capillary. Results were reported in the form of particle size distribution and electropherograms. In the developments that follow, electrophoretic mobility data were not converted into zeta-potential using e.g. standard Smoluchowski equation. The concept of zeta-potential makes physical sense for the only ideal scenario where particles are impermeable to ions and fluid flow. However, considering the permeability of soft particles such as the polysaccharide macromolecules used in this work, the concept of potential zeta cannot be applied (Duval et al., 2005, 2006; Duval, 2007; Martin et al., 2015).

2.3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). FTIR spectra were collected on freeze-dried samples in Transmission (Tr) and Diffuse Reflectance (RD) modes using a Bruker Vector 22 FTIR spectrometer at a resolution of 4 cm^{-1} , in the $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ range. Samples were prepared from 1 mg of freeze-dried suspensions and were either deposited on a sheet of aluminium foil (for diffuse reflectance mode) or mixed with 199 mg KBr and pelletized (for transmission mode). Baseline-corrections were applied to collected spectra. An adjustment of the signals has been made for their better visualization and qualitative interpretation.

2.3.3. Transmission Electronic Microscopy (TEM) and Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM). Samples for electron microscopy were prepared as follows: few dozens of μL of suspension was sampled and air-dried on a carbon-coated copper grid (200 mesh/100 μm) placed on a clamp. TEM and STEM investigations were performed at the Centre for Microscopies, Microprobes and Metallography (CC3M, Institut Jean Lamour, Nancy, France). As a first step, particles were investigated with a Philips CM200 TEM operated at 200 kV. Beside transmission images, elemental composition of individual particles was determined using Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) by means of a PGT (Princeton Gamma-Tech) spectrometer. The analyses were carried out in nanoprobe mode with a probe diameter of 50 nm.

High resolution transmission electron microscopy and scanning transmission electron microscopy (HRTEM and STEM) investigations were carried out using a JEM - ARM 200F Cold FEG TEM/STEM operating at 200 kV and equipped with a spherical aberration probe and image correctors (point resolution 0.12 nm in TEM mode and 0.078 nm in STEM mode). Images were recorded in Bright Field (BF) and High Angle Angular Dark Field

modes (HAADF). EDXS spectra were recorded by means of a Centurio Jeol spectrometer (SDD) mounted on ARM 200F. The analyses were carried out in STEM mode with 1 nm probe diameter. The ratio between atomic percentages was estimated for semi-quantitative analysis. The Cliff Lorimer factors k , were determined using standards and were kept constant for each analysis.

2.3.4. X-ray absorption spectroscopy at Fe K-edge

To investigate the iron species resulting from alkaline hydrolysis of iron salt in presence of illite particles, X-ray absorption spectroscopy experiments at iron K-edge were conducted on SAMBA beamline (SOLEIL, France). XAS spectra were collected in transmission and fluorescence modes at low temperature using a liquid He cryostat 25K, with a Si(111) double crystal monochromator. Fe-illite composites were scanned at SAMBA in fly scan mode from 7000 to 8000 eV with 0.5 eV steps, at a velocity of 60 eVsec⁻¹, counting 0.08 sec per point. Samples were ground and pelletized before XAS measurements. XANES and EXAFS data were reduced using standard normalization procedures performed with the ATHENA and ARTEMIS programmes (Ravel and Newville, 2005). The spectra were background subtracted and normalized. A spline function was adopted to fit through the absorption envelope and then subtracted from each spectrum. To transform data from energy space E (eV) to wave vector space k (Å⁻¹), E_0 edge energy was chosen in the higher part of the edge step, at 7112 eV. The resulting $\chi(k)$ function was weighted by k^3 to avoid oscillations damping at high k values.

3. Results and discussion:

3.1. First series of binary clay-composites, illite-iron (hydr)oxide, IFeH_R.

3.1.1. Electrophoretic mobility and size of IFeH_R aggregates.

Figure 1 reports size and electrophoretic mobility (μ) obtained for the iron-clay composites IFeH_R as well as for the pristine illite clay particles. The analyses of pristine illite suspension showed particle sizes ranging between 60 and 500 nm with a maximum at 164 nm. For the three samples IFeH_{0.2}, IFeH_{0.6} and IFeH₂, particle size distribution did not show drastic modification, thus evidencing that a large fraction of the clay platelets remained in suspension. For the three values of R considered in this work, clay particles aggregation was not evidenced as the size distribution patterns are similar to that obtained for illite particles. Indeed, only IFeH_{0.2} and IFeH₂ samples presented a weak contribution of larger particles (size in the μm range). Concerning electrophoretic mobility measurements,

the pristine illite particles displayed a rather broad distribution in μ values. The most frequent electrophoretic mobility value was $-3.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This value had already been measured in low ionic strength solution (5 mM) (Beene et al., 1991; Sondi et al., 1996) and is mainly related to the permanent charge of the illite layers, and to a lesser extent, to the terminal groups located on the lateral edges (Thomas et al., 1999). For iron-illite samples, the electrophoretic mobility shifted to less negative values. This shift goes from -3.5 to $-2.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $\text{IFeH}_{0.2}$, to $-2.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $\text{IFeH}_{0.6}$ and to $-2.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for IFeH_2 . This small but representative shift reflected the adsorption of hydrolysed Fe compounds on the cation exchange sites of illite. However, as the electrophoretic mobility of the iron-illite aggregates was of the same order of magnitude as that of illite, the surface charge of the iron-clay composites remained dominated by the structural and permanent charge contribution of illite (Thomas et al., 1999).

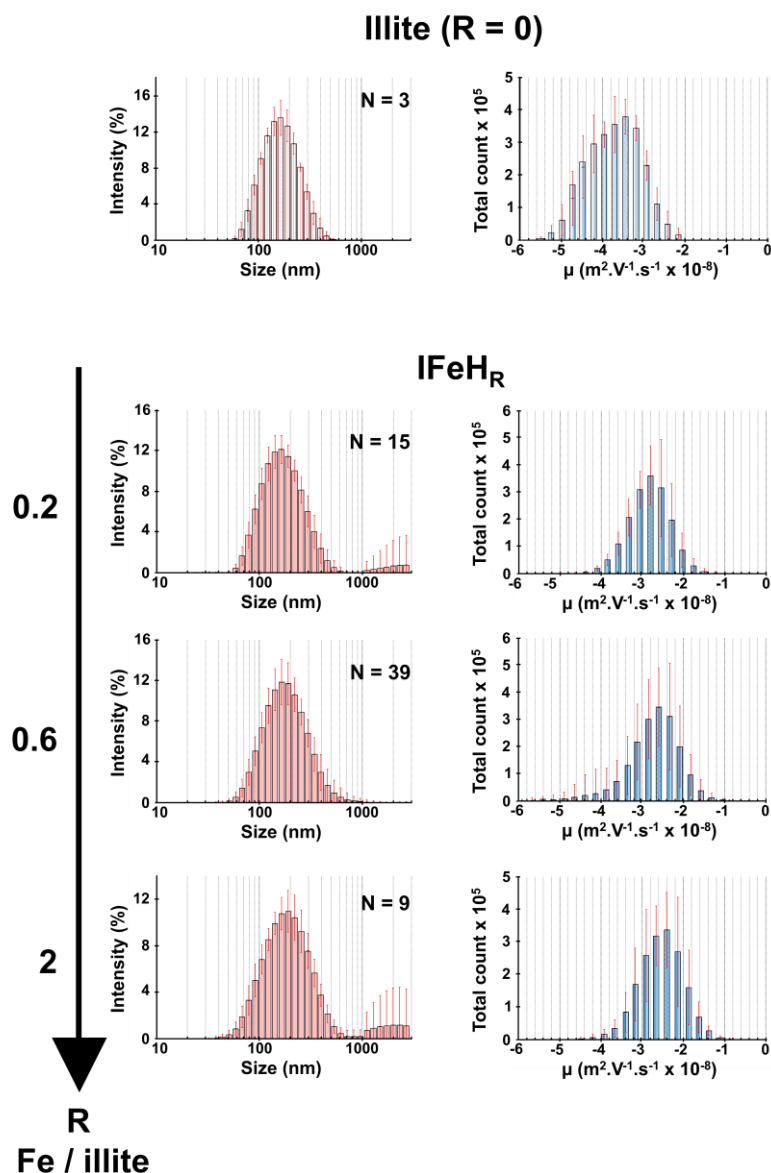


Figure 1 : Iron-illite aggregates IFeH_R. Size distribution (nm) (left graphs) and electrophoretic mobility μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (right graphs) of illite particles for different initial Fe/illite ratios $R = 0.2, 0.6$ and 2 . (N : number of replicates). Conditions of synthesis: $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{KOH}] = 10^{-3} \text{ M}$; addition rate of iron nitrate: 0.25 mL min^{-1} ; addition rate of KOH: 0.1 mL min^{-1} ; initial concentration of illite suspension: 200 mg L^{-1} , initial volume of illite suspension 100 mL . The pH of all suspensions analysed after dialysis is 5.7 . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.1.2. Identification of iron species in IFeH_R clay-composites.

X-ray Absorption spectroscopy at Fe K-edge, Transmission Electron Microscopy (TEM and HRTEM), and Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) were used to investigate iron species. Figure 2 presents EXAFS data obtained at Fe-K edge for the illite-FeH_R samples. XANES spectra are provided as supplementary material (SM-4). The EXAFS curves are dominated by the signal of oxygen atoms, constituting the first

coordination sphere, octahedrally coordinated to Fe. All EXAFS curves display similar features, with three oscillations centred at 4, 6.5 and 8.5 Å⁻¹. However, some differences can be observed between illite samples and FeH. The latter sample, resulting from the alkaline hydrolysis of a dilute solution of Fe(NO₃)₃, provides EXAFS signal attributed to ferrihydrite or precursors of ferrihydrite (Hofmann et al., 2013; Beauvois et al., 2020). The oscillation at 8.5 Å⁻¹ is less intense for FeH than for illite and IFeH_R samples. On the opposite, the shoulder at 7.5 Å⁻¹ is more intense for FeH and reflects certainly the presence of iron atoms in the second coordination sphere. FeH sample provided relatively noisy signal due to the low amount of available sample for the measurement. IFeH_R signals are all dominated by the illite contribution, without noticeable contributions of adsorbed Fe species.

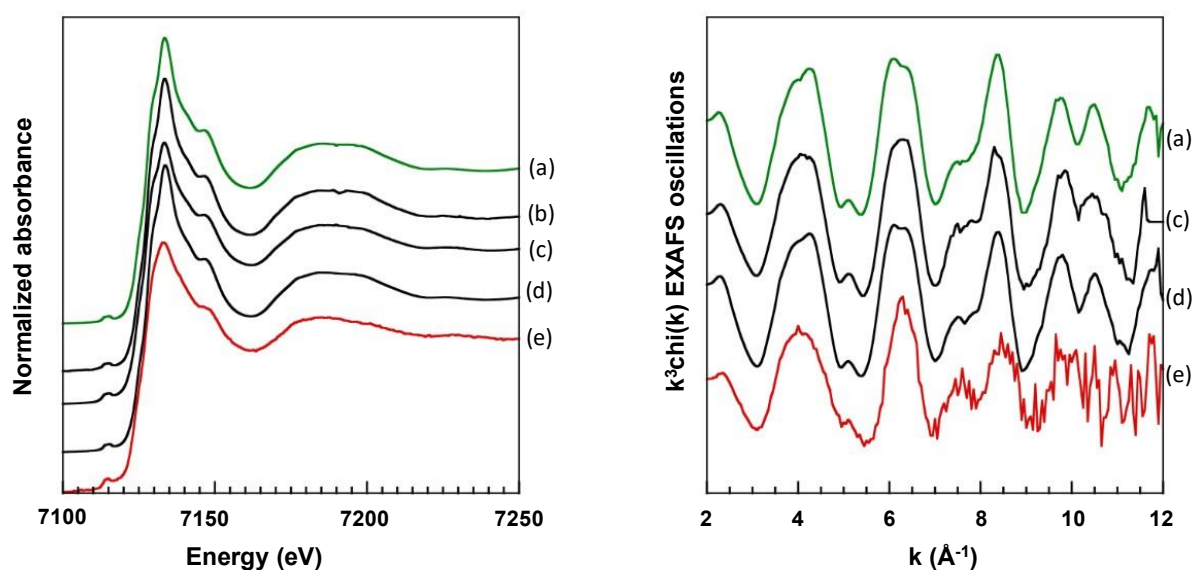


Figure 2 : XANES spectra at Fe-K edge and EXAFS oscillations from illite (a), IFeH_{0.2} (b), IFeH_{0.6} (c) IFeH₂ (d) and FeH (e). The latter sample was synthesized in the same conditions as the others but without illite particles.

Figure 3 displays selected micrographs obtained by HRTEM for pristine illite, and for the three illite-iron (hydr)oxide clay-composites, IFeH_{0.2}, IFeH_{0.6} and IFeH₂ (supplementary images are presented in supplementary material SM-5). For pristine illite, individualized illite particles with well-defined edges could be observed. Most of the illite particles displayed their basal faces but some of them displayed the lateral faces, showing series of aluminosilicate layers (clearly visible with 200k magnification). The size distribution of illite particles derived from microscopy measurements (from 50 to 150 nm) agreed with the median hydrodynamic size reported in Figure 1. At 100k magnification (Figure 3, left images), some Fe nanoparticles with a stronger electron contrast could be detected for

IFeH_{0.6} and IFeH₂. Their presence of nanoparticles on the basal surfaces of illite for IFeH_{0.6} and IFeH₂ samples is confirmed with higher magnification images (250 k). Again, Fe particles could not be detected on IFeH_{0.2}. Size distribution of Fe nanoparticles was rather heterogeneous as some of them were clearly visible at 100k magnification while most of those particles appeared only with higher magnification at 250 k. From those 250k images, the diameter of these Fe nanoparticles for IFeH_{0.6} and IFeH₂ was estimated to be 5.6 ± 0.7 nm and 7.2 ± 1.7 nm, respectively. High magnification images also evidenced a drastic modification of illite particle aspect with increasing Fe/illite ratio. Indeed, the edges of clay minerals became less and less defined and the particles displayed a lumpy appearance due to iron precipitation. The presence of the nano-FeH on illite surfaces indicated that the growth of iron (hydr)oxide had occurred on the illite surfaces and that the nucleation of iron (hydr)oxide was constrained by the presence of illite particles. With increasing Fe/illite ratio, iron precipitation could occur not only on basal surfaces but also on lateral sites, which would explain the loss of definition of illite edges.

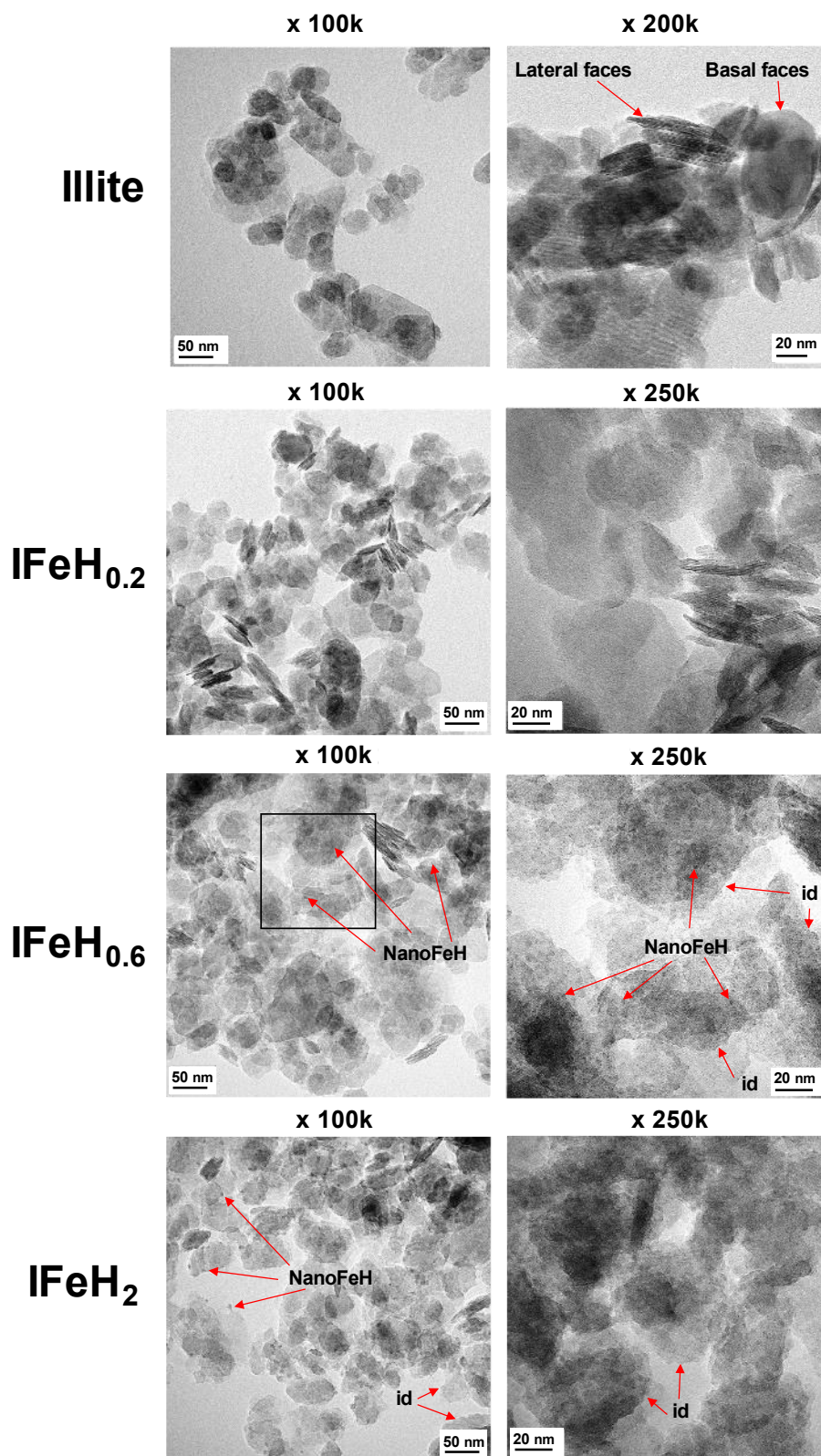


Figure 3 : High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) images of illite, illite-Fe (hydr)oxide with the ratio iron/illite = 0.2, 0.6 or 2 ($\text{IFeH}_{0.2}$, $\text{IFeH}_{0.6}$ and IFeH_2 respectively) at two magnifications (100k and 200k for illite, 100k and 250k for $\text{IFeH}_{0.2}$, $\text{IFeH}_{0.6}$ and IFeH_2). id: ill-defined edges; nanoFeH: nano iron (hydr)oxide For $\text{IFeH}_{0.6}$, the black square indicates the region corresponding to the second picture on the right, obtained at 250k.

FeH_R samples were also analysed in STEM mode, providing Bright Field (BF) and High-Angle Annular Dark-Field (HAADF) images (Figure 4). In HAADF mode, the increase in brightness indicated an increase in atomic number (Z contrast, increase of electronic density) due to the presence of iron (hydr)oxide particles. Both BF and HAADF modes revealed the presence of nanometric entities at the surface of the clay platelets for all IFeH_R samples including IFeH_{0.2}. The detected Fe entities displayed a mean size of 2 nm (± 0.5 nm) for the IFeH_{0.2} and IFeH_{0.6} samples. In the case of IFeH₂, two sets of particles could be evidenced, one with a similar mean size of 2 nm, and another set of particles with a mean size of 8 nm (± 1 nm).

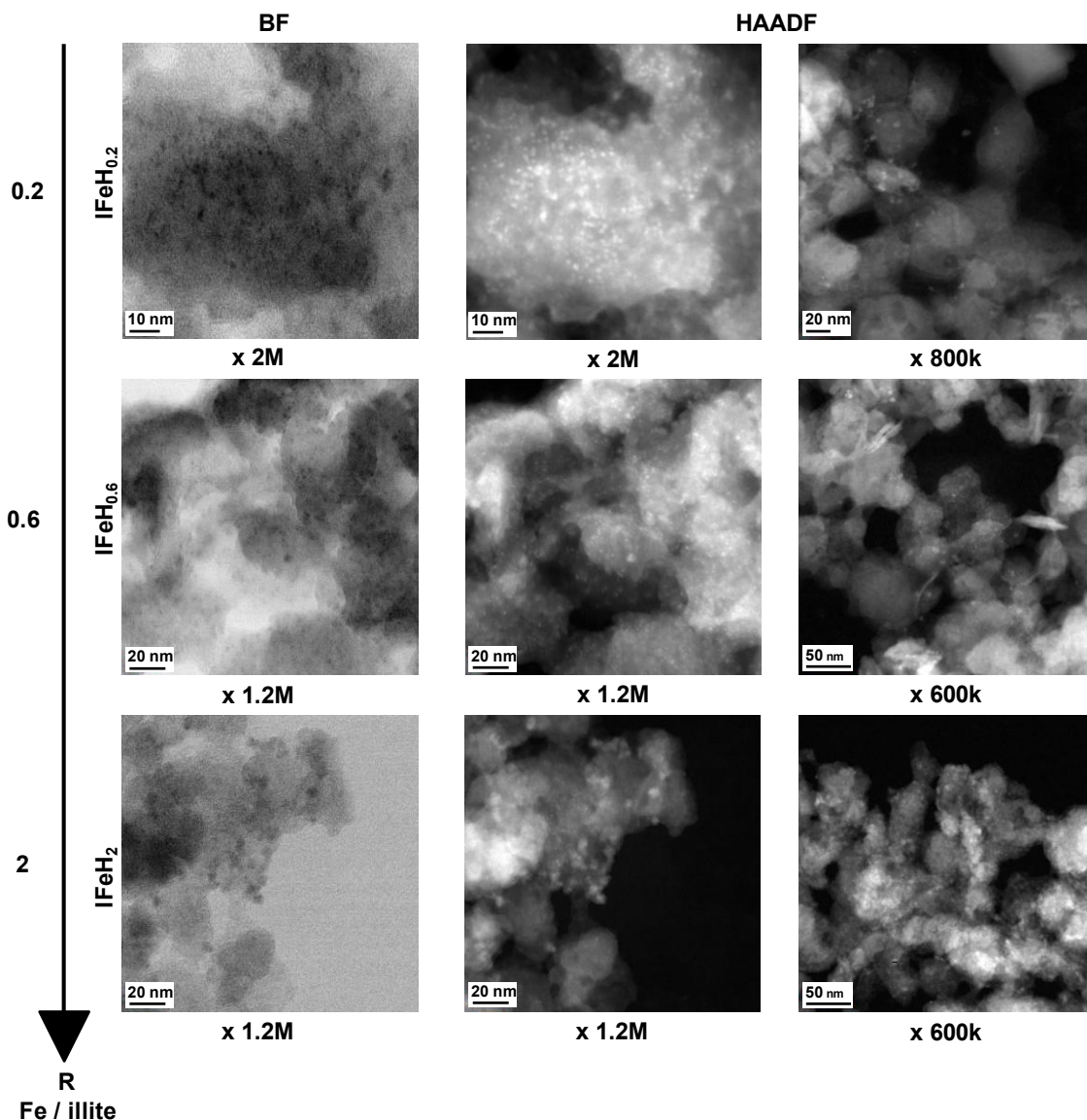


Figure 4 : Bright Field (BF) and High-Angle Annular Dark-Field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM) images of illite-Fe (hydr)oxide with the ratio iron/illite = 0.2, 0.6 or 2 (IFeH_{0.2}, IFeH_{0.6} and IFeH₂ respectively). (IFeH_{0.2}: 2M and 800k magnification; IFeH_{0.6} and IFeH₂: 1.2M and 600k magnification).

The Fe/Si atomic ratio was estimated from EDXS data obtained on CM200 microscope. For IFeH_{0.2}, IFeH_{0.6} and IFeH₂, this ratio was 0.102 ±0.01, 0.097±0.01 and 0.107±0.01, respectively, calculated from 10, 14 and 3 analyses respectively. Those Fe/Si atomic ratios do not show a clear trend with the increase of initial Fe/illite ratio and finally are close to that obtained for the pristine illite particles (0.095±0.01, 6 analyses). Even though Fe nanoparticles could be observed from TEM or STEM images, the atomic percentage of iron did not increase significantly. The size range of these Fe nanoparticles prevented their detection by classical TEM and associated EDXS. The nanoprobe used for EDXS was set between 50 and 100 nm, about ten times larger than the nanoparticles of iron (hydr)oxide. This explains why the illite signal predominates the EDXS spectra. Supplementary EDXS data obtained on the HRTEM microscope using a smaller nanoprobe (few nanometres), demonstrated more clearly the increase in Fe/Si ratio (≥0.10) for IFeH_{0.2} and IFeH_{0.6} samples (see table in SM-5), thereby confirming the presence of nanoparticles of iron-hydr(oxide). None of the EDXS spectra obtained on both microscopes evidenced the presence of isolated iron hydr(oxide) for the three samples IFeH_{0.2}, IFeH_{0.6} and IFeH₂. Both images and EDXS data obtained on ARM microscope demonstrated the formation of nanoFeH onto the surface of illite, and the size limitation demonstrated that the formation of iron (hydr)oxide was constrained by the interaction with the clay surface. The presence of surface hydroxyl groups, acted as ligands in solution (Lartiges et al., 2019 and references therein). The titration of iron solution in the presence of an organic and/or mineral component had already shown that hydrolysis and nucleation of iron in solution were limited by these components, which explained the formation of iron (hydr)oxides of nanometer size (Mikutta and Kretzschmar, 2008; Guénet et al., 2017; Lartiges et al., 2019; Beauvois et al., 2020). The interaction of iron species with illite surface (via electrostatic interactions with the exchangeable sites, and with lateral hydroxyl groups) had reduced the OH substitution and had prevented the formation of larger Fe (hydr)oxide particles.

3.1.2. Influence of illite surface on the hydrolysis of iron.

Previous publications reported the synthesis and characterization of hybrid particles based on montmorillonite and iron oxides (Ferreiro et al., 1995; Green-Pedersen and Pind, 2000; Ji et al., 2004; Borgnino et al., 2009). Borgnino and Green-Pedersen produced Fe-clay using a similar method, by alkaline hydrolysis of ferric salt in the presence of clay particles.

Although they display similar features, illite and montmorillonite presents a different lateral/basal surface ratio, and different cation exchange capacities (CEC). Illite particles are thicker, and their basal plane is less extended, the CEC of illite is about five times lower than that of montmorillonite. Such differences strongly enhanced the interactions of iron with OH groups from the lateral edges of illite particles. This point was demonstrated for high iron/illite ratios, as a modification of edge appearance was evidenced (HRTEM, Figure 3).-Three mechanisms can be envisaged for iron hydrolysis in the presence of clay particles: either (1) alkaline hydrolysis of iron, nucleation in solution and formation of nanoFeH in bulk solution followed by adsorption on the Illite particles, or (2) adsorption of partially hydrolysed Fe(III) cations (with excess charge ranging from +1 to +3) and/or Fe-oligomers on the illite particles, followed by nucleation and formation of nanoFeH, or (3) concomitant occurrence of these two latter reactions. The exact nature of the adsorbed Fe species during the titration needs to be debated. Supplementary material (SM-3) shows the three titration curves obtained respectively for $\text{IFeH}_{0.2}$, $\text{IFeH}_{0.6}$ and IFeH_2 . The titration curves showing pH evolution as a function of the addition of KOH are rather similar. Illite particles appear to be the main OH consumers in the second part of the titration curve. Such an observation tends to support that the Fe species were already hydrolysed in solution prior to adsorption onto clay illite. However, the similarity of the titration curves, irrespectively of the iron concentration, could also be explained by the low amount of iron added in solution, insufficient to impact on the form of the titration curve.

To conclude, the synthesis conditions of $\text{IFeH}_{0.2}$ have enhanced the formation of iron oligomers in solution before adsorption of iron species onto the clay surface, and subsequent nucleation and formation of nanoparticles of iron (hydr)oxide, nanoFeH, have further occurred onto the clay basal surfaces.

For the higher Fe/illite ratios tested, $R=0.6$ or 2 , there is a questioning about the formation process of iron (hydr)oxide. The presence of lateral nanoFeH could result from either the hydrolysis of pre-adsorbed iron or the adsorption of nanoFeH. The formation of covalent bonds between Fe atoms and the octahedral sheet of illite have prevented the hydrolysis, i.e. the replacement of H_2O molecules by OH, and might have prevented the olation and oxolation reactions that lead to the formation of nanoFeH. Then, we assumed that the lateral nanoFeH were formed in solution and were finally adsorbed on the illite edges.

All in all, regardless their precise formation mechanism, the status of iron species adsorbed onto the illite particles was dominated by nanoFeH forms as evidenced by STEM

observations, and this conclusion held for all IFeH_R samples. One supplementary concluding remark about the illite-FeH composites is the moderate modification of their size and electrophoretic mobility (compared to illite). As mentioned above, the Fe/illite ratio used for our experiments was not sufficient to shield the repulsive interactions between negatively charged illite platelets (Beene et al., 1991; Lin et al., 2017). Then, iron hydr(oxide) particles present in the IFeH_R are closely associated with illite particles, forming size-reduced particles covering the illite surface.

3.2. Illite-Dextran aggregates, ID_x.

To evidence the influence of iron coatings on the interactions between clay particles and the organic polymer Dextran, a second set of clay-composites was prepared without iron (hydr)oxide, using only illite and Dextran. Dextran concentrations from 1.67 and to 16.67 $\mu\text{mol L}^{-1}$ were selected to produce illite-Dextran aggregates. The endmembers of this sample series are referred to as ID₁₀ and ID₁₀₀, respectively. Dextran was always added simultaneously with CaCl₂ as preliminary tests demonstrated that Dextran alone was not able to flocculate the illite particles (those tests were based on the monitoring of the turbidity of the suspension, data not shown). Figure 6 compares size and μ distributions obtained after the addition of both Dextran and CaCl₂. The same measurements were performed after the addition of CaCl₂ alone. CaCl₂ addition caused a clear and well-marked increase in particle size distribution (supplementary material SM-6). The size distribution was shifted towards higher values, with a broad band centred in 1718 μm . Moreover, there was a weak contribution of smaller particles, with a broad band centred at 250 nm. The electrophoretic mobility of illite particles after CaCl₂ addition was further shifted towards lesser negative values, with a central value at $-1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The presence of Ca²⁺ in solution screened the repulsive interactions between negatively charged illite particles. Such an electrostatic screening was already reported in numerous publications (Jellander et al., 1988; Jiang et al., 2012; Kloster and Avena, 2015 and references therein). The illite-Dextran aggregates (Figure 5) displayed similar size distribution and electrokinetic properties compared to those obtained after addition of CaCl₂. Any increase in Dextran concentration did not bring any modification to the resulting size and μ distributions. Modifications of size and electrophoretic mobility of illite upon addition of Dextran and Ca²⁺ were mainly explained by the shielding of clay charge, due to the saturation of illite exchange sites by divalent cations. Furthermore, the addition of divalent cations was leading to a shift of μ to a value close to that of Dextran, thus

minimizing the range of eventual modifications of electrokinetic properties because of sole Dextran adsorption to illite particles. Therefore, at this stage, we could not conclude on the occurrence and type of interactions between Dextran and illite particles.

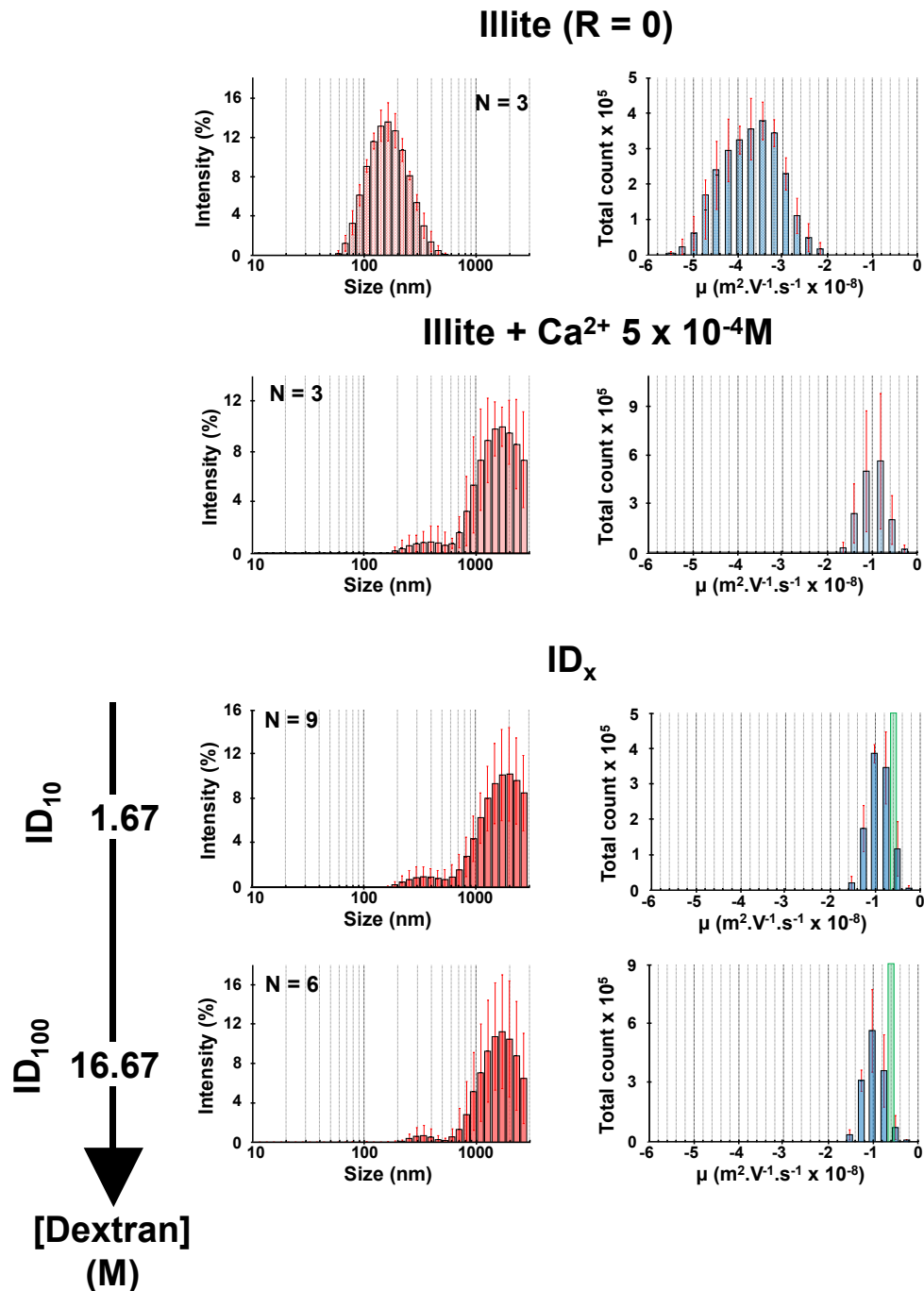


Figure 5 : Illite-dextran aggregates ID_x . Size distribution (nm) (red histogram) and electrophoretic mobility μ ($m^2 V^{-1} s^{-1} \times 10^{-8}$) (blue histogram) of illite particles for two different initial concentrations of dextran ($x = 10$ and 100 mg L^{-1} or 1.67 and $16.67 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively). (N : number of replicates). Initial concentration of illite suspension: 200 mg L^{-1} , initial volume of illite suspension 50 mL . Initial concentration of $\text{CaCl}_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. The pH of all suspensions analysed after dialysis is 5.7 . The green curve represents the electrophoretic mobility of dextran. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

To monitor Dextran content, FTIR spectra were collected in two measurement modes, transmission (Tr), and diffuse reflectance (DR) (Figure 6). The former provides quantitative chemical information on the whole illite-Dextran aggregate (ID_x) and the relative contents of mineral and organic components. The latter is particularly sensitive to surface composition (about few nanometres are estimated to be probed with this technique considering the water content of samples) (Milosevic and Berets, 2002; Madejová, 2003; Armaroli et al., 2004).

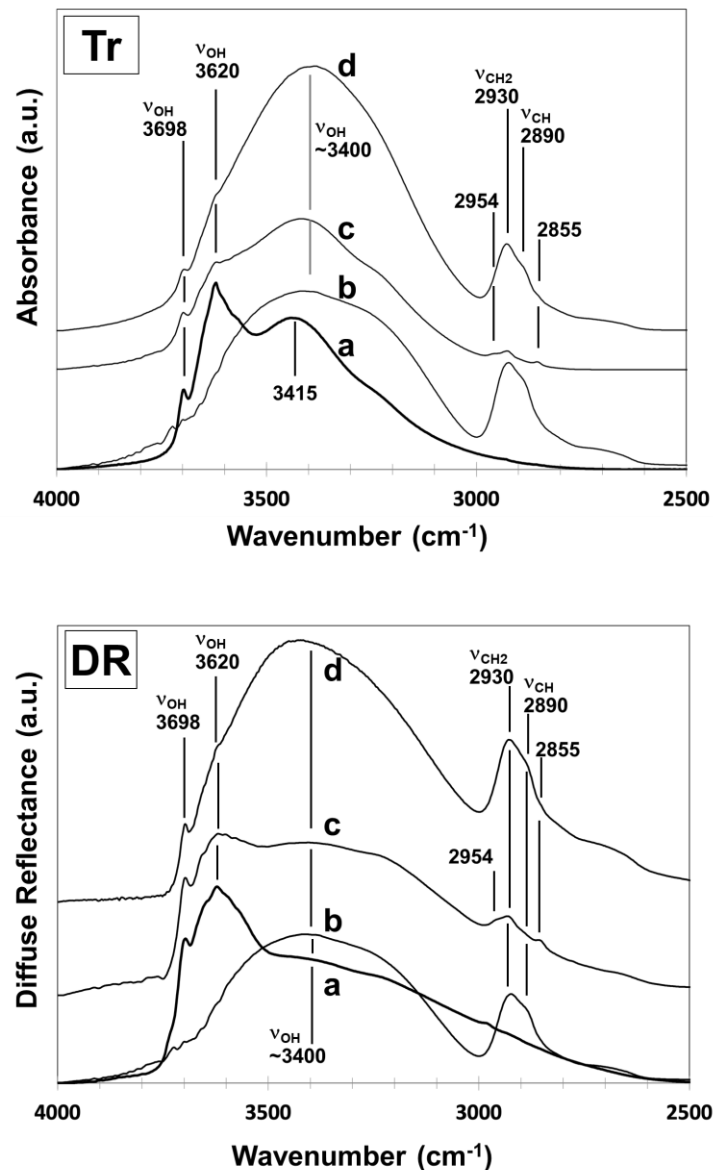


Figure 6 : Fourier-transform infrared spectra of illite-dextran aggregates ID_x . (above) Transmission mode (Tr) and (below) Diffuse Reflectance mode (DR) spectra: illite (a), dextran (b), illite-dextran aggregates ID_{10} (c) and ID_{100} (d). Spectra have been corrected by the baseline of the device. An adjustment of the signal intensity has been made for their better visualization and qualitative interpretation.

Figure 6 presents the high wavenumber range of the FTIR spectra. The low wavenumber range of those spectra are presented as supplementary material (SM-7). In transmission mode (Figure 6 top graph), the vibration bands of illite (ν_{OH} 3698 and 3620 cm^{-1}) were visible for each of the samples tested and so were the bands corresponding to Dextran (ν_{CH_2} 2954 and 2930 ν_{CH} 2890 and 2855 cm^{-1}). The intensity of the bands assigned to Dextran is low for ID₁₀ sample and Dextran signature in the 1500-1000 cm^{-1} wavenumber range is hardly detected (SM-7). With increasing Dextran concentration (ID₁₀₀), Dextran vibration bands increase in intensity, in line with expectation. These FTIR spectra were acquired for three distinct series of ID_x samples with x initially fixed to 5, 10, 20, 50 and 100, providing reproducible results. To estimate the illite/Dextran ratio, the ratios of intensity bands respectively centred in 3698 and 2930 cm^{-1} were calculated. This ratio decreases from 3.05 to 0.71 for ID₁₀ and ID₁₀₀. Beside intensity, the stretching vibration bands of alkyl groups (ν_{CH_2} and ν_{CH} , 3000-2800 cm^{-1}) were modified for ID₁₀ sample. Those stretching vibrations are clearly separated for ID₁₀ whereas pure Dextran displays a broad band centred in 2930 cm^{-1} and a shoulder at 2890 cm^{-1} (Figure 6 and supplementary material SM-1). Such modifications of Dextran signal were assigned to interactions with illite surface (through Ca^{2+} bridges). Previous experiments on Dextran-montmorillonite aggregates had also revealed a close association of polymer with clay mineral surfaces (Labille et al., 2005) and experiments on humic adsorption with different loads of Ca had also evidenced the crucial role of Ca (Kloster and Avena, 2015).

For ID₁₀₀ the splitting of the ν_{CH} and ν_{CH_2} bands is no longer observed, and the Dextran signal is basically similar to that of pure Dextran. This observation is further confirmed upon inspection of the spectra in the low wavenumber range. At such high Dextran concentrations, majority of the polymer chains did not interact with the illite minerals and bulk Dextran phase showed up in the aggregate.

In diffuse reflectance mode (Figure 6, bottom graph), the vibration bands of illite are present and so are the bands corresponding to Dextran. We observed for ID₁₀ the same shift of the ν_{CH} band as in transmission mode, showing a modification of vibration bands of the polymer due to interactions between Dextran and the surface of illite particles. For ID₁₀₀, the intensity of the Dextran peaks increased with no deviation of the bands in the stretching vibration range (ν_{CH_2} 2930 cm^{-1} and ν_{CH} 2890 cm^{-1}). The absence of peak modification in the stretching vibration range (ν_{CH_2} 2930 cm^{-1} and ν_{CH} 2890 cm^{-1}) in diffuse reflectance mode was reported in the literature for other organo-clay mixtures (Webb et al.,

1986; Mpofu et al., 2004). ID₁₀₀ FTIR spectra evidenced the presence of Dextran on the surface of aggregates with low or no interaction with illite.

While Transmission FTIR spectra showed that Dextran was present within the aggregates and was in interaction with the clay platelets, Diffuse Reflectance spectra evidenced that Dextran and illite were both present at the surface of aggregates. Although the Dextran content is low for ID₁₀ (roughly estimated between 5 and 10% from a linear combination of transmission spectra of Dextran and illite), Diffuse Reflectance spectrum confirmed the presence of the polymer on the external surface of the aggregates. Since ID₁₀ FTIR-DR spectrum evidenced the contribution of illite, we concluded that few illite particles remained as pristine illite, i.e. without Dextran. The average diameter of Dextran, which is assumed to be cylindrical under the conditions of aggregate preparation, is about 2-3 nm. Illite particles display a length of about 87 ± 25 nm, a width of about 58 ± 13 nm and a thickness of 18 ± 7 nm (from TEM and HRTEM data). Dextran entities are smaller than illite particles and cover only partially the surfaces of the clay platelets. For ID₁₀₀, the relatively high amount of adsorbed Dextran was evidenced by transmission and explained the absence of shift of Dextran vibration bands in diffuse reflectance mode. Dextran contribution to FTIR spectrum was roughly estimated to 50 % through the same method based on linear combination of referenced spectra. With these results at hand, the now-demonstrated presence of Dextran at the surface of illite particles is unseen in the size and electrokinetic measurements (Figure 5).

To explain the apparent low contribution of Dextran in the ID₁₀ FTIR signal, the micrometric size of aggregates should be considered. Diffuse Reflectance spectra demonstrated the position of Dextran at the external surface of aggregates. Thus, it can be concluded that those illite-Dextran aggregates display a dense core mainly constituted of illite platelets, aggregated by Ca²⁺ ions. It can also be concluded that the Dextran molecules are loosely attached to the surface, through Ca²⁺ bridges as it was suggested for montmorillonites (Labille, 2003; Labille et al., 2005). In the case of swelling clays such as montmorillonite, multivalent cations reduce the energy barrier separating montmorillonite particles. For illite particles, displaying a charge density twice higher than that of montmorillonite layers, similar reactions were enhanced by Ca²⁺ (Jiang et al., 2012; Kloster and Avena, 2015; Lin et al., 2017). Ca²⁺ ions occupy exchange sites on the surface of illite minerals and finally allow the adsorption of Dextran simultaneously on several particles via weak interactions

between the OH groups of Dextran and the water molecules of the hydration sphere of the Ca^{2+} cations.

3.3. Ternary aggregates, illite-Iron (hydr)oxide-Dextran IFeH_RD_x :

Two series of IFeH_RD_x aggregates were respectively prepared from $\text{IFeH}_{0.6}$ and IFeH_2 clay-composites. Figure 7 reports the results of size and electrophoretic mobility distributions for $\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_x$ samples and compares them with data collected for the binary sample $\text{IFeH}_{0.6}$. Here, the addition of CaCl_2 and Dextran caused an increase in particle size, similarly to what was observed for ID_x aggregates (Figure 5).

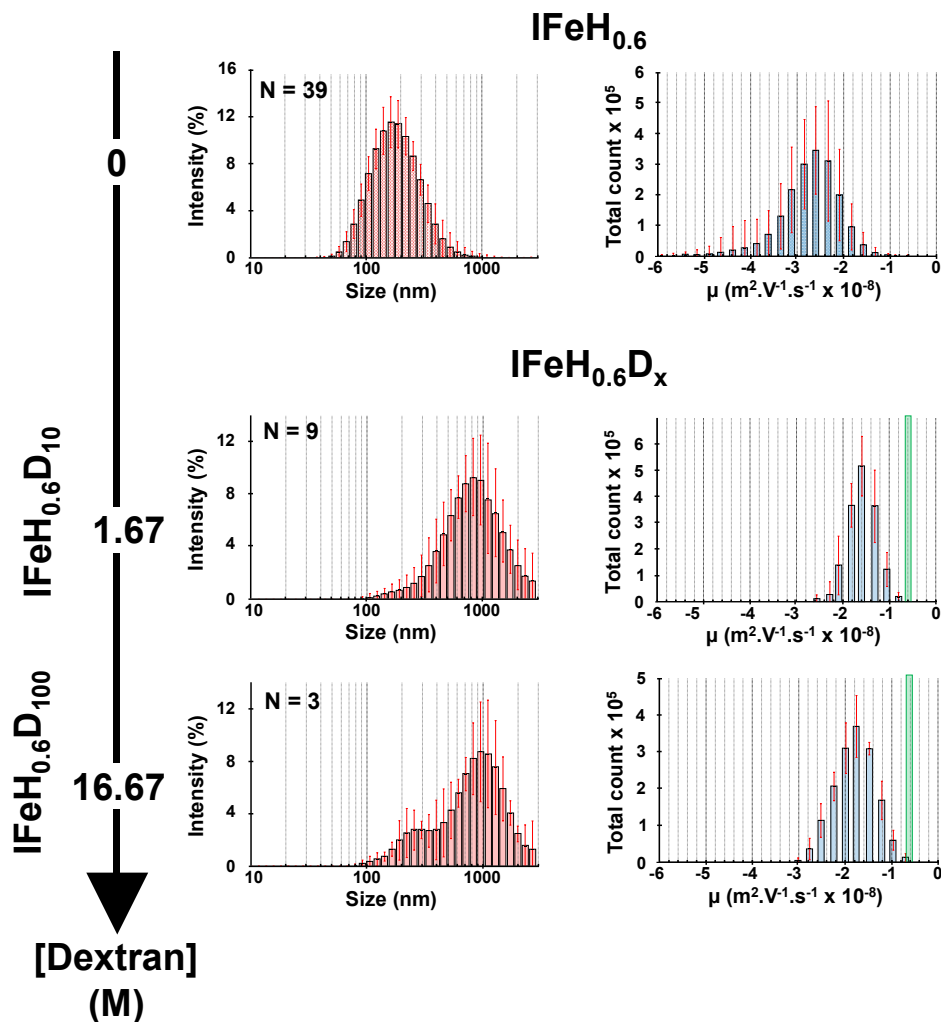


Figure 7 : Illite-Fe (hydr)oxide-dextran aggregates. Size distribution (nm) (red histogram) and electrophoretic mobility μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (blue histogram) of illite particles for initial Fe/illite ratios $R = 0.6$ and two different initial concentrations of dextran (1.67 and 16.67 $\mu\text{mol L}^{-1}$) (N : number of replicates). $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 10^{-4}\text{M}$; $[\text{KOH}] = 10^{-3}\text{M}$; addition rate of iron nitrate: 0.25 mL min^{-1} ; addition rate of KOH: 0.1 mL min^{-1} ; initial concentration of illite suspension: 200 mg L^{-1} , initial volume of illite suspension 100 mL. Initial concentration of $\text{CaCl}_2 = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$. The pH of all suspensions analysed after dialysis is 5.7. The green line represents the electrophoretic mobility of dextran. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The particle size of IFeH_{0.6}D₁₀ ranges between 100 nm and 3 μm with a maximum at 955 nm, showing a clear aggregation of illite-FeH particles. Increasing the amount of added Dextran leads to two populations of aggregates, relatively large aggregates with size in the 0.4-3 μm range and smaller ones in the 100-400 nm range. The electrophoretic properties of IFeH_{0.6} are modified upon addition of CaCl₂ and Dextran. There is indeed a clear shift in mobility towards lesser negative values. The mobility distribution is centred around $-1.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for IFeH_{0.6}D₁₀ instead of $-2.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for IFeH_{0.6}. Addition of larger amount of Dextran to IFeH_{0.6} results in a similar shift, except that the distribution of μ values for the resulting IFeH_{0.6}D₁₀₀ product is now centred at $-1.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and it is broader than that for IFeH_{0.6}D₁₀.

Overall, the addition of CaCl₂ and Dextran to IFeH_{0.6} did not provoke the formation of large aggregates as we could observe for the systems illite+Ca²⁺ or IDx samples, and the shift in mobility was less pronounced than that observed when CaCl₂ and Dextran were added to Illite alone (Figure 5). Last, the increase in Dextran concentration leads to smaller particles as the curve displays a clear contribution centred at 210 nm. It is therefore apparent that the presence of iron nanoparticles on the illite surfaces modified their surface reactivity. The addition of CaCl₂ and Dextran to IFeH_{0.6} and IFeH₂ samples was followed by FTIR in Transmission and Diffuse Reflectance modes (Figure 8). To unravel the influence of nanoFeH on Dextran adsorption and on the respective organization of Dextran and clay platelets within the formed assemblies, two sets of aggregates prepared from IFeH_{0.6} and IFeH₂ were considered.

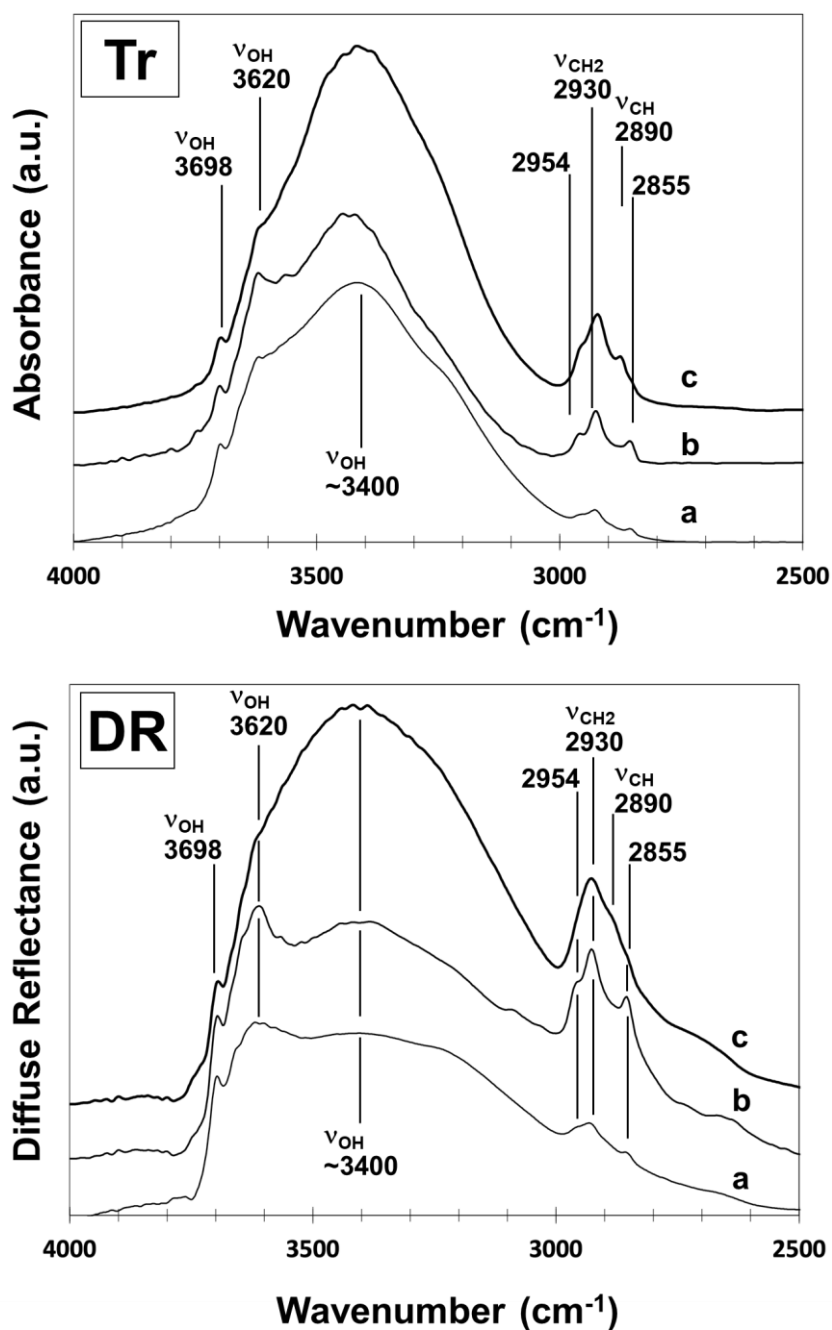


Figure 8 : Fourier-Transform Infrared spectra of ternary illite-Fe (hydr)oxide dextran aggregates $IFeH_RD_{10}$ —Transmission (top graph) and Diffuse Reflectance (bottom graph) spectra of ID_{10} (a), $IFeH_{0.6}D_{10}$ (b), $IFeH_2D_{10}$ (c). Spectra have been corrected by the baseline of the device but are not normalized. An adjustment of the spectrum intensity was performed for a better visualization and qualitative interpretation.

FTIR spectra collected for ID_{10} , $IFeH_{0.6}D_{10}$ and $IFeH_2D_{10}$ samples (top graphs), all prepared with a Dextran concentration set at 10 mg L^{-1} , are presented on Figure 8 in both transmission and diffuse reflectance modes (low range of FTIR spectra are presented in figure SM-7B) Those spectra revealed the vibration bands of illite and Dextran in the stretching domain. With increasing iron content ($IFeH_2D_{10}$, Figure 8 curve c), the vibration

bands of illite (ν_{OH} 3620 cm^{-1}) became less visible while vibration bands of Dextran are more intense. Moreover, the sample IFeH₂D₁₀ exhibited a higher amount of water than in IFeH_{0.6}D₁₀, as judged by the broad and intense stretching band of OH centred at 3400 cm^{-1} . This higher amount of water in the sample related to the higher content of Dextran. For the three samples analysed, the stretching vibration bands of alkyl groups (3000-2800 cm^{-1} range) appeared in the form of separated bands, centred at 2954, 2930 and 2890 cm^{-1} . However, the splitting of these signatures was as pronounced as that identified for IFeH_{0.6}D₁₀. To quantify the influence of nanoFeH on Dextran adsorption, intensities ratios were calculated. The intensity ratio I_{3698}/I_{2930} compared the contribution of illite and Dextran to the signal and this ratio decreased from ID₁₀ to IFeH_{0.6}D₁₀ and IFeH₂D₁₀, with the respective values 3.05, 1.49 and 0.77. Although these intensity ratios cannot be used for an exact quantification of Dextran content or of the illite/Dextran ratio, the calculation of such intensity ratios was useful to compare the different samples.

The Diffuse Reflectance spectra (bottom graph in Figure 8) revealed the same trend between the three samples, demonstrating that the presence of iron particles had modified Dextran adsorption. Indeed, IFeH_{0.6}D₁₀ spectrum showed that the amount of Dextran in the external zone of the aggregates is higher than for ID₁₀. However, the contribution of illite bands to the DR-FTIR signal suggested, similarly to ID₁₀, that the surface of illite particles was partially visible and not covered by Dextran. Also, the splitting of the stretching bands of Dextran was even more marked in DR than in Transmission mode, thus suggesting a stronger interaction between mineral entities and Dextran OH groups.

For ternary aggregates built from IFeH₂ (Figure 8 spectrum c), the presence of Dextran in the external region of aggregates was clearly unravelled from the Transmission and Diffuse Reflectance FTIR spectra. The stretching bands of Dextran (2800-3000 cm^{-1}) were no longer separated for IFeH₂D₁₀, therefore suggesting that a major proportion of Dextran chains did not experience interactions with the mineral surfaces. The comparison between IFeH_{0.6}D₁₀ and IFeH₂D₁₀ spectra showed that the increase in amount of iron hydr(oxide) nanoparticles enhanced the insertion of Dextran within the aggregates. In addition, the presence of iron nanoparticles also impacted on the spatial distributions of clays and polysaccharide units in the aggregates. The differences between IFeH_{0.6}D₁₀ and IFeH₂D₁₀ spectra were more pronounced in diffuse reflectance mode than in transmission mode. As far as the aggregates were concerned, the adsorption of Dextran was not only enhanced by nanoFeH, but its location was also shifted towards the outer surface of the aggregates.

Similar spectra with higher concentration in Dextran (100 mg L⁻¹) can be found in supplementary material (figure SM-8). For the samples prepared with a higher concentration of Dextran (100 mg/L) the vibration bands of illite OH groups were hardly detected. Moreover, the intensity ratio I_{3698}/I_{2930} reflecting the respective contributions of illite and Dextran signals basically decreased if compared to that for the previous series of aggregates prepared with 10 mg/L Dextran: this ratio was further slightly decreasing from ID₁₀₀ to IFeH_{0.6}D₁₀₀ and IFeH₂D₁₀₀, with the respective values 0.71, 0.57 and 0.5. In addition, in transmission mode the vibration bands of Dextran in the stretching region were split for IFeH_{0.6}D₁₀₀ and IFeH₂D₁₀₀, which supported that OH groups carried by the polymer were constrained through interactions with illite surface and/or nanoFeH entities. This splitting was not observed for ID₁₀₀ and disappeared in Diffuse Reflectance mode for all IFeH_RD₁₀₀ samples. Moreover, the Diffuse Reflectance spectra evidenced the fading away of illite signal, replaced by Dextran and associated water. At sufficiently high polymer concentrations (100 mg L⁻¹), iron particles appeared to have no influence on the adsorption and on the organization of Dextran within the aggregates, suggesting that the nano-Fe adsorption sites for Dextran were saturated.

The above Diffuse Reflectance observations evidenced that the contribution of illite entities to FTIR signal was significantly screened due to enhanced adsorbed amount of Dextran. These observations also indicated that the higher the Dextran content was, the lower became the fraction of Dextran chains interacting with the mineral surfaces.

3.4. Influence of nanoFeH on illite-Dextran interactions

The addition of Ca²⁺ and Dextran to illite-FeH aggregates did not produce similar results than the addition of these components to bare illite particles. First, considering the size distributions and FTIR data (Figures 5 to 8) the comparison between ID₁₀ and IFeH_{0.6}D₁₀ shows a reduction of aggregate size as well as an increase of the Dextran/illite ratio for the latter system. Since Transmission FTIR collected the signal from the whole aggregate, this apparent increase of Dextran content can be explained by the reduction of the aggregate size, i.e. the contribution of the illite core is diminished and the signal from the peripheral part of the aggregates is enhanced.

The modifications in μ showed that the presence of nanoFeH reduced the interactions of Ca²⁺ with illite particles (Figures 5 and 7). Indeed, without nanoFeH, μ was shifted by ca. $2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, while it was only shifted by $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for samples exhibiting nanoFeH.

The presence of nanoFeH on the basal surfaces of illites diminished the effect of Ca^{2+} , reduced the screening effect and limited the flocculation reaction. Diffuse reflectance spectra evidenced an external positioning of Dextran (Figure 9), but the polymer did not modify the electrophoretic mobility. As it was previously suggested by measurements on ID_x aggregates, calcium adsorption on the clay minerals mainly governs the end electrokinetic properties of the aggregates.

The splitting of the size distribution pattern observed for $\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{100}$ (Figure 6) can be explained by the amount of Dextran integrated within the aggregates, itself depending on the amount of nanoFeH on the clay surface. We can apply the same reasoning as for $\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{10}$. Indeed, the formation of sub-micrometric aggregates (centred in 250 nm) with higher Dextran content strongly suggests that Dextran adsorption was promoted by nanoFeH. The smaller size of aggregates can be explained by the heterogeneous distribution of nanoFeH on illite surface as shown by TEM images. NanoFeH particles occupied cation exchange sites and reduced the electrostatic interaction of Ca^{2+} cations with illite particles.

The apparent higher amount of adsorbed Dextran is related to the presence of nanoFeH on the surface of illite platelets, which leads to the following questions: what is the exact mechanism of aggregate formation and what is the exact role played by nanoFeH? The affinity of iron oxides for organic matter was reported in numerous studies (Reinhardt and Wilkinson, 2004; Cloy et al., 2014; Vindedahl et al., 2016; Sowers et al., 2018b), so that it is likely that the presence of nanoFeH enhanced Dextran adsorption. For Fe-montmorillonite hetero-aggregates (Ji et al., 2004), it was suggested that the presence of FeH reduced the charge and electric field of clay particles. Such a reduction of clay mineral charge reduced the repulsive forces acting between illite and Dextran molecules, thereby promoted Dextran adsorption. Such an explanation might not be accepted for the current case of illite-nanoFeH aggregates for two reasons. First, the charge density of the illite particles is twice higher than that of montmorillonite, and second because the ratio iron/clay used for our study was far lower than that of Ji et al.

Supported by these results obtained on three different types of aggregates, different assembly schemes can be proposed (Figure 9). Binary aggregates ID_{10} appear as large aggregates or large Ca-illite flocs with low electrophoretic mobility values (in magnitude) due to the significant screening exerted by Ca^{2+} ions. They display a rather low amount of

Dextran as revealed by FTIR. The polymer interacts with the mineral surfaces though Ca^{2+} bridges and shows preferential localization on the external surface of the Ca-illite flocs.

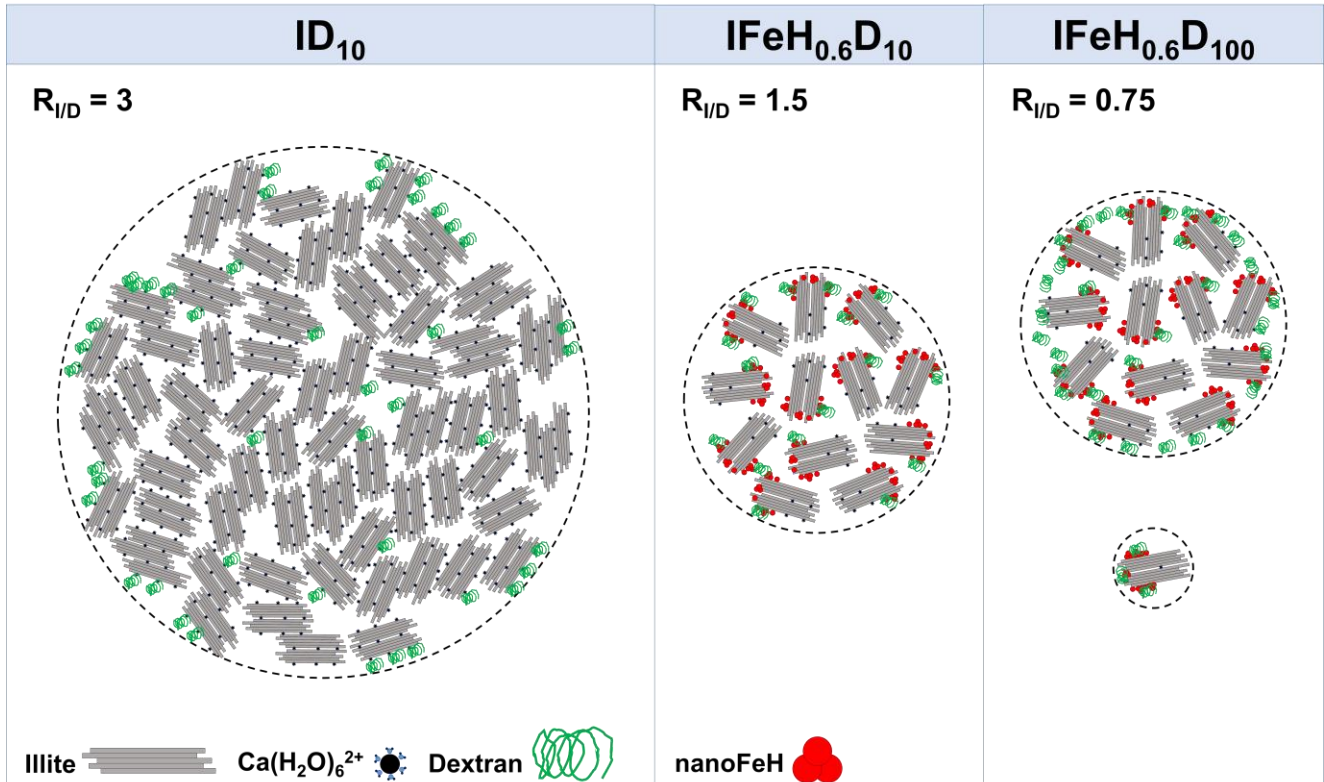


Figure 9 : Scheme of the binary illite-dextran (ID_{10}) and ternary illite-Fe (hydr)oxide-dextran ($\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{10}$ and $\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{100}$) aggregates. The illite-dextran samples ID_{10} can be represented as large aggregates with a core mainly constituted of clay minerals, flocculated by the addition of calcium ions. The large size of this aggregate can be an interpretation key of FTIR data obtained in transmission, suggesting a relatively low content of polymer associated to these aggregates. The second and third schemes presents $\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{10}$ and $\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{100}$ samples. Those samples are represented as smaller aggregates. The presence of nanoFeH on illite surface limited the adsorption of Ca^{2+} on exchangeable cationic sites of clay particles and finally stabilized small size flocs. The presence of the nanoFeH also promoted the adsorption of dextran. The higher concentration of dextran lead to a second population of smaller aggregates.

Ternary aggregates $\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{10}$ and $\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{100}$ display different properties. The presence of iron oxy-hydroxide nanoparticles on the surface of the illite particles not only diminished the adsorption of Ca^{2+} and subsequently limited the floc growth but also enhanced the adsorption of Dextran. $\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{10}$ is constituted of aggregates of 900 nm size, with a charge that is screened by Ca^{2+} adsorption. The Dextran content is slightly higher than for ID_{10} and as for ID_{10} sample, the polymer shows interaction with mineral entities (nanoFeH or illite). Increasing Dextran concentration ($\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{100}$) lead to aggregates of similar size. Supplementary Dextran molecules in the periphery of the aggregates did not develop interactions with mineral entities (FTIR data on Figure 8 and SM-8). Furthermore, $\text{IFeH}_{0.6}\text{D}_{100}$ sample displayed additional smaller aggregates with

higher Dextran content. The presence of these smaller aggregates can be explained by the heterogeneous distribution of nanoFeH. Illite platelets with a denser Fe coating may adsorb higher amounts of Dextran, limiting the interactions with other clay platelets.

4. Conclusions:

Our main objective was to prepare and characterize ternary aggregates built from the addition of an organic polymer, a neutral polysaccharide, to a suspension of illite particles coated by iron (hydr)oxide nanoparticles. To understand the spatial assembly of the three components and highlight the influence of iron coating, we analysed three distinct types of aggregates based on the modification of clay particles through the addition of iron coating and/or Dextran to illite suspension. Such a step-by-step investigation of binary and ternary aggregates was particularly relevant to explore the respective organizations of the different components involved in the formed organo-mineral composites. In addition, the combination of electrokinetic and spectroscopic data has been proven fruitful to elaborate assumptions regarding the way organic and mineral components interact. Two main results can be highlighted:

- the formation of nanoFeH onto illite particles could be evidenced, and such illite-FeH aggregates were synthesized under pH conditions close to neutrality with use of relatively low concentrations of both iron and clay minerals. The preparation conditions were selected to be more realistic -from an environmental perspective- than those adopted in previously published reports.

- the interactions between clay minerals and a neutral polysaccharide were shown to be favoured by the presence of nanoFeH.

Our study further sheds light on the processes driving hydrolysis of iron in the presence of clay minerals. We indeed evidenced the role of illite particles in the nucleation mechanism of ferrihydrite. This work on iron-clay composites should be completed by a systematic investigation of the influence of layer charge (density and localisation), or the influence of the clay shape and size. Moreover, to mimic the complex structure of natural aggregates as found in river SPM, the use of more complex organic representatives like humic or fulvic acids should be carried out. Also, considering the diversity of organic molecules in environmental media, the use of several organic materials for the preparation of clay-based aggregates should be the next step. Our results are based on the recourse to different characterization techniques but call for supplementary investigations. In the future, larger amounts of clay composites will be prepared to investigate the surface

properties using gas probes to determine surface area and pore volume distribution. Finally, these preliminary works on ternary aggregates pave the way for more complex systems, including further investigations of the aggregates formation and reactivity.

Acknowledgements:

This study is part of a Ph.D. work financially supported by the French Administrative Region Grand-Est and by the French Ministry of Higher Education and Research. This work was performed with the financial support of the Zone Atelier Moselle (ZAM), belonging to the French Zones Ateliers Network (RZA) driven by CNRS INEE institute. We are very grateful to Jaafar GHANBAJA and Sylvie MIGOT from Institut Jean Lamour in Nancy (France) for their strong support for Transmission Electron Microscopy. We thank Delphine VANTELON (SOLEIL) and Martine MALLET (LCPME) for their constructive discussions about this Ph.D. work. We also acknowledge SOLEIL for provision of synchrotron radiation facilities, and we would like to thank Gauthier LANDROT for assistance in using beamline SAMBA. We are grateful to Manuel PELLETIER (LIEC) for his constructive comments on FTIR interpretation and to Christophe GAUTHIER (LIEC) for his help in running XAS experiments at SAMBA beamline. We also thank the reviewers for their constructive comments on this manuscript.

References:

- Adhikari, D., Sowers, T., Stuckey, J.W., Wang, X., Sparks, D.L., Yang, Y., 2019. Formation and redox reactivity of ferrihydrite-organic carbon-calcium co-precipitates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 244, 86–98. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.09.026>
- Armaroli, T., Bécue, T., Gautier, S., 2004. Diffuse reflection infrared spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ analysis of catalysts. *Oil Gas Sci. Technol.* 59, 215–237. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004016>
- Beauvois, A., Vantelon, D., Jestin, J., Rivard, C., Bouhnik-Le Coz, M., Dupont, A., Briois, V., Bizien, T., Sorrentino, A., Wu, B., Appavou, M.-S., Lotfi-Kalahroodi, E., Pierson-Wickmann, A.-C., Davranche, M., 2020. How does calcium drive the structural organization of iron–organic matter aggregates? A multiscale investigation. *Environ. Sci. Nano* 7, 2833–2849. <https://doi.org/10.1039/D0EN00412J>
- Beene, G.M., Bryant, R., Williams, D.J.A., 1991. Electrochemical properties of illites. *J. Colloid Interface Sci.* 147, 358–369. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90168-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90168-8)
- Blachier, C., Jacquet, A., Mosquet, M., Michot, L., Baravian, C., 2014. Impact of clay mineral particle morphology on the rheological properties of dispersions: A combined X-ray scattering, transmission electronic microscopy and flow rheology study. *Appl. Clay Sci.* 87, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.004>
- Borgnino, L., Avena, M., De Pauli, C., 2009. Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption. *Physicochem. Eng. Asp.* 341, 46–52.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.03.037>

- Buffle, J., Wilkinson, K.J., Stoll, S., Zhang, J., 1998. A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions : The Three-colloidal Component Approach. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2887–2899. <https://doi.org/10.1021/es980217h>
- Chenu, C., Virto, I., Plante, A., Elsass, F., 2009. Clay-size organo-mineral complexes in temperate soils: Relative contributions of sorptive and physical protection, in: Laird, D.A., Cervini-Silva, J. (Eds.), *CMS Workshop Lectures, Carbon Stabilization by Clays in the Environment: Process and Characterization Methods*. Clay Mineral Society, Chantilly, VA, pp. 120–135. <https://doi.org/10.1346/CMS-WLS-16>
- Churakov, S. V., Dähn, R., 2012. Zinc adsorption on clays inferred from atomistic simulations and EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5713–5719. <https://doi.org/10.1021/es204423k>
- Ciesielski, H., Sterckeman, T., 1997. Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie* 17, 1–7. <https://doi.org/10.1051/agro:19970101>
- Cismasu, A.C., Michel, F.M., Stebbins, J.F., Levard, C., Brown, G.E., 2012. Properties of impurity-bearing ferrihydrite I. Effects of Al content and precipitation rate on the structure of 2-line ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 92, 275–291. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.010>
- Cismasu, A.C., Michel, F.M., Tcaciuc, A.P., Brown, G.E., 2014. Properties of impurity-bearing ferrihydrite III. Effects of Si on the structure of 2-line ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 133, 168–185. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.018>
- Claret, F., Bauer, A., Schäfer, T., Griffault, L., Lanson, B., 2002. Experimental investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: A case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France). *Clays Clay Miner.* 50, 633–646. <https://doi.org/10.1346/000986002320679369>
- Cloy, J.M., Wilson, C.A., Graham, M.C., 2014. Stabilization of organic carbon via chemical interactions with Fe and Al oxides in gley soils. *Soil Sci.* 179, 547–560. <https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000096>
- Colombo, C., Torrent, J., 1991. Relationships between aggregation and iron oxides in Terra Rossa soils from southern Italy. *Catena* 18, 51–59. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(91\)90006-J](https://doi.org/10.1016/0341-8162(91)90006-J)
- Du, H., Chen, W., Cai, P., Rong, X., Dai, K., Peacock, C.L., Huang, Q., 2016. Cd(II) Sorption on Montmorillonite-Humic acid-Bacteria Composites. *Sci. Rep.* 6. <https://doi.org/10.1038/srep19499>
- Du, H., Peacock, C.L., Chen, W., Huang, Q., 2018. Binding of Cd by ferrihydrite organo-mineral composites: Implications for Cd mobility and fate in natural and contaminated environments. *Chemosphere* 207, 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.092>
- Duval, J.F.L., 2007. Electrophoresis of soft colloids: basic principles and applications, in: Willinson, K.J., Lead, J.R. (Eds.), *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterization*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Duval, J.F.L., Slaveykova, V.I., Hosse, M., Buffle, J., Wilkinson, K.J., Jérôme F. L. Duval, *, †, ‡, Vera I. Slaveykova, §, Monika Hosse, †, Jacques Buffle, † and, Wilkinsonll,

- K.J., 2006. Electrohydrodynamic properties of succinoglycan as probed by fluorescence correlation spectroscopy, potentiometric titration and capillary electrophoresis. *Biomacromolecules* 7, 2818–2826. <https://doi.org/10.1021/bm060346n>
- Duval, J.F.L., Wilkinson, K.I., Van Leeuwen, H.P., Buffle, J., 2005. Humic substances are soft and permeable: Evidence from their electrophoretic mobilities. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6435–6445. <https://doi.org/10.1021/es050082x>
- Ferreiro, E.A., Helmy, A.K., De Bussetti, S.G., 1995. Interaction of Fe-oxyhydroxide colloidal particles with montmorillonite. *Clay Miner.* 30, 195–200. <https://doi.org/10.1180/claymin.1995.030.3.03>
- Gao, J., Mikutta, R., Jansen, B., Guggenberger, G., Vogel, C., Kalbitz, K., 2020. The multilayer model of soil mineral–organic interfaces—a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 183, 27–41. <https://doi.org/10.1002/jpln.201900530>
- Goldberg, S., 1989. Interaction of aluminum and iron oxides and clay minerals and their effect on soil physical properties: A review. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* <https://doi.org/10.1080/00103629009368144>
- Green-Pedersen, H., Pind, N., 2000. Preparation, characterization, and sorption properties for Ni(II) of iron oxyhydroxide-montmorillonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 168, 133–145. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00448-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00448-9)
- Guénet, H., Davranche, M., Vantelon, D., Gigault, J., Prévost, S., Taché, O., Jaksch, S., Pédrot, M., Dorcet, V., Boutier, A., Jestin, J., 2017. Characterization of iron–organic matter nano-aggregate networks through a combination of SAXS/SANS and XAS analyses: impact on As binding. *Environ. Sci. Nano* 4, 938–954. <https://doi.org/10.1039/C6EN00589F>
- Hofmann, A., Vantelon, D., Montargès-Pelletier, E., Villain, F., Gardoll, O., Razafitianamaharavo, A., Ghanbaja, J., 2013. Interaction of Fe(III) and Al(III) during hydroxylation by forced hydrolysis: The nature of Al-Fe oxyhydroxy co-precipitates. *J. Colloid Interface Sci.* 407, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.020>
- Hong, Z., Chen, W., Rong, X., Cai, P., Tan, W., Huang, Q., 2015. Effects of humic acid on adhesion of *Bacillus subtilis* to phyllosilicates and goethite. *Chem. Geol.* 416, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.017>
- Jellander, R., Marčelja, S., Quirk, J.P., 1988. Attractive double-layer interactions between calcium clay particles. *J. Colloid Interface Sci.* 126, 194–211. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90113-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90113-0)
- Ji, Y.Q., Black, L., Weidler, P.G., Janek, M., 2004. Preparation of nanostructured materials by heterocoagulation-interaction of montmorillonite with synthetic hematite particles. *Langmuir* 20, 9796–9806. <https://doi.org/10.1021/la0495579>
- Jiang, C.L., Séquaris, J.M., Vereecken, H., Klumpp, E., 2012. Effects of inorganic and organic anions on the stability of illite and quartz soil colloids in Na-, Ca- and mixed Na-Ca systems. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 415, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.10.007>
- Kleber, M., Sollins, P., Sutton, R., 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: Self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry* 85, 9–24. <https://doi.org/10.1007/s10533-007-9103-5>

- Kloster, N., Avena, M., 2015. Interaction of humic acids with soil minerals: Adsorption and surface aggregation induced by Ca²⁺. *Environ. Chem.* 12, 731–738. <https://doi.org/10.1071/EN14157>
- Krause, L., Klumpp, E., Nofz, I., Missong, A., Amelung, W., Siebers, N., 2020. Colloidal iron and organic carbon control soil aggregate formation and stability in arable Luvisols. *Geoderma* 374, 114421. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114421>
- Labille, J., 2003. Déstabilisation d'une suspension colloïdale de montmorillonite par coagulation-floculation, en présence de polysaccharides. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Labille, J., Thomas, F., Milas, M., Vanhaverbeke, C., 2005. Flocculation of colloidal clay by bacterial polysaccharides: Effect of macromolecule charge and structure. *J. Colloid Interface Sci.* 284, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.001>
- Lai, H., Fang, H., Huang, L., He, G., Reible, D., 2018. A review on sediment bioflocculation: Dynamics, influencing factors and modeling. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.101>
- Laird, D., 2001. Nature of Clay–Humic Complexes in an Agricultural Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1419. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.6551419x>
- Lartiges, B., El Samrani, A.G., Montargès-Pelletier, E., Bihannic, I., Briois, V., Michot, L., 2019. Aggregating ability of ferric chloride in the presence of phosphate ligand. *Water Res.* 164, 114960. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2019.114960>
- Le Meur, M., 2016. Matières en suspension de la Moselle (Lorraine , France) : caractérisation minérale et organique et réactivité vis-à-vis des contaminants métalliques. Université de Lorraine.
- Le Meur, M., Mansuy-Huault, L., Lorgeoux, C., Bauer, A., Gley, R., Vantelon, D., Montargès-Pelletier, E., 2017. Spatial and temporal variations of Particulate Organic Matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation. *Org. Geochem.* 110, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.04.003>
- Le Meur, M., Montargès-Pelletier, E., Bauer, A., Gley, R., Migot, S., Barres, O., Delus, C., Villiéras, F., 2016. Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France): evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes. *J. Soils Sediments* 16, 1625–1642. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1335-8>
- Lin, Z., Li, P., Hou, D., Kuang, Y., Wang, G., 2017. Aggregation mechanism of particles: Effect of Ca²⁺ and polyacrylamide on coagulation and flocculation of coal slimewater containing illite. *Minerals* 7. <https://doi.org/10.3390/min7020030>
- Madejová, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 31, 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
- Martin, J.R.S., Bihannic, I., Santos, C., Farinha, J.P.S., Demé, B., Leermakers, F.A.M., Pinheiro, J.P., Rotureau, E., Duval, J.F.L., 2015. Structure of Multiresponsive Brush-Decorated Nanoparticles: A Combined Electrokinetic, DLS, and SANS Study. *Langmuir* 31, 4779–4790. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00530>
- Mavrocordatos, D., Perret, D., Leppard, G., 2007. Strategies and Advances in the Characterisation of colloids by electron microscopy, in: Wilkinson, K., Lead, J. (Eds.), *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterization*.

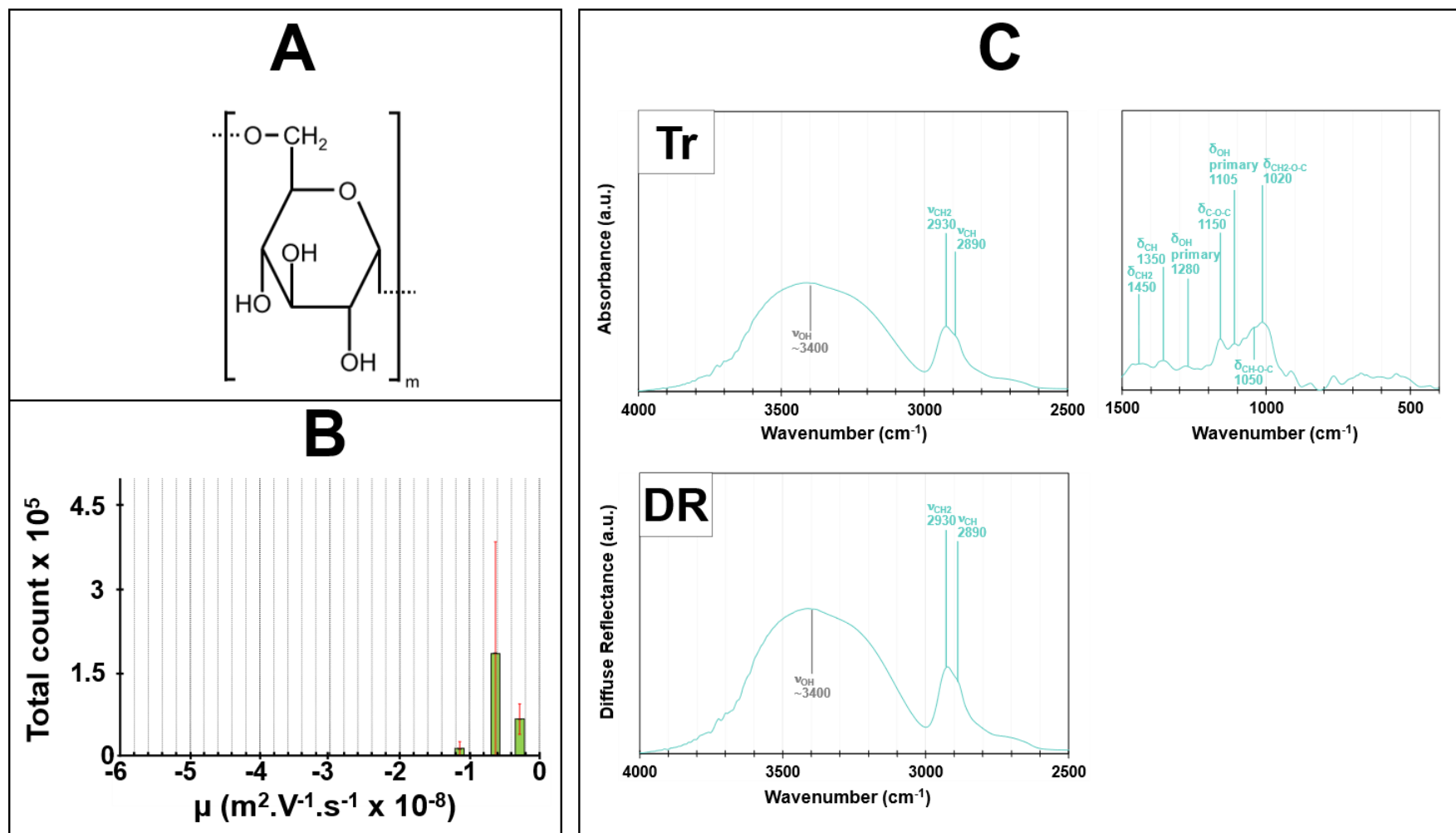
John Wiley & Sons, Ltd, Wiley, New York, pp. 345–397.

- Mikutta, C., Kretzschmar, R., 2008. Synthetic coprecipitates of exopolysaccharides and ferrihydrite. Part II: Siderophore-promoted dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1111–1127. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.035>
- Milosevic, M., Berets, S.L., 2002. A review of FT-IR diffuse reflection sampling considerations. *Appl. Spectrosc. Rev.* 37, 347–364. <https://doi.org/10.1081/ASR-120016081>
- Moon, E.M., Peacock, C.L., 2012. Adsorption of Cu(II) to ferrihydrite and ferrihydrite-bacteria composites: Importance of the carboxyl group for Cu mobility in natural environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.012>
- Mpofu, P., Addai-Mensah, J., Ralston, J., 2004. Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions: Effect of polymer structure type. *Miner. Eng.* 17, 411–423. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.010>
- Nachtegaal, M., Sparks, D.L., 2004. Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 276, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.031>
- Ravel, B., Newville, M., 2005. ATHENA and ARTEMIS: Interactive graphical data analysis using IFEFFIT. *Phys. Scr. T* 115, 1007–1010. <https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.115a01007>
- Reinhardt, A., Wilkinson, K., 2004. Contrasting Roles Of Natural Organic Matter On Colloidal Stabilization And Flocculation In Freshwaters, in: *Flocculation in Natural and Engineered Environmental Systems*. pp. 143–170. <https://doi.org/10.1201/9780203485330.ch7>
- Rey-Castro, C., Mongin, S., Huidobro, C., David, C., Salvador, J., Garcés, J.L., Galceran, J., Mas, F., Puy, J., 2009. Effective affinity distribution for the binding of metal ions to a generic fulvic acid in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7184–7191. <https://doi.org/10.1021/es803006p>
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 1991. *Iron oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization*. Wiley-VCH, Weinheim. <https://doi.org/10.1002/9783527613229>
- Sipos, P., Kis, V.K., Balázs, R., Tóth, A., Kovács, I., Németh, T., 2018. Contribution of individual pure or mixed-phase mineral particles to metal sorption in soils. *Geoderma* 324, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.03.008>
- Sipos, P., Németh, T., Kis, V.K., Mohai, I., 2008. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere* 73, 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.046>
- Sondi, I., Bišćan, J., Pravdić, V., 1996. Electrokinetics of pure clay minerals revisited. *J. Colloid Interface Sci.* 178, 514–522. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0146>
- Sowers, T.D., Adhikari, D., Wang, J., Yang, Y., Sparks, D.L., 2018a. Spatial Associations and Chemical Composition of Organic Carbon Sequestered in Fe, Ca, and Organic Carbon Ternary Systems. *Environ. Sci. Technol.* 52, 6936–6944. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01158>
- Sowers, T.D., Stuckey, J.W., Sparks, D.L., 2018b. The synergistic effect of calcium on organic carbon sequestration to ferrihydrite. *Geochem. Trans.* 19, 22–26. <https://doi.org/10.1186/s12932-018-0049-4>

- Tertre, E., Beaucaire, C., Coreau, N., Juery, A., 2009. Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion-exchange model. *Appl. Geochemistry* 24, 1852–1861. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.06.006>
- Thomas, F., Michot, L.J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., Delon, J.F., 1999. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites, in: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. pp. 351–358. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00291-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00291-5)
- Totsche, K.U., Amelung, W., Gerzabek, M.H., Guggenberger, G., Klumpp, E., Knief, C., Lehndorff, E., Mikutta, R., Peth, S., Prechtel, A., Ray, N., Kögel-Knabner, I., 2018. Microaggregates in soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* <https://doi.org/10.1002/jpln.201600451>
- Town, R.M., Duval, J.F.L., Buffle, J., Van Leeuwen, H.P., 2012. Chemodynamics of metal complexation by natural soft colloids: Cu(II) binding by humic acid. *J. Phys. Chem. A* 116, 6489–6496. <https://doi.org/10.1021/jp212226j>
- Vindedahl, A.M., Strehlau, J.H., Arnold, W.A., Penn, R.L., 2016. Organic matter and iron oxide nanoparticles: Aggregation, interactions, and reactivity. *Environ. Sci. Nano* 3, 494–505. <https://doi.org/10.1039/c5en00215j>
- Walling, D.E., 2013. The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems. *J. Soils Sediments* 13, 1658–1675. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0767-2>
- Warren, L.A., Zimmermann, A.P., 1994. Suspended particulate grain size dynamics and their implications for trace metal sorption in the Don River. *Aquat. Sci.* 56, 348–362. <https://doi.org/10.1007/BF00877181>
- Webb, S.W., Stanley, D.A., Scheiner, B.J., 1986. Infrared Examination of Ion-Exchanged Montmorillonite Treated With Polyethylene Oxide. Rep. Investig. - United States, Bur. Mines 9036, 1–16.
- Wilkinson, K.J., Lead, J.R., 2007. Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation, *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*. <https://doi.org/10.1002/9780470024539>
- Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Tao, Q., Fan, M., Liu, Z., Zhu, J., He, H., Chen, T., 2008. A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *J. Colloid Interface Sci.* 324, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.076>

Supplementary Material 1: Dextran polymer, presentation and properties.

Figure SM-1: (A). Schema of Dextran unit. (B) Electrophoretic mobility μ ($m^2 V^{-1} s^{-1} \times 10^{-8}$) (green histogram) of Dextran, Dextran concentration $10 mg L^{-1}$, $CaCl_2$ concentration $5.10^{-4} M$. (C) Fourier-transform infrared spectra of Dextran, transmission mode (Tr) and diffuse reflectance mode (DR) spectra. Spectra have been corrected by the baseline of the device. An adjustment of the signal intensity has been made for their better visualization and qualitative interpretation.



Supplementary Material 2: schematic presentation of the synthesis path of binary and ternary aggregates

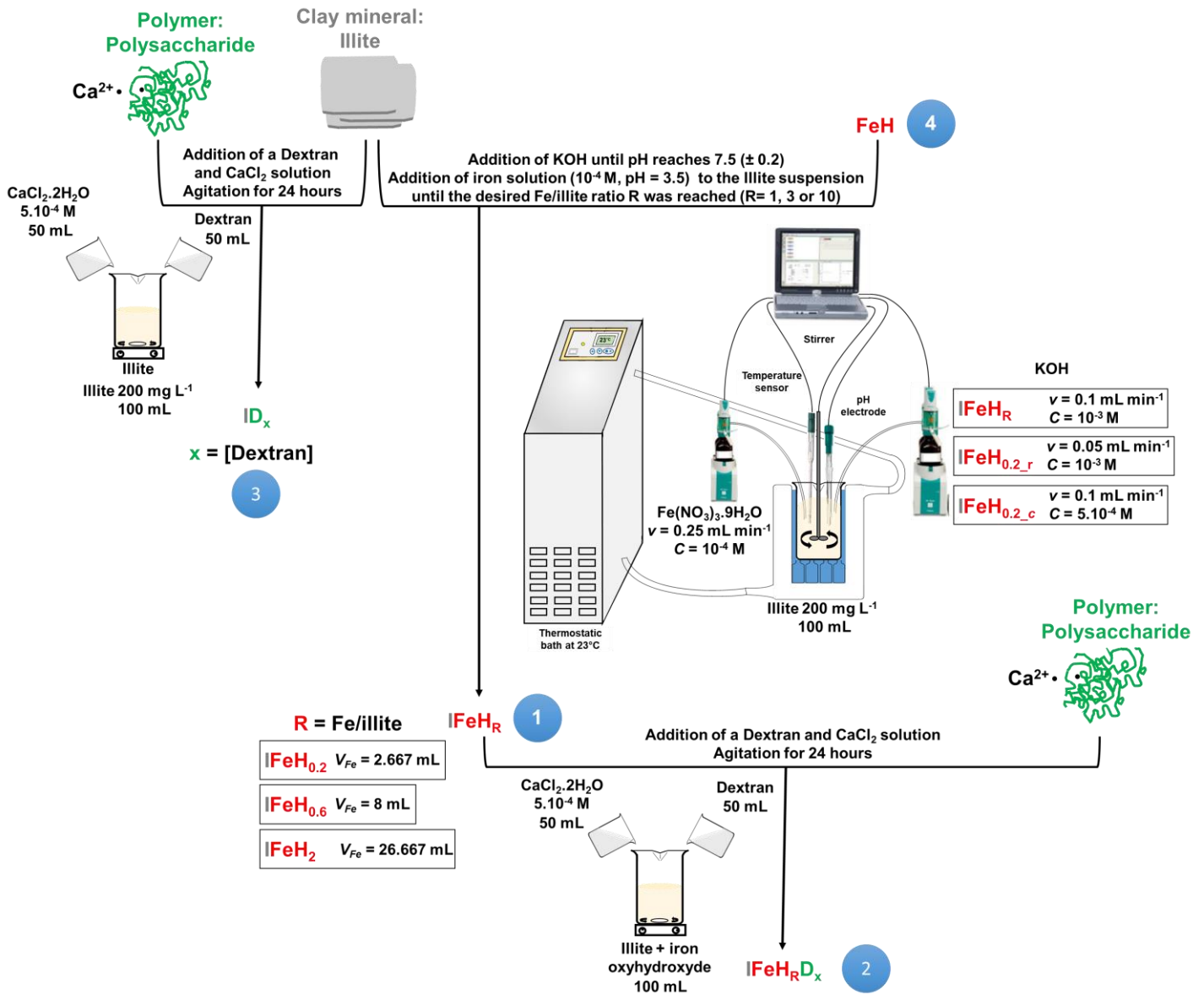


Figure SM-2: schematic presentation of synthesis protocols

1-Synthesis of Illite-Fe oxyhydroxide clay-composites IFeH_R ; iron/illite ratio R, where R = 0.2, 0.6 or 2. The main step of the synthesis of illite-iron oxyhydroxide aggregates is the alkaline hydrolysis of iron salt (iron nitrate) in the presence of illite particles and the resulting products are hereafter differentiated according to initial iron/illite ratio, denoted as R. This ratio was calculated as a function of the CEC value of illite and the amount of iron added to the clay suspension:

$$R = \frac{C_{\text{I Fe}} V_{\text{Fe ad}}}{C_{\text{I}} V_{\text{I}} \text{CEC}} \quad (1)$$

where $C_{\text{I Fe}}$ is the concentration of iron nitrate solution (10^{-4} M) and $V_{\text{Fe ad}}$ the added volume (2.7, 8 and 27 mL for $R = 0.2, 0.6, 2$ respectively). C_{I} (200 mg L^{-1}) and V_{I} (100 mL) were the Illite suspension concentration and volume, respectively. CEC (cation exchange capacity) was measured and estimated to 20 meq per 100g of illite.

Experimental conditions were selected to favour the precipitation of iron oxyhydroxide onto the clay mineral surfaces rather than in solution. The $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution and KOH solution were simultaneously added to the Illite suspension using a Metrohm TITRANDO 809 station. Such a procedure allows reproducible synthesis conditions. Initial clay suspension displays a pH close to 6. Iron solution (10^{-4} M, $\text{pH} = 3.5$) was added to the Illite suspension at a rate of 0.25 mL/min until the desired Fe/illite ratio R was reached ($R = 0.2, 0.6$ or 2). Simultaneously, KOH was added at a rate of $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ until pH reaches $7.5 (\pm 0.2)$. Iron nitrate concentration was fixed to $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, KOH solution was also diluted to slow down hydrolysis kinetics, and the concentration was set to $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Such pH and iron concentration conditions were expected to enhance the adsorption of either ferric cations or partially hydrolysed iron species on the cationic exchange sites of illite particles. Titration curves were performed several times (twice for $\text{IFeH}_{0.2}$ and IFeH_2 , nine times for $\text{IFeH}_{0.6}$), and display a good reproducibility. Additional experiments were performed at lower KOH concentration ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) or with lower KOH addition rate (0.05 mL min^{-1}) to check the influence of hydrolysis conditions (two supplementary titration curves are presented as supplementary material appendix C). Subsequently, the resulting suspensions were washed to remove salts in excess by dialysis (Spectra/Por® Membrane MWCO 1 kD) until the suspension conductivity was close to that of ultrapure water ($<10 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$). All rinsed precipitates were freeze-dried and stored at 20°C prior to analyses.

2-Preparation of aggregates Illite-Iron oxyhydroxide-Dextran referred to as IFeH_RD_x .

The IFeH_RD_x aggregates were prepared by addition of 50 mL of Dextran solution ($x = 10$ or 100 mg L^{-1}) and 50 mL of $5 \cdot 10^{-4} \text{ M CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution in IFeH_R suspension. The mixture was stirred for 24 hours and repeatedly dialysed (Spectra/Por® Membrane MWCO 1 kD) until the suspension conductivity was close to that of ultrapure water ($<10 \mu\text{S cm}^{-1}$). Such a preparation procedure was selected in order to obtain aggregates displaying the three constituents, i.e., illite, iron oxyhydroxides and organic polymer. Indeed, other procedures were tested, and we could observe that when adding Dextran and Calcium solutions to

illite suspension prior performing iron hydrolysis, the final products do not present organic polymer in their composition.

3-Preparation of illite-Dextran aggregates (ID_x). A supplementary series of binary samples were prepared to better evidence the influence of iron oxyhydroxides on the interactions between polymer and clay particles. Binary aggregates composed of illite and Dextran polymer were prepared by adding simultaneously 50 mL of Dextran solution ($x = 10$ or 100 mg L^{-1} , i.e. 1.67 and $16.67 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively) and 50 mL of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution to the Illite suspension (200 mg L^{-1}). The mixture was stirred for 24 hours and repeatedly dialysed (Spectra/Por® Membrane MWCO 1 kD) until the suspension conductivity was close to that of ultrapure water ($<10 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$).

4-FeH was prepared as IFeH_2 but without illite particles in the solution. This sample was then compared to IFeH_R samples through XAS spectroscopy.

The choice of the different concentrations was based on observations from natural aquatic media. Ca concentrations in continental river waters go from few mg L^{-1} to several 200 mg L^{-1} . $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ of CaCl_2 corresponds to 20 mg L^{-1} for Ca ions. The concentration of illite suspension was set to 100 mg L^{-1} or 200 mg L^{-1} . These concentrations can be compared with solid content in river waters that is few mg L^{-1} in low flow regime and can reach 200 or 300 mg L^{-1} during high flow regime. Dextran concentration and iron (hydr)oxide content were varied and sometimes pushed to high values that were not particularly environmentally relevant, but were used to demonstrate the interactions between the different components.

Supplementary Material 3: Preparation of illite-iron (hydr)oxide clay composites, titration curves.

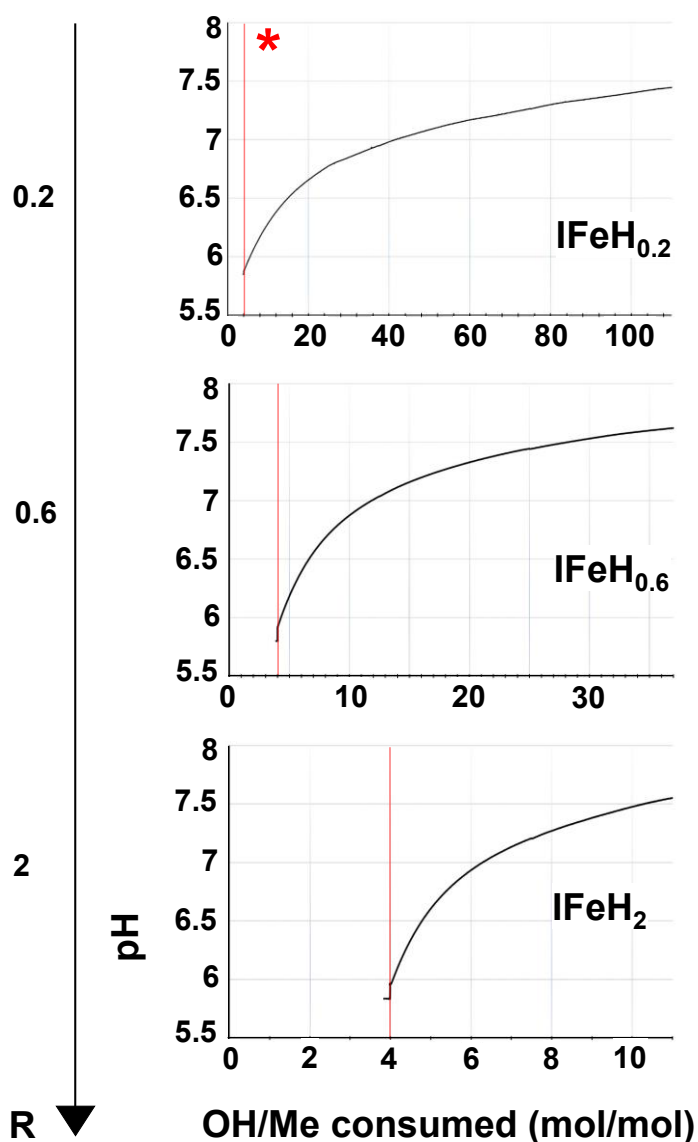


Figure SM-3: pH titration curves for three different initial Fe/illite ratios $R = 0.2, 0.6$ or 2 . Illite suspension: 200 mg L^{-1} , volume 100 mL . Initial pH value of illite suspension close to 5.7 ± 0.2 . Iron concentration in solution, $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 10^{-4} \text{ M}$, the volume of iron solution was set to $2.7, 8$ and 27 mL for the three respective iron/illite ratios. The addition rate of iron nitrate was set to 0.25 mL min^{-1} and the KOH concentration was $[\text{KOH}] = 10^{-3} \text{ M}$, addition rate of KOH: 0.1 mL min^{-1} .

The formation of binary aggregates IFeH_R ($R = 0.2, 0.6$ or 2) was monitored via recording the evolution of the pH upon addition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and KOH solutions, hereafter denoted as pH titration curves. The first part of the titration curve (before the red line) corresponds to the step of Fe addition. The volume of iron solution to be added is from 2.7 to 27 mL . The higher was R , the higher was the volume of Fe solution to be

added, and the longer was the time required for complete addition of Fe. In the first step of the hydrolysis, OH and Fe solution were added simultaneously. During this first step, the pH of the illite suspension slightly increased (from 5.86 to 5.88 for $\text{IFeH}_{0.2}$, from 5.8 to 5.92 for $\text{IFeH}_{0.6}$ and from 5.84 to 6.05 for IFeH_2). This increase in pH suggested that the amount of OH ligands in solution was always sufficient for the hydrolysis of iron cations to occur. As soon as the fixed volume of iron solution was added, there was a clear excess of OH in solution and the pH increased rapidly to c.a. 7.5 for all examined R conditions.

Supplementary Material 4: XANES spectra from IFeH_R samples

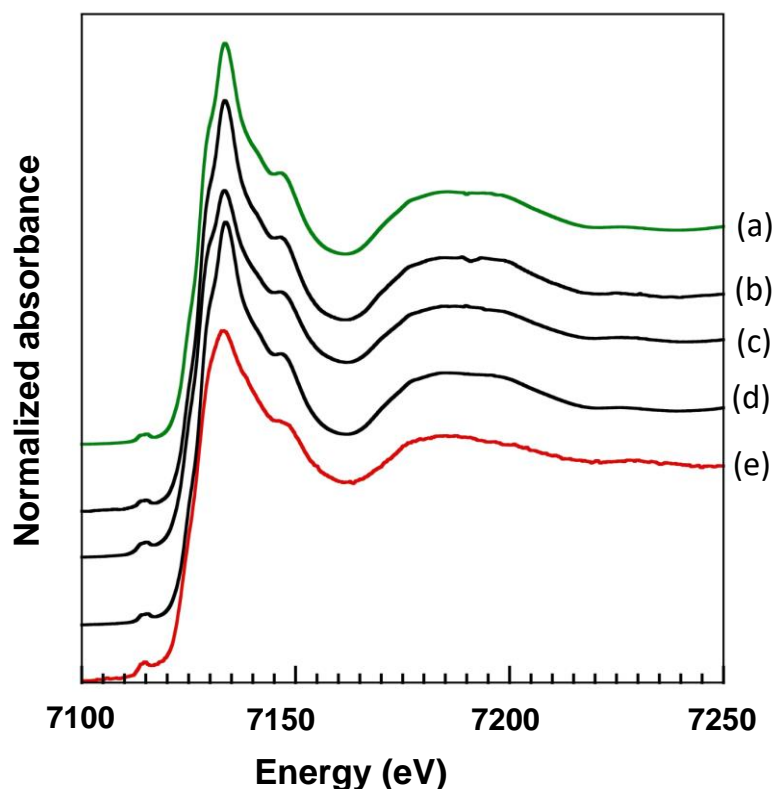


Figure SM-4: XANES spectra at Fe-K edge and from illite (a), IFeH_{0.2} (b), IFeH_{0.6} (c) IFeH₂ (d) and FeH (e). The latter sample was synthesized in the same conditions as the others but without illite particles.

The main absorption peak is relatively sharp for all illite bearing samples (curves a to d), while the FeH spectrum (curve e) displays a rather broad shape. The XANES curves of IFeHR samples are dominated by the signal of iron primarily inserted in the structure of illite (octahedral sheet). The contribution of adsorbed iron (hydr)oxide was not evidenced from these curves and no information about adsorbed iron species could be deduced.

Supplementary Material 5: TEM and HRTEM data on illite-iron oxyhydroxides composites.

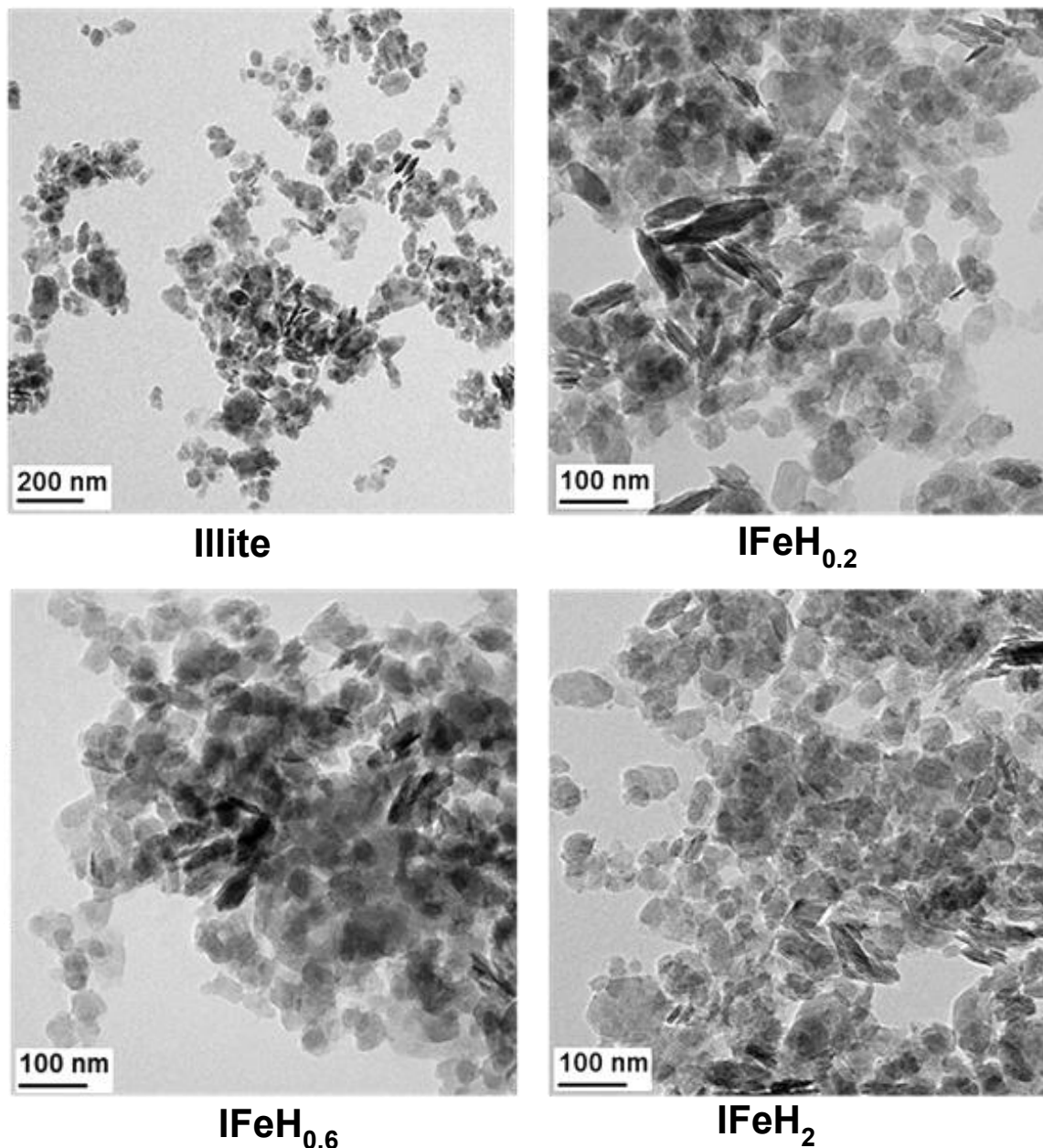


Figure SM-5: TEM micrographs obtained at low magnification for IFeH_{0.2}, IFeH_{0.6} and IFeH₂ (30k for Illite, 60k for IFeH_{0.2}, IFeH_{0.6} and for IFeH₂) of Illite.

The TEM micrographs presented above were obtained on the ARM microscope at low magnifications (30 k for illite and 60 k for other samples IFeH_{0.2}, IFeH_{0.6} and IFeH₂). These large fields of view demonstrate the absence of individual micrometric iron (hydr)oxide phases.

EDXS data were collected for two samples on HRTEM microscope using a nanoprobe of few nanometers (2-4 nm). The atomic percentages obtained for the different elements

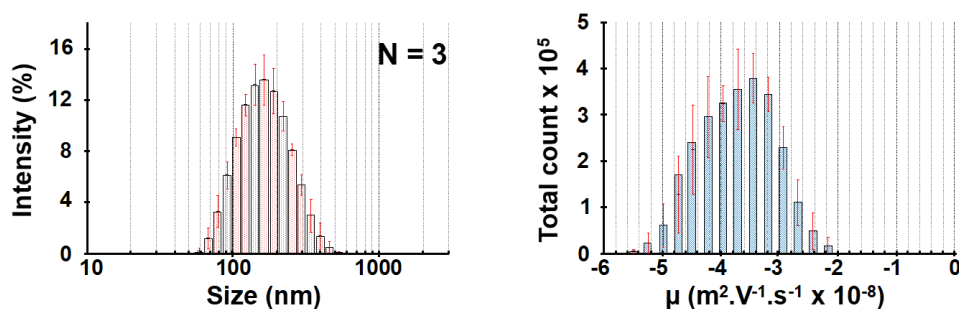
suggest that illite particles contributed to each EDXS spectrum. Furthermore, none of the collected spectra could evidence a large increase of iron atomic percentage. Iron/Silicium atomic ratios were calculated, and those ratios vary slightly within the 0.02-0.21 range. The lower ratios are assigned to bare illite particles.

R		0.2								
Element (%)	O	60.2	59.8	57.3	57.1	57.8	61.6	63.8	60.7	58.3
	Mg	0.3	0.3	0.3	0.6	0.5	0.7	0.4	0.2	0.6
	Al	1.9	2.4	4.2	8.4	7.0	4.3	4.3	0.6	3.3
	Si	32.0	33.2	32.7	27.3	29.3	29.5	29.5	36.3	31.5
	K	0.9	0.5	0.5	0.7	0.4	0.5	0.5	0.8	0.8
	Fe	4.6	3.7	5.0	5.6	4.6	2.5	0.7	0.8	5.2
Fe/Si		0.14	0.11	0.15	0.21	0.16	0.08	0.02	0.02	0.17
R		0.6								
Element (%)	O	58.2	57.9	60.5	56.2	59.4	60.4	58.4	61.3	57.6
	Mg	1.9	2.3	3.1	2.6	1.2	2.3	2.8	3.1	0.8
	Al	8.6	7.8	9.0	6.7	11.8	10.6	4.8	7.7	5.6
	Si	25.2	25.7	22.7	24.9	22.7	23.3	28.4	23.4	26.0
	K	0.4	0.3	0.2	0.6	0.3	0.3	0.5	0.3	0.4
	Fe	2.9	1.9	2.4	2.5	1.6	1.5	3.9	2.2	2.6
Fe/Si		0.12	0.08	0.11	0.10	0.07	0.06	0.14	0.10	0.10

Table SM-5: Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDXS)-based elemental analysis expressed in percentage (O: Oxygen, Mg: Magnesium, Al: Aluminium, Si: Silicon, K: Potassium, Fe: iron) and ratio Fe/Si of IFeH_{0.2} and IFeH_{0.6} (eight analyses each).

Supplementary material 6: Influence of calcium on illite particle aggregation.

Illite (R = 0)



Illite + Ca²⁺ 5 x 10⁻⁴M

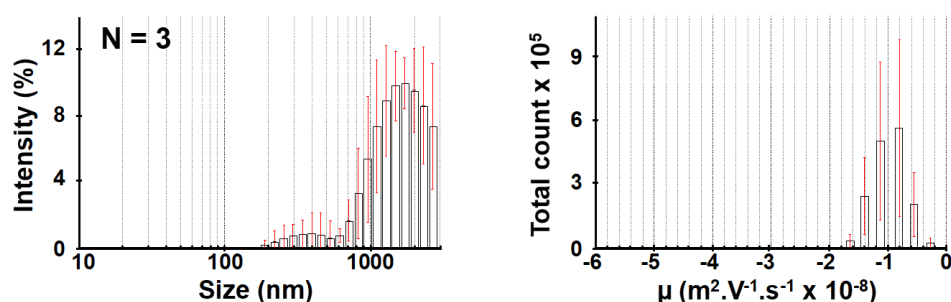


Figure SM-6: Illite-Ca aggregates. Size distribution (nm) (red curve) and electrophoretic mobility μ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$) (blue curve) of illite particles with and without calcium in solution (N : number of replicates). Concentration of illite suspension: 200 mg L^{-1} , initial volume of illite suspension 50mL . Initial concentration of $\text{CaCl}_2 = 5.10^{-4}\text{M}$.

CaCl_2 addition caused a clear and well-marked increase in particle size distribution (Figure SM-6). The size distribution was shifted towards higher values, with a broad band centred in $1718 \mu\text{m}$. Moreover, there was a weak contribution of smaller particles, with a broad band centred at 250 nm . The electrophoretic mobility of illite particles after CaCl_2 addition was further shifted towards lesser negative values, with a central value at $-1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. The presence of Ca^{2+} in solution screened the repulsive interactions between negatively charged illite particles. Such an electrostatic screening was already reported in numerous publications (Jellander et al., 1988; Jiang et al., 2012; Kloster and Avena, 2015 and references therein).

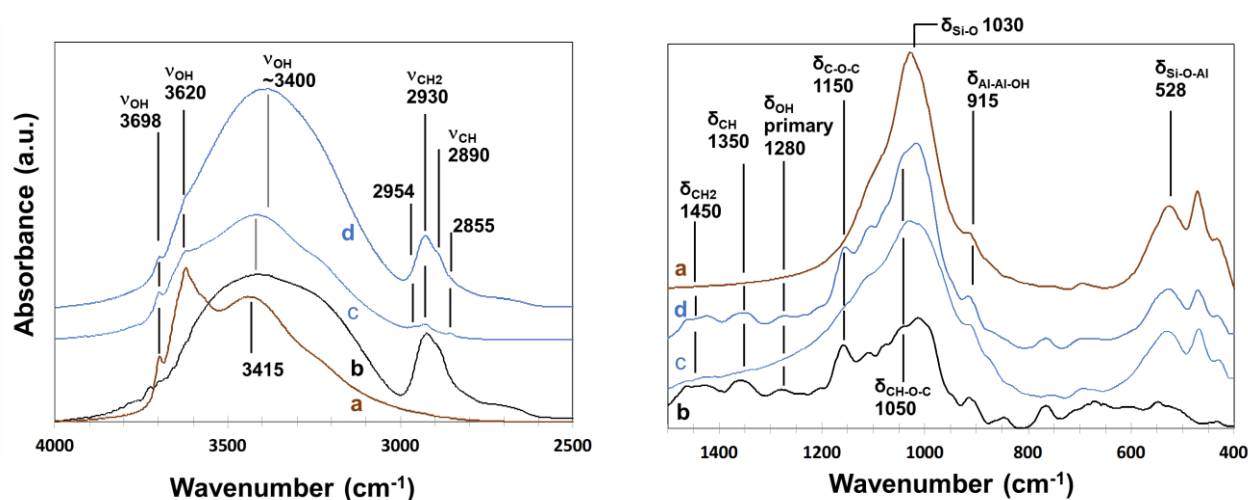
Supplementary material 7: FTIR spectra of binary and ternary aggregates.

Figure SM-7A: Transmission FTIR spectra of ID_x aggregates, low wavenumber range. illite (a), dextran (b), illite-dextran aggregates ID₁₀ (c) and ID₁₀₀ (d). Spectra have been corrected by the baseline of the device. An adjustment of the signal intensity has been made for their better visualization and qualitative interpretation.

In transmission mode (Figure SM-7A), the vibration bands of illite ($\delta_{\text{Si-O}}$ 1030 cm^{-1} , $\delta_{\text{OH-Al-Al}}$ 915 cm^{-1} , $\delta_{\text{OH-Al-Fe}}$ 886 cm^{-1} , $\delta_{\text{Si-O}}$ 698 cm^{-1} , $\delta_{\text{OH-Al-Si}}$ 528 cm^{-1}) were visible for each of the samples tested and so were the bands corresponding to Dextran (ν_{CH_2} 2930 and δ_{CH_2} 1450 cm^{-1} , ν_{CH} 2890 and δ_{CH} 1350 cm^{-1} , δ_{OH} 1280 and 1105 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-O-C}}$ 1150 cm^{-1} , $\delta_{\text{CH}_2\text{-O-C}}$ 1050 cm^{-1} , $\delta_{\text{CH-O-C}}$ 1020 cm^{-1}). The intensity of the bands assigned to Dextran was low for ID₁₀ sample and Dextran signature in the 1500-1000 cm^{-1} wavenumber range was hardly detected. With increasing Dextran concentration (ID₁₀₀), Dextran vibration bands increase in intensity, in line with expectation. Transmission FTIR spectra thus clearly show a strong increase in Dextran content of the formed aggregates from ID₁₀ to ID₁₀₀ samples. To quantify the Illite/Dextran ratio, we calculated the ratios of intensity bands respectively centred at 3698 and 2930 cm^{-1} . This ratio decreases from 3.05 to 0.71 for ID₁₀ and ID₁₀₀. The stretching vibration bands of alkyl groups (ν_{CH_2} and ν_{CH} , 3000-2800 cm^{-1}) for pure Dextran are clearly modified for ID₁₀ sample. Indeed, for ID₁₀, the contributions of these stretching vibrations are clearly separated whereas pure Dextran displays a broad band centred at 2930 cm^{-1} and a shoulder at 2890 cm^{-1} . Such modifications of Dextran signal likely originate from its interactions with illite surface (through Ca^{2+} bridges). However, for ID₁₀₀ the aforementioned splitting of the ν_{CH} and ν_{CH_2} bands is no longer observed, and the Dextran signal is basically similar to that of pure Dextran. This observation was further confirmed upon inspection of the spectra in the low wavenumber range. We concluded

that at such high Dextran concentrations, most the polymer chains do not interact with the illite surfaces and that bulk Dextran phase arises in the aggregate.

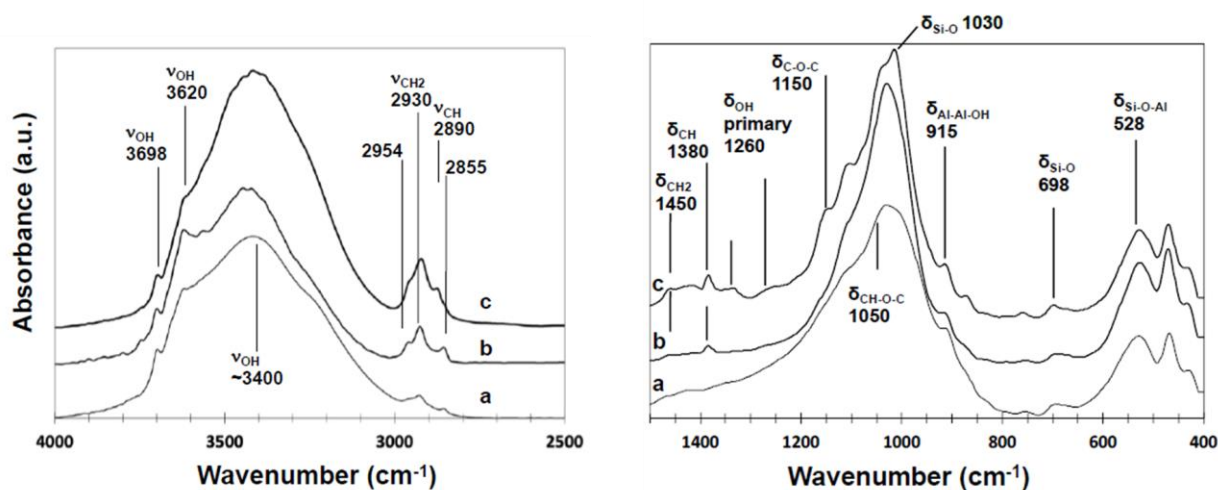


Figure SM-7B: Transmission FTIR spectra of ternary illite-Fe (hydr)oxide-dextran aggregates $IFeH_{0.6}D_{10}$ (b), $IFeH_2D_{10}$ (c) and ID_{10} (a). Spectra have been corrected by the baseline of the device but are not normalized. An adjustment (translation) of the signals was performed for a better visualization and qualitative interpretation.

Figure SM7-B presents the transmission FTIR spectra collected for ID_{10} and $IFeH_R D_{10}$ samples (Figure 9A, top graphs), all prepared with a Dextran concentration set at 10 mg L^{-1} . Those spectra reveal the vibration bands of Illite (ν_{OH} 3698 and 3620 cm^{-1} , δ_{Si-O} 1030 cm^{-1} , δ_{O-H-Al} 915 cm^{-1} , $\delta_{OH-Al-Fe}$ 886 cm^{-1} , δ_{Si-O} 698 cm^{-1} , $\delta_{Si-O-Al}$ 528 cm^{-1}) and Dextran in the stretching domain (ν_{CH_2} 2930 cm^{-1} and ν_{CH} 2890 cm^{-1}). In the spectral domain corresponding to molecular bending (from 1500 to 1000 cm^{-1}), the presence of Dextran is hardly detected for $IFeH_{0.6}D_{10}$, with a single peak at 1373 cm^{-1} that could be assigned to δ_{CH} . With increasing iron content ($IFeH_2D_{10}$, Figure 9A curve c), the vibration bands of Illite (ν_{OH} 3620 cm^{-1} and δ_{Si-O} 1030 cm^{-1}) become less visible while vibration bands of Dextran are more intense. Moreover, the sample $IFeH_2D_{10}$ exhibits a higher amount of water than in $IFeH_{0.6}D_{10}$, as judged by the broad and intense stretching band of OH centred at 3400 cm^{-1} . This higher amount of water Dextran in the sample relates to the higher content of Dextran. For the three samples analysed, the stretching vibration bands of alkyl groups (3000 - 2800 cm^{-1} range) appear in the form of separated bands, centred at 2954 , 2930 and 2890 cm^{-1} . However, the splitting of these signatures is as pronounced as that identified for $IFeH_{0.6}D_{10}$. To quantify the influence of nanoFeH on Dextran adsorption, intensities ratios were calculated. The intensity ratio I_{3698}/I_{2930} compares the contribution of both illite, and Dextran signal and this ratio decreases from ID_{10} to $IFeH_{0.6}D_{10}$ and $IFeH_2D_{10}$, with the respective values 3.05, 1.49 and 0.77.

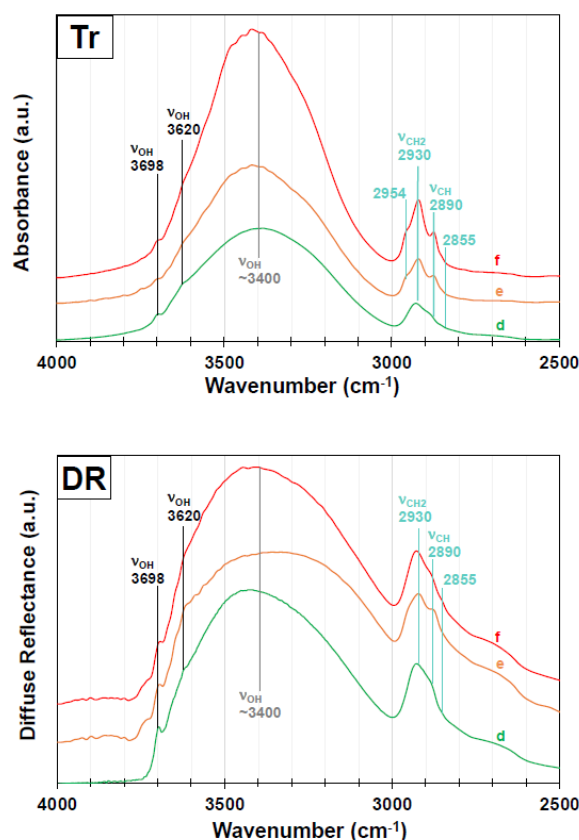


Figure SM-7C: Fourier-Transform Infrared spectra of ternary illite-Fe (hydr)oxide-dextran aggregates $IFeH_RD_{100}$ –Transmission (top graph) and Diffuse Reflectance (bottom graph) spectra of ID_{100} (d), $IFeH_{0.6}D_{100}$ (e), $IFeH_2D_{100}$ (f). Spectra have been corrected by the baseline of the device but are not normalized. An adjustment (translation) of the signals was performed for a better visualization and qualitative interpretation.

Figure SM-7C presents FTIR spectra for the samples prepared with a higher concentration of Dextran (100 mg/L). In transmission mode (top graph), the vibrations of illite OH groups were hardly detected and the intensity ratio I_{3698}/I_{2930} reflecting the respective contributions of illite and Dextran signals basically decreased if compared to that for the previous series of aggregates prepared with 10 mg/L Dextran: this ratio was further slightly decreasing from ID_{100} to $IFeH_{0.6}D_{100}$ and $IFeH_2D_{100}$, with the respective values 0.71, 0.57 and 0.5.

In addition, in transmission mode the vibration bands of Dextran in the stretching region were split for $IFeH_{0.6}D_{100}$ and $IFeH_2D_{100}$. This splitting demonstrates that OH groups of the polymer are constrained through interactions with illite surface and/or nanoFeH entities. This splitting was not observed for ID_{100} and disappeared in Diffuse Reflectance mode for all $IFeH_RD_{100}$ samples. Moreover, the Diffuse Reflectance spectra evidenced the fading away of illite signal, replaced by Dextran and associated water (bottom graph). At

sufficiently high polymer concentrations (100 mg L^{-1}), iron particles appear to have no influence on the adsorption and on the organization of Dextran within the aggregates, suggesting that the nano-Fe adsorption sites for Dextran are saturated. The above diffuse reflectance observations evidenced that the contribution of illite entities to FTIR signal was significantly screened due to enhanced adsorbed amount of Dextran. These observations also indicated that the higher the Dextran content was, the lower became the fraction of Dextran chains interacting with the mineral surfaces.

Conclusion générale & perspectives

1. CONCLUSIONS

Ce travail de thèse a eu pour objectif de synthétiser et de caractériser des systèmes modèles représentatifs des particules naturelles, et plus spécifiquement des matières en suspension transportées par les cours d'eau.

Ces systèmes ont été construits à partir de l'addition d'un polysaccharide neutre (Dextran), à une suspension de particules d'illite préalablement recouvertes de nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer.

La synthèse de ces systèmes ternaires s'est effectuée en plusieurs étapes (Figure 1), non seulement pour comprendre la formation et la modification des propriétés physiques des différents constituants mais également afin de mettre en évidence la formation des nanoparticules de fer et l'adsorption du polysaccharide sur la surface minérale argileuse :

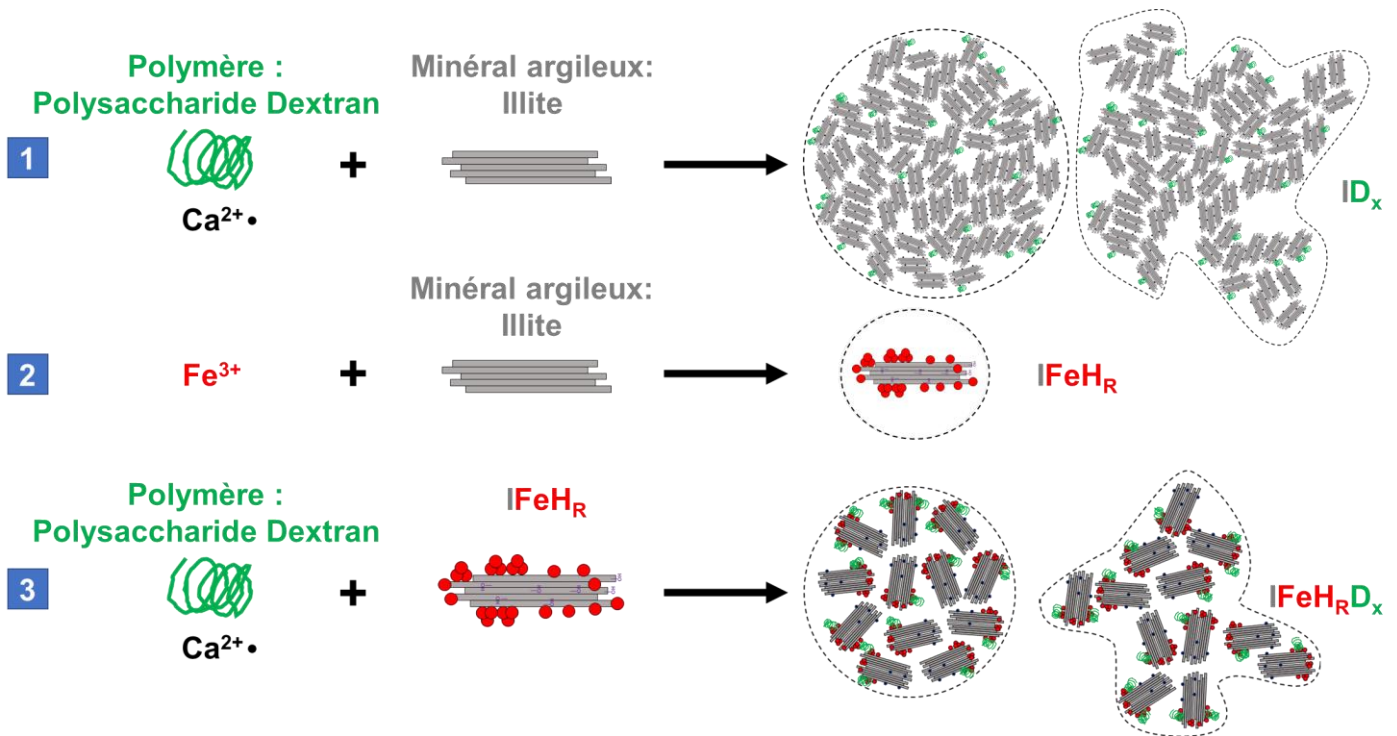


Figure 1 : Schéma simplifié général des différentes synthèses effectuées :

1- Addition du Dextran et du Ca^{2+} sur l'illite pour former les suspensions mixtes illite-Dextran ID_x . Formation d'agrégats de grande taille (sphérique ou amorphe) liés à la présence du Ca^{2+} et contenant du Dextran essentiellement à la surface.

2- Hydrolyse alcaline du fer en présence d'illite pour former les systèmes illite-(hydr)oxydes de fer IFeH_R . Formation de nano-(hydr)oxydes de fer sur les surfaces basales et latérales des plaquettes d'illite.

3- Addition du Dextran et du Ca^{2+} sur les systèmes illite-(hydr)oxyde de fer IFeH_R pour former les suspensions mixtes Illite-FeH-Dextran IFeH_RD_x . Formation d'agrégats (sphérique ou amorphe) de tailles variables avec le Dextran fortement lié aux nano-(hydr)oxydes de fer.

1.1 Argile-polymère ID_x

La première étape a consisté à la formation d'un agrégat binaire ID_x en additionnant un polysaccharide neutre (Dextran) ainsi que du Ca²⁺ à de l'illite. Plusieurs paramètres de synthèse ont été étudiés lors de cette étape tels que le temps d'agitation, la concentration en CaCl₂, le poids moléculaire et la concentration en Dextran. Des analyses complémentaires ont été réalisées pour étudier l'influence de la charge du polysaccharide en utilisant un polysaccharide à fonction carboxylique, l'alginate (forme sodique).

La comparaison des mesures de taille et de mobilité électrophorétique entre les suspensions de particules d'illite en présence du Dextran et/ou du CaCl₂ ont mis en évidence que la floculation est provoquée essentiellement par les ions Ca²⁺ en solution. À partir des spectres FTIR, il peut être également supposé que les molécules de Dextran soient fixées préférentiellement à la surface externe des floes de Ca-illite par des ponts Ca²⁺. En effet le changement d'état de l'échantillon (de la solution au solide) ne permet pas d'être catégorique sur les observations et d'autres analyses en solution devront être faites (exemple : Microscopie à force atomique ou analyse par tomographie). Cette présence dans les agrégats ID_x est faible dans le cas d'une concentration initiale en Dextran inférieure ou égale à 10 mg/L et augmente de manière logarithmique avec une diminution du rapport de concentration initiale en illite et de concentration initiale en Dextran, confirmant le faible apport du polysaccharide neutre dans la floculation.

L'utilisation d'un polysaccharide chargé négativement limite la floculation des particules d'illite liée à la « consommation » des Ca²⁺ en solution par l'alginate mais également à la répulsion électrostatique entre la charge permanente des plaquettes d'illite et la charge négative de l'alginate.

Ces différentes synthèses confirment que le Ca écrante la charge permanente des particules d'illite et provoque principalement la floculation des particules d'illite sous la forme de grands floes de Ca-illite avec le polysaccharide essentiellement en surface.

1.2 Hydrolyse du fer en présence de minéraux argileux

La deuxième étape concernait la préparation de systèmes binaires obtenus par hydrolyse alcaline du fer en présence de particules d'illite. Des premiers essais avaient été effectués pendant la thèse de Mathieu Le Meur (Le Meur, 2016), montrant d'ores et déjà la formation de nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer (voir image MET Figure 2).

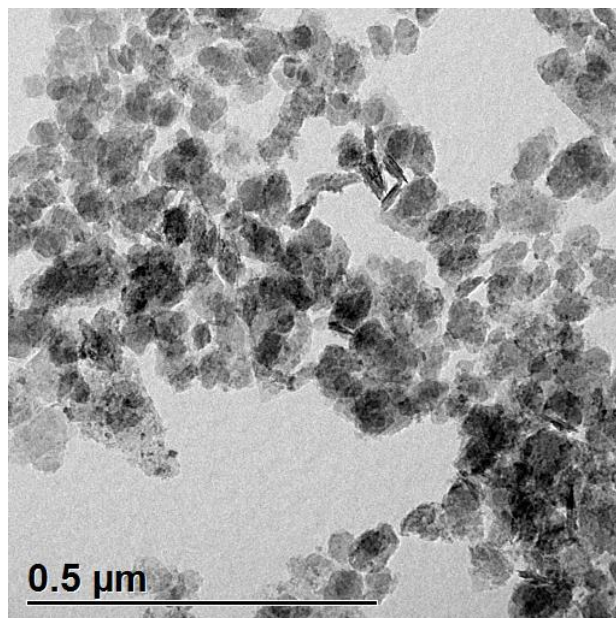


Figure 2: Image MET d'un échantillon résultant de la titration d'une solution de fer en présence d'une suspension d'illite. Formation de nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer à la surface des plaquettes d'illite (Le Meur, 2016).

Pour suivre notre objectif de préparer des systèmes modèles reproductibles, et par conséquent maîtriser au mieux l'hydrolyse et la précipitation de nano-(hydr)oxydes de fer sur une surface minérale, nous avons testé quelques-unes des conditions de synthèse en les faisant varier (valeur du ratio Fe/illite, concentration en KOH, vitesse d'addition du KOH). Nous avons ajouté simultanément des concentrations relativement faibles de fer (10^{-4}M) et de KOH (10^{-3}M) à une vitesse constante (0,1 et 0,25 mL/min pour la solution de KOH et de fer respectivement) dans la suspension d'illite (200 mg/L).

Les mesures de taille et de mobilité électrophorétique ainsi que les images de microscopie électronique (MET et STEM) ont permis d'émettre et valider des hypothèses sur l'interaction entre les (hydr)oxydes et les particules d'illite. Les résultats obtenus en variant les conditions de synthèse ont prouvé l'influence des particules d'illite sur la nucléation de la ferrihydrite. En effet, les images STEM ainsi que les mesures de taille et de mobilité électrophorétique, ont démontré la formation de nano-(hydr)oxydes de fer à la surface des plaquettes d'illite. La concentration en Fe^{3+} en solution utilisée pour nos expériences n'était pas suffisamment élevée pour écranter les charges négatives des plaquettes d'illite (Beene et al., 1991; Lin et al., 2017).

Dans le cas d' $\text{IFeH}_{0.2}$ on suppose que des oligomères de fer, formés en solution, se sont adsorbés sur la surface de l'argile. On suppose qu'il y a eu ensuite la nucléation de ces oligomères pour former finalement les nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer sur les surfaces basales de l'argile.

Dans le cas d' $\text{IFeH}_{0.6}$ ou IFeH_2 la présence de nanoFeH sur les surfaces latérales est mise en évidence par les bords mal définis des particules d'illite (images TEM). Nous avons supposé que ces nanoFeH latéraux se sont formés en solution et ont été finalement adsorbés sur les bords de l'illite. Pour confirmer cette hypothèse, il pourra être fait un suivi de ces faces latérales en fonction de la quantité de fer ajouté (avec également des quantités plus importantes) par volumétrie d'adsorption continue de gaz haute résolution et/ou par microscopie électronique.

1.3 Formation des systèmes ternaires d'illite-FeH-Dextran IFeH_RD_x

La troisième et dernière étape a été de former les agrégats ternaires IFeH_RD_x en ajoutant la solution de Dextran et de CaCl_2 à une suspension de IFeH_R . Deux rapports Fe/illite ($R = 0,6$ et 2) et deux concentrations en Dextran ($x = 10$ et 100 mg/L) ont été étudiés afin de mettre en évidence l'influence des nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer sur l'adsorption et l'organisation spatiale du Dextran dans les agrégats formés.

Il a été démontré grâce aux spectres FTIR que les interactions entre les minéraux argileux, omniprésents dans les sols et les sédiments, et un polysaccharide neutre se sont avérées être favorisées avec l'augmentation du rapport R Fe/illite. La présence de ces nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer a également diminué l'adsorption du Ca^{2+} et limité la croissance des floccs comme le révèlent les données de taille et de mobilité électrophorétique. La distribution hétérogène de ces nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer ont permis la formation de plaquettes d'illite avec un revêtement Fe plus dense pouvant adsorber de plus grandes quantités de Dextran, limitant les interactions avec les autres plaquettes d'argile et donc formant des agrégats supplémentaires plus petits avec une teneur en dextran encore plus élevée, dans le cas d'une concentration initiale en Dextran élevée ($x = 100$ mg/L).

Ainsi, cette thèse apporte des informations supplémentaires sur les interactions entre des composantes minérales (illite, (hydr)oxydes de fer) et une composante organique (Dextran) mais également pour la réalisation d'un agrégat modèle. Par la suite, il pourra être discuter la stabilité de la composante organique dans ces agrégats pour mieux comprendre la préservation de la MO dans les sols et établir un modèle comme le propose Gao et al (2020). La réactivité de ces assemblages devra être étudiée tel que leurs interactions et leur capacité à transporter des micropolluants pour pouvoir modéliser les sédiments pollués formés par ces matières en suspension.

2.PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse exploratoires sur la stratégie d'assemblage de phases minérales et organiques ont ouvert de nombreuses perspectives de recherche :

2.1 Argile-polymère

Dans le cas des systèmes binaires organo-minéraux, d'autres poids moléculaires de Dextran, d'autres polysaccharides (charge ou forme différentes) ou d'autres constituants organiques plus complexes (ex : les acides humiques ou fulviques), pourront être utilisés et reproduire de manière plus réaliste la structure complexe des agrégats naturels. L'ajout de plusieurs constituants organiques dans le mélange pourra être utilisé pour étudier leur compétitivité au sein des floccs mais également obtenir un meilleur modèle des systèmes naturels existants.

2.2 Hydrolyse du fer en présence de minéraux argileux

Dans le cas des systèmes binaires Fe-illite, il faudrait étudier l'influence de la charge (localisation, densité), de la taille des particules, et notamment le rapport surfaces basales/surfaces latérales des particules d'illite sur la formation des nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer. Il serait intéressant d'augmenter le rapport Fe/illite pour déterminer s'il se forme un recouvrement de la surface des particules d'illite par les nanoparticules d'(hydr)oxydes de fer et/ou la formation d'(hydr)oxyde de fer en tant que phases individuelles comme ça a été rapporté par Green-Pedersen et Pind (2000) avec une montmorillonite.

Des analyses complémentaires sur la texture pourraient dévoiler les sites préférentiels d'adsorption des nanoFeH, notamment par volumétrie d'adsorption de gaz haute résolution, suivre l'évolution des sites des surfaces latérales en fonction de la quantité de fer ajoutée. De plus, afin de mettre en évidence l'influence de la forme des minéraux argileux sur la formation des nanoparticules d'oxyhydroxydes de fer, il faudra effectuer des expériences systématiques avec des minéraux de charge croissante, ou de taille croissante. On pourrait imaginer réaliser les mêmes expériences avec des particules de kaolinite, qui ne comportent pas de charge permanente.

2.3 Autres Systèmes modèles

Pour créer un modèle représentatif des sédiments contaminés des rivières sidérurgiques en Lorraine, la synthèse d'un agrégat en présence de sulfure de zinc faiblement agglomérés sur les particules de Fe-illite devra être synthétisée en jouant sur soit la

concentration des réactifs soit sur la présence de matière organique (polysaccharide, thiol). En effet, les travaux de H.Kanbar et al (2017) sur les sédiments de l'Orne ont mis en évidence que l'élément-trace métallique le plus concentré dans ces sédiments, le zinc, est principalement sous forme de sulfures (Figure 3).

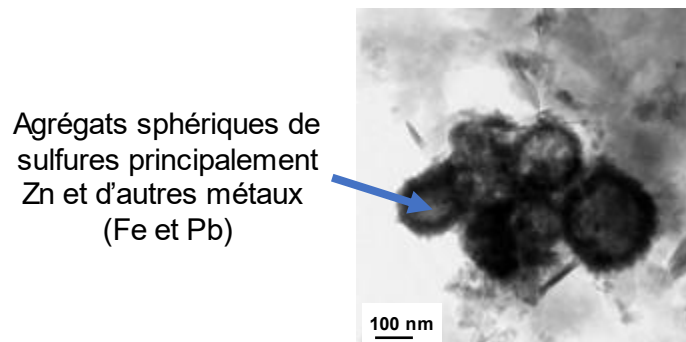


Figure 3 : Micro-image MET de Sulfures de Zn mis en évidence dans les sédiments de l'Orne (Kanbar, 2017)

La Figure 4 présente une image STEM HAADF d'un échantillon préparé à partir d' $\text{IFeH}_{0.2}$ et d'un mélange ZnS/méthionine. Le ZnS a été préalablement synthétisé en présence de méthionine (composé thiol) pour limiter la croissance et l'agrégation des nanoparticules de ZnS.

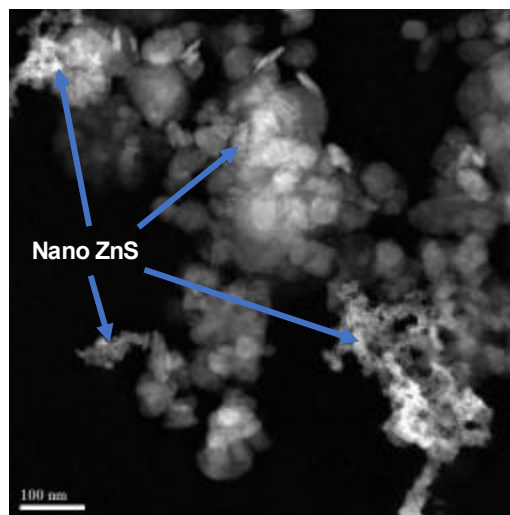


Figure 4 : Image STEM HAADF de nano-sulfures de Zn mis en évidence sur les plaquettes de Fe-illite.

Cette donnée préliminaire semble indiquer que les nano-sulfures de Zn se concentrent et s'adsorbent sur les plaquettes d'illite.

3. BIBLIOGRAPHIE

- Beene G. M., Bryant R. and Williams D. J. A. (1991) Electrochemical properties of illites. *J. Colloid Interface Sci.* **147**, 358–369.
- Gao J., Mikutta R., Jansen B., Guggenberger G., Vogel C. and Kalbitz K. (2020) The multilayer model of soil mineral–organic interfaces—a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **183**, 27–41.
- Green-Pedersen H. and Pind N. (2000) Preparation, characterization, and sorption properties for Ni(II) of iron oxyhydroxide-montmorillonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **168**, 133–145.
- Kanbar H. J. (2017) By What the Orne River tells about the former steelmaking activities : chemical and mineralogical investigations on sediments Sur les traces de l'ancienne activité sidérurgique en Lorraine : chimie et minéralogie des sédiments de l'Orne. , 278.
- Lin Z., Li P., Hou D., Kuang Y. and Wang G. (2017) Aggregation mechanism of particles: Effect of Ca²⁺ and polyacrylamide on coagulation and flocculation of coal slimewater containing illite. *Minerals* **7**.
- Le Meur M. (2016) Matières en suspension de la Moselle (Lorraine, France) : caractérisation minérale et organique et réactivité vis à vis des contaminants métalliques. Université de Lorraine. Available at: <http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>.