

ACADÉMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc  
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques



ROLE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE D'UN COURS D'EAU

VIS-A-VIS DE LA POLLUTION RADIOACTIVE.

par

Jean FAURE

Soutenue le 1974 devant la Commission d'Examen

JURY :	M. B. BRUN	Président
	M. P. VIALLET	} Assesseurs
	M. J. AVIAS	
	M. P. LOSSAINT	

## AVANT PROPOS

---

*Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur le Professeur VIALLET qui m'a mis en contact avec le Commissariat à l'Energie Atomique et aidé de ses conseils avisés durant toute la durée de cette thèse.*

*Je remercie également Messieurs les Professeurs BRUN et AVIAS, ainsi que Monsieur LOSSAINT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui ont bien voulu examiner et juger ce travail.*

*Cette étude ayant été rendue possible grâce à l'aide matérielle du C.E.A., je n'oublierai pas Messieurs GRAUBY et PICAT du Département de Protection du Centre d'Etudes Nucléaires de CADARACHE, qui m'ont apporté leur soutien pendant la durée de mes travaux.*

*Je terminerai en remerciant toutes les personnes, qu'elles soient de la Faculté des Sciences de MONTPELLIER, du Centre Universitaire de PERPIGNAN, ou du Centre d'Etudes Nucléaires de CADARACHE, qui m'ont aidé jusqu'au terme de cette thèse.*

LISTE DES PROFESSEURS DE L'UNIVERSITE DES  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

PRESIDENT : J. ROUZAUD

Vice-Présidents : B. CHARLES - G. SAUMADE

Doyens honoraires de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc :

P. MATHIAS      B. CHARLES      A. CASADEVALL

Professeurs honoraires de l'Université des Sciences et Techniques du  
Languedoc :

R. JACQUES	G. DENIZOT	M. MOUSSERON
M. CASTERAS	J. GRANIER	P. CHATELAIN
E. CARRIERE	Ch. BOUHET	A.M. VERNOUX
E. TURRIERE	J. MOTTE	
C. CAUQUIL	J. SALVINIEN	

Secrétaire Général : E. SIAU

Professeurs titulaires :

M.	J.P. ROIG	Physique
Melle	O. TUZET	Zoologie
M.	G. COUCHET	Mécanique supérieure
M.	J. AVIAS	Géologie
M.	P. VIELES	Chimie
M.	R. MAURY (I.P.A.)	Droit
M.	E. KAHANE	Chimie biologique
M.	J.J. MOREAU	Mécanique rationnelle
M.	B. CHARLES	Mathématiques pures
M.	R. JOUTY	Physique
M.	R. LEGENDRE	Zoologie
M.	I. ASSENMACHER	Physiologie animale
M.	B. PISTOULET	Physique
M.	Ch. ROUMIEU	Analyse supérieure
M.	J. ROBIN	Physique
M.	A. POTIER	Chimie minérale
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique

M.	H. CHRISTOL (E.N.S.I.)	Chimie
Mme	G. VERNET	Biologie animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. EUZET	Zoologie
M.	C. DELOUPY	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique
M.	A. BONNET	Botanique
M.	G. LAMATY	Chimie
M.	R. MARTY	Psychophysiologie
Mme	S. ROBIN	Physique
M.	R. CORRIU (I.U.T.)	Chimie
Mme	N. PARIS	Physiologie végétale
M.	J. ZARZYCKI	Science des matériaux (Physique du Solide)
M.	S. GROMB	Chimie Physique
M.	F. SCHUE	Chimie organique
M.	M. MAURIN	Chimie minérale
M.	P. SABATIER	Mathématiques
M.	L. THALER	Paléontologie
M.	E. GROUBERT	Physique
M.	M. ROUZEYRE	Physique

Professeurs sans chaire :

M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie
M.	P. DEMANGEON	Géologie
Mme	H. GUASTALLA	Biologie physico-chimique
M.	R. LENEL	Biologie animale
M.	F. PROUST	Géologie
M.	A. BASSOMPIERRE	Physique
M.	N. ROBY	Mathématiques
M.	R. GAUFRES	Chimie
M.	J. PARIS	Zoologie
M.	G. BOUGNOT	Physique
M.	P. MOLINO	Mathématiques
M.	J. LEGRAND	Physiologie animale
M.	R. JONARD	Botanique

M.	R. CANO (I.U.T.) .....	Mesures physiques
M.	J.P. FILLARD (I.U.T. NIMES)..	Génie électrique
M.	J.M. MORETTI .....	Biochimie
M.	J.L. IMBACH .....	Chimie
M.	H. MATHIEU .....	E.E.A. Electronique
M.	C. DURANTE .....	Automatique
M.	L. GIRAL .....	Chimie organique
M.	M. AMANIEU (Sciences et .....	Hydrologie et mariculture Techniques )
M.	M. DENIZOT .....	Biologie végétale
M.	B. BRUN .....	Chimie physique
M.	J.D. BAYLE .....	Physiologie animale
M.	G. LECOY (I.U.T.) ,.....	Génie électrique

**Professeurs associés :**

M.	E. AKUTOWICZ .....	Mathématiques
M.	A. MICALI .....	Mathématiques
M.	C. VAGO .....	Biologie animale
M.	L. DAUZIER .....	Physiologie animale
M.	F. WINTERNITZ .....	Chimie organique
M.	R. SENOUILLET .....	Economie et gestion
M.	C. MAURIN .....	Biologie animale
Mme	M. VAN CAMPO .....	Biologie végétale
M.	P. GALZY .....	Biochimie
M.	E. VERDIER .....	Chimie générale
M.	E. SERVAT .....	Géologie

**Maîtres de conférences :**

M.	G. LOUPIAS .....	Mathématiques
M.	Ch. CASTAING .....	Mathématiques
M.	R. HAKIM .....	Mathématiques
Mme	M. HAKIM .....	Mathématiques
M.	F. HALLE .....	Biologie végétale
M.	G. MASCHERPA .....	Chimie
M.	F. LAPSCHER .....	Mathématiques
M.	J. GARCIA (I.U.T.).....	Génie mécanique
M.	L. LASSABATERE (I.U.T.) .....	Mesures physiques
M.	C. GOUT .....	Physique

M.	J.P. TRILLES (I.U.T.)	.....	Biologie appliquée
M.	G. BORDURE (I.U.T.)	.....	Génie électrique
M.	Y. PIETRASANTA (E.N.S.I.)	.....	Chimie appliquée
M.	J. CROUZET (Sciences et Techniques )	.....	Biochimie appliquée
M.	A. COMMEYRAS	.....	Chimie organique
M.	J.L. ROBERT (I.U.T. NIMES)	...	Génie électrique
M.	P. LOUIS	.....	Géophysique appliquée
Melle	M. LEVY (I.U.T.)	.....	Chimie
M.	J. LAGARRIGUE (I.U.T.)	.....	Biologie appliquée
M.	Cl. DROGUE (Sciences et Techniques )	.....	Hydrogéologie
M.	P. GENESTE (E.N.S.I.)	.....	Chimie physique appliquée
M.	J. CHEFTEL (Sciences et Techniques )	.....	Biochimie appliquée à l'alimentation
M.	M. AVEROUS (I.U.T. NIMES)	.....	Génie électrique
M.	B. LEMAIRE (Sciences et Techniques )	.....	Mathématiques appliquées Informatique
M.	M. VALADIER	.....	Mathématiques
M.	O. MAISONNEUVE (I.U.T.)	.....	Informatique
M.	P. DELORD	.....	Physique
M.	M. GODRON	.....	Ecologie végétale

Maîtres de conférence associés :

M.	P. JOUANNA (I.U.T.)	.....	Génie civil
M.	Y. CORMARY	.....	Géologie

Chargés d'enseignement :

M.	M. LEFRANC	.....	Mathématiques
M.	Y. ESCOUFFIER (I.U.T.)	.....	Informatique
M.	B. FILLIATRE	.....	Informatique
M.	Y. CESARI (I.U.T.)	.....	Informatique
M.	P. BESANÇON	.....	Physiologie de la nutri- tion appliquée à l'alim- mentation
M.	R. BEN AIM	.....	Génie chimique et traitement des eaux

Chargé des fonctions de maître de conférence :

M.	G. SAUMADE (I.U.T.)
----	---------------------

Chargés de cours :

M. J. GUIN (I.P.A.)	M. Cl. PEROCHON (I.U.T.)	M. M. MOUTON (I.U.T.)
---------------------	--------------------------	-----------------------

## SOMMAIRE

### INTRODUCTION

### 1<sup>ère</sup> PARTIE : ETUDE DES SEDIMENTS

#### I - Etudes préliminaires

##### I.1/ Méthodes d'extraction

I.1/1 Etude bibliographique

I.1/2 Comparaison de deux méthodes d'extraction choisies

##### I.2/ Méthodes de purification

I.2/1 Etude bibliographique

I.2/2 Etude de laboratoire

##### I.3/ Méthodes de fractionnement

I.3/1 Etude bibliographique

I.3/2 Comparaison de deux méthodes choisies

I.4/ Résultats et discussion des résultats des extractions et des fractionnements

##### I.5/ Méthodes d'identification

I.5/1 Etude bibliographique

I.5/2 Etude de laboratoire

##### I.6/ Conclusions

II - Choix d'une méthode d'extraction définitive et fractionnement

II.1/ Choix d'une méthode plus douce et comparaison avec les autres méthodes

##### II.2/ Fractionnement

II.2/1 Méthodes et techniques utilisées

II.2/2 Résultats du fractionnement

II.3/ Comportement des éléments chimiques vis-à-vis de la matière organique

II.3/1 Résultats

II.3/2 Discussion des résultats

II.4/ Prédiction du comportement des éléments vis-à-vis de la matière organique

##### II.5/ Conclusions

## 2<sup>ème</sup> PARTIE : ETUDE DES EAUX

### I - Etudes préliminaires ; choix d'une méthode d'extraction

#### I.1/ Etude bibliographique

#### I.2/ Etude de laboratoire

#### I.2/1 Concentration par gels Sephadex

#### I.2/2 Concentration par extraction au chloroforme

#### I.2/3 Concentration par évaporation

### II - Fractionnement

#### II.1/ Fractionnement par chromatographie sur gel

#### II.2/ Fractionnement par ultrafiltration

#### II.3/ Conclusions

## 3<sup>ème</sup> PARTIE : RELATIONS EAUX-SEDIMENTS

### I - Extraction ( absorption des solutions obtenues )

### II - Purification ( relations matière minérale - matière organique )

### III - Fractionnement

#### III.1/ Distribution moléculaire

#### III.2/ Comparaison des courbes d'élution chromatographiques

### IV - Identification

#### IV.1/ Etude spectroscopique des principales fractions obtenues par chromatographie sur gel Sephadex G 10

#### IV.2/ Extraction des principales fractions par divers solvants et chromatographie sur couches minces des substances obtenues;étude spectroscopique

#### IV.3/ Polarité des substances organiques

#### IV.4/ Distribution entre acides humiques et acides fulviques

### V - Conclusions

#### CONCLUSIONS GENERALES

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

#### TABLEAUX

#### FIGURES

## INTRODUCTION

Les centrales nucléaires rejettent de façon limitée mais inévitable une certaine quantité de radioéléments dans les cours d'eau où elles évacuent leurs effluents.

Ceux-ci sont susceptibles d'évolution chimique et notamment de combinaisons avec les résidus de la matière organique en suspension dans l'eau. Par suite de la sédimentation de ces substances, il peut en résulter une pollution des sédiments formant le lit de la rivière ou du fleuve.

Sans préjuger de l'utilité - décontamination des eaux - ou des dangers - contamination des sédiments et éventuellement de la chaîne alimentaire - nous nous sommes efforcés d'apporter quelques éclaircissements dans le domaine des interactions entre les radioéléments et cette " matière organique " (1) dans le cas particulier du Rhône.

De très nombreux travaux ont déjà été effectués pour tenter le fractionnement en diverses classes de la matière organique contenue dans les sédiments et les eaux.

Notre propos est ici un peu différent : nous ne prétendons pas fractionner un ensemble aussi complexe en vue d'une analyse systématique. Nous désirons seulement savoir quelle classe - caractérisée par telle ou telle propriété physico-chimique - est susceptible de fixer au mieux les radioéléments utilisés.

(1) - Le terme " matière organique " désigne d'une façon générale l'ensemble des substances de nature organique pouvant se trouver dans un sol, un sédiment, une eau, ou d'une façon générale dans le milieu naturel. Bien que la phase organique ne constitue que 3 à 5 % ( en poids ) d'un sol, sa capacité d'échange, selon THOT (1964), peut représenter 20 à 30 % de celle du sol ; d'où l'importance de la matière organique dans les phénomènes d'échange

Vouloir nous étendre plus sur cette définition nous imposerait un développement assez vaste et hors du cadre de notre sujet. C'est pourquoi, nous conseillons au lecteur intéressé par une définition plus complète de ce terme un certain nombre de références : KONONOVA (1966) - MANSKAYA, DROZDOVA (1968) - BREGER (1963) - FLAIG (1971) - pour le milieu solide, et DUURSMA (1965) - HOOD (1970) - pour le milieu liquide .

En raison de la faiblesse des rejets naturels ,il a été nécessaire pour notre travail de procéder à une contamination artificielle des sédiments. Cette méthode présente aussi l'avantage de nous laisser ,dans une certaine mesure,le libre choix des radioéléments.Ce choix,dans la pratique,était déterminé par l'importance des rejets réels et le risque qu'ils présentent pour les populations. Cependant cette méthode présente quelques incertitudes quant à l'interprétation de cas réels de contamination.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué nous ne poursuivons pas le fractionnement de la matière organique pour lui même mais pour déterminer la ou les fractions actives vis-à-vis des radioéléments.Aussi la radioactivité sera-t-elle pour nous une façon de suivre les diverses étapes du fractionnement.Mais d'autres propriétés seront utilisées.

Lors de leur rejet,les radioéléments se trouvent tout d'abord en contact avec la matière organique en suspension dans l'eau.Mais la teneur en suspension est si faible habituellement qu'il est nécessaire d'opérer une concentration avant toute analyse.

Avant de tenter un fractionnement de la matière organique des sédiments il est nécessaire d'effectuer une extraction.Dans les deux cas nous devons faire une étude systématique de ces traitements préliminaires afin de connaître dans quelle mesure ces divers processus étaient susceptibles de détériorer le substrat à analyser.

Au cours de notre travail,nous avons essentiellement utilisé comme paramètre de fractionnement la masse moléculaire.Cette méthode nous a permis d'établir une comparaison entre la matière organique de l'eau et celle des sédiments.

Toutefois nous avons aussi essayé de voir quelle pouvait être l'influence de certains autres paramètres comme la polarité.

Il est d'usage de distinguer dans la matière organique des sols les fractions dénommées acides humiques et acides fulviques (2).Nous avons essayé ici de rechercher un critère physique net de distinction entre ces deux classes.

-----  
 (2) - Les acides humiques et les acides fulviques constituent les classes principales de la "matière organique" et sont souvent synonymes de cette dénomination.Sans nous étendre sur un aussi vaste sujet ,nous citerons quelques références relatives à la constitution de ces substances :  
 FLAIG (1970) - FELBECK (1965) - DE BORGER (1972) - SCHNITZER ,KHAN (1972).

1<sup>ère</sup> PARTIE

ETUDE DES SEDIMENTS

Avant tout le développement qui doit constituer cette importante partie nous tenons à faire quelques réserves relatives à ce que nous intitulos " Etude des sédiments ".

Cette étude des sédiments est menée sur le plan chimique et physico-chimique. C'est donc les phénomènes chimiques que l'on examinera. Aussi ne doit on pas s'étonner de ne point trouver une étude des sédiments portant sur la minéralogie, la granulométrie, le dosage du carbone total et des principaux éléments constitutifs des sédiments.

**I ETUDES PRELIMINAIRES**

## I.1/ METHODES D'EXTRACTION

### I.1/1 Etude bibliographique

Etant donné la nature complexe et polydispersée des substances organiques des sols et des sédiments (KONONOVA (1966), MANSKAYA , DROZDOVA (1968)); et leur mode d'interaction et de liaison avec les substances minérales, il existe un grand nombre de méthodes d'extraction différentes. Les méthodes choisies dépendent de la nature de l'échantillon initial ainsi que de l'étude ultérieure des substances extraites. Il existe deux grandes catégories de méthodes d'extraction: Les méthodes d'extraction par solvants et les méthodes d'extraction par agents alcalins. Les premières ne modifient pratiquement pas les substances extraites tandis que les secondes semblent les modifier notablement.

Cependant les méthodes utilisant les solvants n'extraient qu'une quantité de substances organiques relativement faible tandis que les méthodes alcalines permettent d'obtenir une quantité importante de substances.

Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la quantité de substances extraites et la modification éventuelle de ces substances.

C'est le but initial de notre étude.

Il serait ici bien long de citer chaque méthode d'extraction. Nous préférons renvoyer le lecteur intéressé à la bibliographie effectuée à cet usage par le Commonwealth Bureau of Soils (1966).

### I.1/2 Comparaison de deux méthodes d'extraction choisies

Nous avons comparé deux méthodes d'extraction choisies parmi les plus classiques : Ces deux méthodes offrent l'avantage d'extraire une quantité importante de substances organiques.

#### I.1/2.1. Méthode d'extraction par la soude décimale

Une certaine quantité de sédiments du Rhône est mise en agitation dans de l'eau du Rhône en présence des radioéléments choisis. Une décantation suivie d'une filtration permet de séparer la solution du sédiment, celui-ci fixe une certaine proportion de radioéléments.

Ce sédiment ainsi contaminé est mis en agitation successivement avec de l'acide chlorhydrique 0,1 N afin d'enlever les carbonates du sédiment, puis

après décantation et filtration , avec de la soude 0,1 N afin d'enlever par extraction la matière organique du sédiment.

Cette opération d'extraction par la soude doit être répétée autant de fois qu'elle apparaît nécessaire ( KONONOVA , 1966 ).Le schéma d'extraction figure au tableau I .

#### I.1/2.2 Méthode d'extraction par les résines échangeuses d'ions

Une même quantité de sédiments du Rhône,d'eau et de radioéléments sont soumis au même traitement initial que précédemment afin d'obtenir la contamination du sédiment.

Ce sédiment est ensuite mis en agitation d'abord avec une résine  $H^+$  ( RELITE CFS ) destinée à libérer les carbonates du sédiment,puis avec une résine  $Na^+$  ( RELITE CFS ) destinée à libérer par solubilisation la matière organique du sédiment.

L'extraction par la résine  $Na^+$  est répétée autant de fois que celle effectuée par la soude 0,1 N dans la méthode précédente; ceci afin d'obtenir une bonne comparaison des deux méthodes d'extraction utilisées.

Le schéma d'extraction figure au tableau II .

## I.2/ METHODES DE PURIFICATION

### I.2/1 Etude bibliographique

Il existe également un grand nombre de méthodes de purification des substances organiques extraites des sédiments et des sols.

Les plus employées sont les résines échangeuses d'ions, l'ultracentrifugation, la dialyse et l'électrodialyse, et la précipitation fractionnée. D'autres, bien que rarement utilisées, semblent présenter un certain intérêt comme la chromatographie sur gel.

#### I.2/1.1 Résines échangeuses d'ions

Selon cette méthode les substances minérales sont fixées sur les résines échangeuses d'ions sous forme  $H^+$  et  $OH^-$ , tandis que les substances organiques ne se fixent que partiellement (HORI, OKUDA (1961) - WILSON (1959)). Cependant une partie non négligeable des substances organiques est ainsi perdue.

#### I.2/1.2 Dialyse

Les substances organiques ont généralement des masses moléculaires plus élevées que les substances minérales dans le cas des sols et des sédiments. C'est pourquoi la dialyse est utilisée pour éliminer les substances minérales.

Cependant un certain nombre de substances organiques de faibles masses moléculaires se trouvent ainsi perdues (CARR, 1961). Ceci est confirmé par les travaux de DUBACH et al. (1964) et MARTIN al. (1963) qui montrent que la dialyse peut être utilisée comme procédé de fractionnement des substances chimiques et que au fur et à mesure que le temps de dialyse augmente, le nombre de petites molécules organiques diminue, permettant ainsi d'isoler sélectivement les macromolécules.

#### I.2/1.3 Electrodialyse

Bien que les auteurs ayant utilisé cette méthode (FLAIG, BEUTELSPACHER, 1968) et (DORNAAR, 1967) ne le précisent pas, il semble probable

que l'élimination des substances minérales entraîne également celle d'une partie de la matière organique.

#### I.2/1.4 Chromatographie sur gel

La chromatographie sur gel ( DETERMANN ,1969 - FISCHER ,1969 - REILAND 1971 ) peu utilisée pour la purification ( DE BORGER ,1967 - SATO,KUMADA , 1967 ),mais très employée pour le fractionnement des substances organiques ( FAURE et al. , 1973a ) permet la séparation selon les masses moléculaires.

Si l'on enregistre au cours de l'élution chromatographique un paramètre indiquant la présence des substances organiques et un paramètre fournissant celle des substances minérales,on remarque que les substances minérales se trouvent localisées dans certaines fractions bien définies où figurent également des substances organiques.De plus,si la quantité de substances organiques contenues dans ces fractions est faible ,l'élimination des substances minérales n'implique qu'une faible perte des substances organiques.

#### I.2/2 Etudes de laboratoire

##### I.2/2.1 Résines échangeuses d'ions

Nous avons examiné l'action sur une résine  $H^+$  ( RELITE CFS ) d'une solution organique extraite des sédiments du Rhône selon les méthodes décrites précédemment.Parmi les radioéléments utilisés,certains se fixent principalement sur les substances minérales ( FAURE ,1973 - et également ci-après ). Ainsi les radioéléments choisis permettent de déceler à la fois la matière organique et la matière minérale.

Les solutions d'extraction sont mises en contact avec des quantités déterminées de résine  $H^+$  .Afin d'effectuer une étude cinétique,des parties aliquotes des solutions sont mises en contact de quantités équivalentes de résine durant des temps bien déterminés.

Ainsi nous avons constaté que ,au bout d'un temps de contact voisin de 1000 secondes,presque tous les cations fixés aux substances minérales ( 95% environs ) sont fixés par la résine  $H^+$  , tandis que 45 à 70 % des cations liés aux substances organiques sont également fixés.

Des résultats analogues sont observés par déterminations spectroscopiques en absorption sur des résines  $OH^-$  où une quantité non négligeable de substances organiques se fixe et en partie de façon irréversible.

Nous avons donc éliminé cette méthode de purification.

### I.2/2.2 Chromatographie sur gel

Nous avons effectué cette méthode de purification simultanément à la méthode de fractionnement tout au cours de notre étude. En effet l'examen des courbes d'élution fournit à la fois les renseignements nécessaires à la purification et ceux nécessaires au fractionnement. Nous n'indiquerons ici que les résultats des purifications. Tous les détails relatifs aux méthodes chromatographiques seront fournis ultérieurement.

Nous précisons cependant que nous avons distingué dans les courbes d'élution plusieurs zones bien distinctes : celles représentées essentiellement par des substances organiques et celles représentées principalement par des substances minérales.

Dans le cas des solutions provenant des extractions par la soude  $10^{-1}$  N et par les résines échangeuses d'ions, nous remarquons que la zone II contient 95 % du césium (substances minérales principalement) alors qu'elle représente 26 % de l'absorption et 27 % des radioéléments indiquant les substances organiques (figure 4).

Ainsi l'élimination des fractions constituant la zone II permet de supprimer les substances minérales en entraînant la perte cependant de 26 % à 27 % des substances organiques. Dans le cas des solutions de l'extraction par la soude  $10^{-2}$  N (voir ci-après) et (figure 25), on constate que l'élimination de 95 % des substances minérales entraîne une perte de 10 % des substances organiques.

Enfin dans le cas des eaux du Rhône (figure 42), mentionnons que l'élimination des substances minérales entraîne la perte de 12,5 % environ des substances organiques. Dans les derniers cas cités, cette méthode nous a semblé relativement intéressante. C'est pourquoi nous avons limité nos méthodes de purification aux résultats obtenus par élution sur gels.

## I.3 METHODES DE FRACTIONNEMENT.

### I.3/1. Etude Bibliographique.

Les méthodes de fractionnement de la matière organique d'un soi ou d'un sédiment sont relativement nombreuses. Le choix d'une méthode dépend de l'intérêt que l'on porte aux substances fractionnées et les méthodes utilisées peuvent être classées selon les principaux critères responsables du fractionnement. Sans vouloir nous étendre sur ce sujet extrêmement vaste nous citerons les principales méthodes utilisées.

#### I.3/1.1. Séparation en fonction de la charge.

Les principales méthodes dont la charge est le critère prépondérant, mais non unique, du fractionnement sont la chromatographie par échange d'ions (TREMILLON(1965) SAMUELSON(1963), et l'électrophorèse, (Mc DONALD(1961) EDWARD(1961).

#### I.3/1.2. Séparation en fonction de la masse.

Les séparations en fonction de la masse nous ont semblé très intéressantes et nous avons particulièrement étudié ce problème (FAURE et al. 1973) c'est d'ailleurs ce critère que nous avons choisi comme mode de séparation (voir ultérieurement).

Cette méthode de séparation est mise à profit dans la dialyse, (CARR(1961) l'ultrafiltration (MICHAELS(1968), PRUDHOME(1957), l'ultracentrifugation (NICHOLS BAILEY (1960); la précipitation fractionnée (SIGGLIA(1968) et la chromatographie sur gel ou perméation sur gel.

#### I.3/1.3. Séparation en fonction de la masse et de la charge.

Dans ce cas la séparation dépend de deux critères prépondérants. Cependant l'importance de l'un par rapport à l'autre ne peut être déterminée avec certitude. Il y a donc souvent une certaine incertitude dans la nature des fractions obtenues.

Parmi ces méthodes, les principales sont l'électrophorèse sur gel (EDGEIL et al (1968), la chromatographie d'absorption (SNYDGER(1971), GILES, EASTON(1966),

l'electrodialyse, (RICKLES (1967), les charbons actifs, (THOMAS, MAYS (1961), ou tamis moléculaires et la spectrométrie de masse, (BUDZIKIEWICZ et al (1969).

#### I.3/1.4. Séparation en fonction de la polarisabilité et de solvatation.

Comme dans les cas précédents le fractionnement dépend de deux critères prépondérants. Il y a donc une incertitude quand au mode de fractionnement obtenu. Parmi ces méthodes les principales sont la chromatographie de partage (GIDDINGS, KELLER (1961) MACEK (1961), la précipitation fractionnée à différents pH et la précipitation fractionnée par solvants.

#### I.3/2 Etudes de laboratoire.

Un examen initial des substances organiques des sédiments du Rhône nous a permis de définir d'une façon non empirique une méthode de séparation des acides humiques et fulviques (FAURE et al. (1973) b), cependant cette méthode ne fournissant que deux classes distinctes de substances organiques nous a semblé moins intéressante que les méthodes de fractionnement par chromatographie sur gel et par ultrafiltration qui nous permettent d'obtenir la distribution moléculaire de toutes les substances organiques extraites.

##### I.3/2.1. Fractionnement de la matière organique.

Le fractionnement du mélange des solutions d'extraction par la soude 0,1 N et par les résines échangeuses d'ions doit fournir une plus juste idée de la répartition des poids moléculaires des substances organiques que celles que l'on obtiendrait par l'étude de chaque solution d'extraction séparée. Le mélange des solutions des extractions obtenues par la soude 0,1 N et par les résines échangeuses d'ions est concentré dans un rapport 10 par un évaporateur rotatif à la température moyenne de 40°C, puis ramené à pH neutre par ajout de HCl.

Enfin une certaine quantité de NaCl est dissoute de façon à obtenir une solution dont la normalité en NaCl est 0,2.

### I.3/2.2 Fractionnement par ultrafiltration

Jusqu'à présent l'ultrafiltration ( PRUDHOMME ,1957 - VAN OSS ,1970 - MICHAELS ,1968 ) a été utilisée pour fractionner et purifier certaines espèces moléculaires, en particulier des protéines, mais ne semble pas avoir été l'objet d'une étude concernant la matière organique extraite d'un sol ou d'un sédiment.

La méthode utilisée ici a nécessité le matériel suivant:

- une cellule d'ultrafiltration (SARTORIUS, SM I6 244) mise sous pression par une bouteille d'azote (la pression d'utilisation de la cellule est choisie entre 1 et 3 bars selon la membrane d'ultrafiltration utilisée).
- des membranes d'ultrafiltration ayant des domaines d'arrêt correspondant à des molécules de poids moléculaires se situant respectivement aux environs de 1 000 (MILLIPORE, PELLICON PSAC), de 25 000 (MILLIPORE, PELLICON, PSED) et de 70 000 (SARTORIUS, SM II7 33).
- une membrane dont le domaine d'arrêt se situe aux environs de 500 constituée par de la cellophane de dialyse et calibrée avec certaines substances colorées dont les concentrations sont mesurées par leur absorption dans le spectre visible.

### I.3/2.3 Fractionnement par chromatographie sur gel.

Cette méthode a été utilisée par un certain nombre d'auteurs, en particulier par: BUTLER, LADD (1969); LINDQVIST (1967); FERRARI, DELL'AGNOLA (1963); POSNER (1963); MEHTA et al (1963).

Les colonnes chromatographiques utilisées sont en verre (diamètre intérieur = 2,4 cm, h = 100 cm). La hauteur de gel se situe aux environs de 75 cm. Le volume vide  $V_0$  est déterminé par élution de Eleu de Dextrane 2000 totalement exclu des gels utilisés. Le débit d'élution (de 0,25 à 0,4 ml/min) est assuré par une micropompe péristaltique EUCHLER.

Un microcollecteur de fractions fournit un échantillonnage de fractions de 5 ou 10 cm<sup>3</sup> chacune, directement dans les tubes utilisés pour les comptages afin d'éviter une éventuelle perte d'activité.

L'éluant utilisé est NaCl 0,3 M et le volume de l'échantillon de matière organique déposé sur la surface du gel par un applicateur d'échantillon est de 10 cm<sup>3</sup>. Les gels employés sont les gels "SEPHADEX" G 10, G 15, G 50 et G 100 dont les caractéristiques techniques sont fournies par le fabricant (PHARMACIA FINE CHEMICALS, UPPSALA, SUÈDE) ou par certains auteurs (DETERMAN, 1969 - FISCHER, 1969).

### I.3/2.4 Méthodes d'étude

#### Méthode de mesure de la radioactivité des échantillons

Les radioéléments utilisés sont tous des émetteurs  $\beta^-$ . La mesure de la radioactivité des échantillons des solutions organiques recueillies est réalisée à l'aide d'un analyseur d'amplitude INTERTECHNIQUE SA 40 B de 400 canaux associé à une sonde puits à scintillation INa (Tl) de 3"x3" placé à l'intérieur d'une chambre en plomb dont les parois ont 10 cm d'épaisseur.

Le calcul de l'activité de chacun des radioéléments à partir du spectre enregistré sur bandes perforées est réalisé par un ordinateur IBM 360.

#### Méthode spectroscopique

La mesure directe des densités optiques à 280 et 450 nm des échantillons obtenus par extraction et par fractionnement est effectuée avec un spectrophotomètre monofaisceau JOBIN YVON .

De même les spectres d'absorption dans le domaine U.V. et dans le domaine visible sont enregistrés, pour certaines fractions, avec le même spectrophotomètre. Les cuves utilisées ont 10 mm pour l'U.V. et 40 mm pour le visible (lorsque l'absorption est trop faible pour être mesurée avec une cuve de 10 mm).

### I.3/2.5 Choix des matériaux utilisés

#### Sédiments

Ce sont des sédiments prélevés dans le Rhône à 5 km en amont de la ville d'Arles, dans la chambre de décantation de la station de prise au Rhône des canaux d'irrigation de la Compagnie Nationale d'Aménagement du Bas Rhône - Languedoc.

Les sédiments ont été choisis en fonction de leur forte affinité vis-à-vis des radioéléments, de la facilité d'accès au point de prélèvement et des études déjà entreprises ( PICAT , GRAUBY , 1969 ).

Les eaux sont également prélevées au lieu défini plus haut.

#### Radioéléments

La liste des radionucléides retenus est la suivante :  $^{141}\text{Cs}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ . Les raisons de ce choix sont principalement :

1° - la présence de ces radioéléments dans les rejets des installations nucléaires, usines de traitement et réacteurs existants ou à venir (réacteur

de la filière à uranium enrichi ).

2° - le danger qu'ils représentent pour les populations compte tenu de leurs caractéristiques physico-chimiques, de leur assimilation par l'homme, et de leur période radioactive.

3° - les caractéristiques de leur spectre d'émission  $\gamma$  qui permettent leur mélange en même temps qu'une distinction suffisamment aisée, conférant au traitement des spectres par la méthode des moindres carrés une sûreté et une précision les plus grandes possibles.

## I.4/ RESULTATS ET DISCUSSION DES RESULTATS DES EXTRACTIONS ET DES FRACTIONNEMENTS

### I.4/1 Résultats

#### I.4/1.1 Résultats des extractions

Les figures 1 et 2 représentent en fonction du temps et des extractions successives effectuées les pourcentages cumulés (3) de radioéléments associés à la matière organique qui ont été extraits. En outre, on a tracé les courbes de densités optiques à 280 et 450 nm en fonction du temps, ce qui permet d'avoir une idée de la quantité de matière organique extraite et de sa coloration au cours du temps.

#### I.4/1.2 Résultats des fractionnements

Le tableau III fournit les pourcentages (4) des radioéléments associés aux molécules organiques dont les poids moléculaires sont supérieurs à :

X = 500 ; 1000 ; 25000 ; 70000 pour l'ultrafiltration

et

X = 700 ; 1500 ; 10000 ; 100000 pour la chromatographie sur gel

On a également fait figurer dans ce tableau les pourcentages (5) de densités optiques à 280 et 450 nm pour les différentes fractions de la matière organique obtenues.

Dans le cas de la chromatographie sur gel, la radioactivité et les densités optiques des fractions obtenues ont été calculées par surfaçage des courbes d'éluion (figures 4 à 7).

---

(3) Le pourcentage de la radioactivité associée à chaque extraction est exprimé par le rapport de l'activité de la solution d'extraction sur l'activité du sédiment après contamination, multiplié par 100.

(4) Le pourcentage de radioactivité associée aux molécules de masses moléculaires supérieures à une valeur X est exprimé par le rapport de l'activité de la fraction de matière organique supérieure à X sur l'activité totale de la matière organique après extraction, multiplié par 100.

(5) Les pourcentages de densités optiques sont exprimés par le rapport des densités optiques des fractions isolées sur les densités optiques de la solution d'extraction, multipliés par 100.

Les pourcentages d'activité et de densité optique sont obtenus par le rapport entre la surface  $S_1$  de la fraction exclue sur la somme des surfaces  $S_1 + S_2$  de l'ensemble des fractions exclues et retardées (figure 3). Les valeurs pour  $^{141}\text{Ce}$  et pour  $^{65}\text{Zn}$  n'ont pu être déterminées. Les figures 4 et 7 représentent les courbes d'éluion correspondant aux fractionnements sur gels Sephadex G 10, G 15, G 50, et G 100 dont les domaines d'exclusion sont respectivement, en unités de masses moléculaires, 700, 1500, 10 000, et 100 000.

Les densités optiques à 280 et 450 nm ainsi que les activités des radioéléments étudiés sont portées sur une même échelle logarithmique en fonction des volumes d'éluion exprimés en millilitres.

Le tableau IV fournit les densités optiques à 280 et 450 nm, ainsi que leur rapport K, les molécules organiques dont les poids moléculaires sont inférieurs aux valeurs 500, 1 000, 25 000, et 70 000 pour l'ultrafiltration, et 700, 1 500, 10 000, et 100 000, pour la chromatographie sur gel .

Enfin le tableau V fournit les pourcentages d'activité, les pourcentages moyens d'activité, les densités optiques à 280 et 450 nm ainsi que leur rapport K, des divers pics présents sur les courbes d'éluion des fractions retardées des gels G 10 et G 15.

La première valeur de chaque case représente le pourcentage par rapport aux valeurs de  $S_2$ .

La seconde valeur représente le pourcentage par rapport aux valeurs de  $S_1 + S_2$ .

Les pourcentages ont également été obtenus par la méthode de surface décrite plus haut.

Les volumes d'éluion de ces fractions ( I à IV ) sont portés entre parenthèses dans les premières lignes des résultats de G 10 et de G 15.

## I.4/2. Discussion des résultats.

### I.4/2.1. Comparaison des méthodes d'extraction

La comparaison des courbes donnant les pourcentages cumulés des radioéléments liés à la matière organique par rapport à leurs activités globales contenues dans le sédiment en fonction du temps d'extraction donnent un avantage à la méthode d'extraction par la soude 0,1 N par rapport à la méthode des résines échangeuses d'ions, sauf pour le cas particulier du césium. Par ailleurs, un certain nombre d'auteurs (DE BORGER, (1967); KONONOVA, (1966) estiment que la méthode par la soude extrait plus de matière organique que les autres méthodes habituellement utilisées.

Par contre, la comparaison des courbes de densités optiques à 280 et 450 nm semble, au contraire, indiquer que la matière organique est extraite davantage par les résines échangeuses d'ions que par la soude 0,1 N. Les constatations précédentes semblent pouvoir être expliquées de deux manières:

1° La soude 0,1 N extrairait une fraction de la matière organique associée à la matière minérale en proportion inférieure à celle obtenue lors de l'extraction par les résines.

2° La soude 0,1 N pourrait extraire un groupe de substances organiques porteuses de radioactivité non extraites par les résines et qui ne présenteraient qu'une faible absorption aux longueurs d'ondes étudiées (280 et 450 nm).

D'autre part, la comparaison des valeurs de K représentant les rapports des densités optiques à 450 et à 280 nm indique que la matière organique extraite par les résines est beaucoup plus colorée que celle extraite par la soude 0,1 N.

En outre, les extractions successives révèlent, aussi bien dans le cas de la soude que dans le cas des résines échangeuses d'ions, une croissance de la valeur de K jusqu'à la 4<sup>ème</sup> attaque, puis une diminution à la 5<sup>ème</sup>. Ceci, d'après ce qui est dit plus loin, prouve qu'au cours des extractions successives les masses de molécules extraites augmentent jusqu'à la 4<sup>ème</sup> extraction; ce qui semble logique, les plus grosses molécules se solubilisant plus difficilement que les petites.

Enfin, l'examen des pourcentages de radioéléments extraits avec la matière organique révèle des ordres de classements différents. Dans les deux méthodes d'extraction, le ruthénium extrait a le pourcentage le plus élevé.

Pour les autres éléments étudiés, des processus d'attaque différents peuvent expliquer les différences d'ordre dans les pourcentages extraits. En effet, le processus d'extraction par la soude n'obéit pas aux mêmes lois que celles qui régissent les mécanismes d'attaque des résines échangeuses d'ions où interviennent les lois de sélectivité (SAMUELSON, 1967; TREMILLON, 1965; REICHENBERG, 1966) des ions (c'est-à-dire principalement les charges ioniques et les volumes hydratés).

Pour la plupart des cations, les différences d'ordre de classement sont minimales sauf pour <sup>141</sup>Ce qui se trouve en 6<sup>ème</sup> position dans les pourcentages d'extraction par la soude, et en 2<sup>ème</sup> dans les pourcentages d'extraction par les résines échangeuses d'ions.

#### I.4/2.2 Comparaison des méthodes de fractionnement

Les deux méthodes concordent pour indiquer que la plus grande partie des substances organiques extraites du sédiment est constituée par des molécules de très petite taille, c'est à dire ayant des masses moléculaires inférieures à 500-700.

Les résultats obtenus dans le cas de l'extraction par la soude  $10^{-2}$  N ( voir ultérieurement ) indiquent que les méthodes d'extraction citées précédemment ont quelque peu modifié la matière organique lors de son extraction par dégradation de certaines macromolécules ( FLAIG, 1970 ).

D'autre part, l'examen approfondi du tableau comparatif des résultats du fractionnement montre certaines différences notables entre les deux méthodes, différences dues à plusieurs raisons essentielles:

a) les interactions entre le complexe matière organique- radioéléments et les gels d'une part, les membranes d'autre part, sont certainement de nature différente. Certains auteurs ( DETERMANN, 1969 - LINDQVIST, 1967 ) ont remarqué par exemple une interaction entre les gels Sephadex et certaines molécules, telles, notamment celles de nature benzénique ou aromatique. De même ( BUTLER, LADD, 1969 ) une absorption plus importante est notée avec le gel G 15.

b) les déterminations des domaines d'arrêt des membranes de seuil 25 000 et 70 000 ont été faites par les fabricants à partir de solutions de certaines protéines tandis que celles des autres membranes et des gels Sephadex n'ont pas été effectuées avec les mêmes espèces de molécules.

c) la détermination de la fraction exclue et de la fraction retardée d'un gel ne peut être définie qu'avec une certaine erreur due à l'impossibilité de fixer, sur une courbe d'éluion, une limite bien définie entre ces deux fractions.

Les résultats ( tableau IV ) des valeurs de densité optique (D.O.) à 280 et 450 nm ainsi que leur rapport  $K = D.O. (450) / D.O. (280)$  permettent de constater que:

- pour le fractionnement par chromatographie sur gel de même que BUTLER et LADD (1969), qui fractionnèrent des acides humiques avec des gels Sephadex, nous ne trouvons pas de relation entre les masses moléculaires et la coloration des substances organiques fractionnées. Les interactions entre la matrice de gel et les complexes matière organique- radioéléments semblent en être la raison.

En effet, nous avons noté des fixations parfois importantes de radioéléments par les gels utilisés, notamment le gel G 15. Or nous pouvons estimer que la plus grande partie, pour ne pas dire la totalité, des radioélé-

ments fixés provient de la fraction exclue qui passe la première dans le gel. Pour cette raison nous avons recalculé les pourcentages des radioéléments des fractions exclues en prenant pour nouvelle valeur de la fraction exclue l'ancienne valeur de la fraction exclue ajoutée à la valeur fixée sur le gel pour chaque radioélément. Les nouvelles valeurs des fractions exclues figurent dans le tableau III en-dessous des anciennes dans les cases correspondantes.

Il est évident que les pourcentages moyens obtenus dans ce cas sont plus voisins des pourcentages des densités optiques obtenus par chromatographie. Le gel G 15 semble posséder une valeur un peu forte attribuable à son interaction importante vis-à-vis des substances étudiées.

Pour le gel G 100, la fixation n'est vraisemblablement pas due uniquement à la fraction exclue, qui est très faible et ne peut saturer en radioéléments le gel ; elle peut être aussi due à la fraction retardée. Il s'en suit que la valeur estimée de la fraction exclue se trouve majorée.

De toute façon, les valeurs réelles doivent se situer entre les anciennes et les nouvelles valeurs obtenues.

- pour le fractionnement par ultrafiltration il y a proportionnalité entre coloration (valeurs de K) et masses moléculaires : les molécules les plus colorées ont les masses moléculaires les plus élevées.

D'autre part, les pourcentages de densités optiques à 280 nm et les pourcentages moyens des radioéléments sont voisins pour une même membrane d'ultrafiltration. Or 280 nm est la valeur moyenne d'absorption des fonctions carbonyliques non conjuguées (SCOTT, 1964). Ceci montre que la fixation des radioéléments par la matière organique se fait principalement par l'intermédiaire de groupements carbonyliques.

Enfin, les considérations précédentes signifient que les interactions entre les substances étudiées et les membranes d'ultrafiltration utilisées sont peu importantes, à la différence des gels utilisés pour la chromatographie.

Les méthodes de fractionnement décrites plus haut permettent d'obtenir une certitude sur l'interaction des radioéléments avec la matière organique extraite d'un sédiment.

Il est évident qu'une étude spectroscopique, chimique et que d'autres méthodes de fractionnement sont nécessaires afin de mieux connaître cette interaction. Ces méthodes d'analyse sont décrites ci-dessous.

## I.5/ METHODES D'IDENTIFICATION

### I.5/1 Etude bibliographique

Les méthodes d'identification des substances organiques sont très nombreuses. Nous en avons examiné un certain nombre et ne pouvons les citer toutes dans ce paragraphe.

Les méthodes d'identification que l'on choisit dépendent d'abord des critères physiques, chimiques ou physico-chimiques que l'on juge nécessaires pour avoir une certitude sur la connaissance des substances examinées ( nature de la molécule, fonctions chimiques essentielles, liaisons avec les substances minérales , stabilité chimique ou photochimique ...).

Les méthodes choisies dépendent également du matériel dont on peut disposer car certaines méthodes nécessitent un appareillage assez onéreux tels la spectrométrie de masse ou la chromatographie en phase gazeuse.

C'est pourquoi en fonction de ces deux critères nous avons choisi les méthodes d'identification définies ci-dessous.

Nous pouvons rappeler d'ailleurs ce qui a été dit en introduction : nous ne prétendons pas effectuer une analyse systématique des substances extraites et fractionnées qui a été menée par certains chercheurs ( KHAN , SCHNITZER , 1971 - MATSUDA , SCHNITZER , 1972 ). Mais nous voulons connaître principalement les catégories de substances fixant de façon préférentielle les radioéléments ou éléments chimiques stables. C'est le problème majeur que nous avons mené sur la pollution d'un cours d'eau.

### I.5/2 Etude de laboratoire

#### I.5/2.1 Analyse spectrophotométrique de certaines fractions obtenues par chromatographie sur gel

Les spectres d'absorption de la matière organique non fractionnée, extraite d'un sol ou d'un sédiment , possèdent, aussi bien dans les domaines de l'ultraviolet (U.V.) et du visible, une monotonie ( KONONOVA , 1966 ) due à la multitude des groupes moléculaires différents constituant ces substances organiques. Un fractionnement est donc nécessaire pour révéler certains caractères chimiques ou même parfois certaines molécules.

Ainsi SATO et KUMADA , 1967 , mirent en évidence certains hydrocarbures polycycliques.

D'autre part , SCHNITZER et SKINNER , 1968 , utilisant des méthodes de chromatographie sur gels Sephadex, n'obtinrent un spectre présentant des pics bien définis que pour une seule de leurs fractions.

Enfin ZIECHMAN (1964) obtint par extraction par solvants quelques bandes d'absorption bien définies. De notre côté, l'étude spectroscopique des courbes d'élution des gels G 10 et G 15 a fourni des résultats intéressants. Chaque fraction étudiée présente des caractéristiques spectrales bien distinctes, bien que parfois voisines.

En effet, toutes les fractions étudiées révèlent la présence de dérivés d'hydrocarbures polycycliques ainsi que parfois des molécules de nature porphyrinique.

Pour notre étude nous avons comparé notamment nos résultats à ceux fournis par HODGSON et al. (1967).

#### Fractions du gel G 10

Les spectres U.V. des fractions I et II du tableau V indiquant la présence de quinones polycycliques à 3 ou 4 cycles benzéniques (bandes d'absorption à 250, 282, 302, et 360 nm), les densités optiques diminuant fortement au début de visible.

Dans le visible ces fractions sembleraient montrer l'existence d'un certain nombre de porphyrines, en particulier :

- des étioporphyrines libres, de masses moléculaires comprises entre 400 et 500 ( THOMAS et BLUMER, 1964)

- des étioporphyrines complexées avec du V et du Ni ( GRANSCH, EISMA, 1966- CHAMPLIN, DUNNING, 1958- HODGSON, BAKER, 1967 - MILLSON, et al., 1966 )

- enfin des chlorines ( HODGSON, BAKER, 1967- FALK, 1964- MANSKAYA, DROZDOVA, 1968).

D'autre part, une forte bande à 485 nm ainsi que d'autres moins bien définies entre 400 et 500 nm semblent indiquer la présence de caroténoïdes ( TRICHET, 1970- DEAN, 1963 - SCOTT, 1964- ZECHMEISTER, POLGAR, 1943 ).

Il est évidemment difficile de faire des déterminations quantitatives quant aux quantités respectives de quinones polycycliques, de porphyrines et de caroténoïdes présents dans ces fractions.

Les fractions III et IV présentent également dans l'U.V. des spectres caractéristiques de quinones polycycliques. Dans le visible, aucune absorption ne laisse supposer une quantité notable de porphyrines. Cependant, on peut noter une quantité non négligeable de caroténoïdes.

#### Fractions du gel G 15

La fraction I révèle la présence de quinones polycycliques ainsi que probablement des métal-porphyrines (HODGSON, et al. , 1968) .

La fraction II semble contenir des quinones polycycliques moins visibles que dans le cas de la fraction I, et de porphyrines du type ETIO et PHYLLO en plus faible quantité que dans la fraction I.

De même que pour le gel G 10 une forte bande à 485 nm ainsi que d'autres peu définies pourraient indiquer des substances ayant la structure des caroténoïdes ( TRICHET, 1970 - DEAN, 1963 - SCOTT, 1964 ) .

Les fractions III et IV contiennent des anthraquinones ( masses aux environs de 250 ). En effet, les pics à 362, 383, 400-415 nm et le pic d'intensité maximale dans cette région à 436 nm rappellent ceux signalés par HODGSON et al. , 1968, dans le cas du périlène: 362, 382, 408, 428 et 434 nm (max.) .

D'autre part une absorption notable jusqu'à 500nm fait penser à la présence probable de caroténoïdes.

Une quantité notable de Ba est liée à la fraction III. La figure 8 représente les spectres obtenus pour les fractions I à IV du gel G 15 . Ces constatations prouvent que les fractions les plus actives des substances organiques étudiées, vis-à-vis des radioéléments, possèdent un grand nombre de fonctions carbonyles, conjuguées ou non, et responsables de la fixation des radioéléments. Cette fixation joue un rôle non négligeable dans la fixation des radioéléments.

I.5/2.2. Utilisation de méthodes réductives et de la spectroscopie: identification de certains groupes moléculaires:

L'étude spectroscopique décrite plus haut, ayant montré la présence de groupes moléculaires bien distincts dans les fractions obtenues par chromatographie sur les gels G 10 et G15, laisse supposer que ces groupes peuvent être fractionnés à leur tour. C'est pourquoi, des extractions par solvants ont été effectuées, à partir des fractions citées plus haut, de la façon suivante :

Une solution eau-éthanol (50% ) contenant les substances fractionnées sur les gels G 10 et G.15 est vigoureusement agitée successivement avec du toluène, de l'éther de pétrole et de l'hexane pendant des durées de réaction de 24 heures. Pour chaque extraction une étude spectroscopique montre que les substances extraites sont principalement des quinones polycycliques généralement apparentées à l'anthraquinone et au phénanthrène-quinone et possédant des fractions phénoliques ( hydroxy-anthraquinones ). En effet les fréquences d'absorption entre 250-300, à 325 et entre 400 et 450 nm sont caractéristiques de ces quinones et la forte absorption vers

270-280 nm semble indiquer des groupements OH ( SCOTT ,1964 ).

La figure 9 fournit les spectres d'absorption des substances extraites de la première fraction du gel G 10 (tableau V) par trois solvants d'extraction cités plus haut.

Afin d'obtenir une certitude à ce sujet, plusieurs méthodes de réduction ont été utilisées pour les fractions obtenues par les diverses extractions citées plus haut. Par ces méthodes ,les quinones polycycliques doivent se transformer en hydrocarbures polycycliques correspondants ( FAURE ,1972 ). C'est d'ailleurs ce que nous avons observé par analyse spectroscopique dans le domaine U.V.

Ces constatations prouvent que les fractions les plus actives des substances organiques étudiées ,vis-à-vis des radioéléments, possèdent un grand nombre de fonctions carbonyles ,conjuguées ou non ,et responsables de la fixation des radioéléments. Enfin, il se peut que la présence de porphyrines dans les fractions étudiées joue un rôle non négligeable dans la fixation des éléments radioactifs.

### I.5/2.3 Utilisation des techniques de chromatographie sur couches minces et de la spectroscopie : identification de certaines molécules particulièrement actives vis-à-vis des radioéléments

L'étude plus approfondie des groupes moléculaires mis en évidence dans le paragraphe précédent peut être effectuée en utilisant les techniques de la chromatographie sur couches minces .La technique expérimentale a été décrite en détail ( FAURE ,1972 ).

#### Résultats

Les figures 10 ,11 , et 12 montrent les spectres obtenus pour chaque  $R_f$  (6) , respectivement pour les adsorbants en polycarbonate ,en gel de silice et en cellulose dans le cas des substances réduites par ébullition sans reflux avec poudre de zinc.

Les tableaux VI ,VII ,et VIII fournissent les assignements de fréquences d'absorption des spectres représentés respectivement sur les figures 10 ,11 ,et 12 ainsi que l'identification des substances correspondantes.

De même la figure 13 et le tableau IX fournissent les mêmes résultats obtenus pour des substances de départ réduites par ébullition avec reflux et avec poudre de zinc.

#### Discussion des résultats

L'analyse des tableaux VI ,VII , et VIII montre que pour chaque valeur

---

(6)  $R_f$  = Distance origine-composé / Distance origine-front de solvant

de  $R_f$ , les substances identifiées sont pratiquement les mêmes quel que soit l'absorbant utilisé. Plus précisément, on peut remarquer que le nombre de cycles aromatiques diminue lorsque le  $R_f$  augmente; cette diminution allant de  $C_{20}$  à  $C_8$ . Dans le cas du tableau IX, on peut noter la même variation du  $R_f$  en fonction du nombre de cycles.

D'autre part, dans tous les cas étudiés les spectres obtenus présentent dans la zone 250-320 nm, une même progression allant d'un double massif de bandes d'absorption pour les valeurs faibles de  $R_f$  à un seul et large massif d'absorption pour les valeurs fortes de  $R_f$ . Ceci résulte du fait que, d'après CLAR (1964), lorsque le nombre de cycles augmente, les bandes  $\beta$  et  $\beta$  (?) se déplacent vers le rouge (effet bathochrome).

En effet, les absorptions correspondant aux bandes  $\beta$  varient progressivement de 270 à 290 nm lorsque le  $R_f$  diminue, tandis que celles correspondant aux bandes  $\beta$  varient de 220 à 250. Ces interprétations sont plus évidentes lorsque l'on se réfère à la figure 14.

L'étude chromatographique sur couches minces a permis de mettre en évidence la présence d'une série d'hydrocarbures polycycliques dérivés des quinones correspondantes. HANSEN et SCHNITZER (1969) ont obtenu des substances identiques par distillation et fusion sur poudre de zinc.

Enfin quel que soit l'adsorbant utilisé nous avons remarqué en considérant les valeurs des densités optiques des différents spectres obtenus que les absorptions étaient les plus élevées pour les  $R_f$  les plus grands, c'est-à-dire respectivement pour  $R_f = 0,88$ ,  $0,93$ ,  $0,92$  pour les adsorbants en polycarbonate, en gel de silice et en cellulose.

Ceci signifie que les naphthoquinones et anthraquinones représentent la majeure partie des quinones fractionnées.

Tous les composés aromatiques mis en évidence sont en accord avec ceux signalés par STEELINK, TOLLIN (1967) - HURST, BURGESS (1967) - HAWORTH (1965, 1971) - KUMADA, SUZUKI (1961) - HANSEN, SCHNITZER (1969) - Mc GRATH (1967) - CHESHIRE et al. (1967, 1968) - BUTLER et al. (1964) - BLUMER (1961) - MOSCHOPEDIS (1962).

La figure 15 fournit les représentations de KEKULE des substances chimiques rencontrées plus haut.

La figure 16 permet de comparer certains spectres obtenus avec des spectres de substances pures provenant des ouvrages de CLAR (1964) et de SCOTT (1964).

---

(7) dénomination classique des bandes principales des composés aromatiques.

## I.6/ CONCLUSION

Le rôle important de la matière organique d'un cours d'eau vis-à-vis de la pollution radioactive nécessite la connaissance des réactions de sorption et de désorption des radioéléments vis-à-vis de ces substances organiques .C'est pourquoi l'étude décrite précédemment a permis de comparer entre elles quelques méthodes d'extraction de la matière organique contenue dans un sédiment et de préciser les interactions entre un certain nombre de radioéléments et les substances organiques extraites.

Dans ce but, un fractionnement de la matière organique en fonction des masses moléculaires est obtenu ainsi qu'une tentative de caractérisation des substances les plus réactives .

La nécessité d'une étude portant sur des méthodes d'extraction plus douces et permettant d'éviter ou de limiter une éventuelle dégradation des substances extraites , nous amène à la seconde partie de l'étude des sédiments.

D'autre part ,une application des techniques d'analyse à l'étude des composés organiques en solution dans l'eau en équilibre avec les sédiments devant permettre une comparaison des résultats obtenus pour la matière organique du sédiment , nous amènera à la seconde partie de notre travail.

## II CHOIX D'UNE METHODE D'EXTRACTION DEFINITIVE ET FRACTIONNEMENT.

## II.1/ CHOIX D'UNE METHODE PLUS DOUCE ET COMPARAISON AVEC LES AUTRES METHODES

Nous avons comparé les extractions par la soude  $10^{-2}$  N et par la soude  $0,5 \cdot 10^{-2}$  N à l'extraction par la soude  $10^{-1}$  N. Le schéma de principe (tableau X) des deux premières extractions est presque identique à celui de l'extraction par la soude  $10^{-1}$  N précédemment décrit.

Les résultats des trois extractions se trouvent sur les figures 17, 18 et 19, sur lesquelles ont été représentés, en fonction du temps et des extractions successives effectuées, les pourcentages cumulés (8) des radioéléments associés à la matière organique extraite. En outre, on a tracé les courbes de densités optiques cumulées à 450 et 280 nm en fonction du temps et des extractions successives effectuées, ce qui permet de connaître la quantité de matière organique extraite ainsi que sa coloration en fonction du temps.

Enfin on a représenté sur les figures 17, 18 et 19 le rapport  $K = \frac{D.O. 450nm}{D.O. 280nm}$  en fonction du temps.

La comparaison des trois méthodes utilisées permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- la soude  $0,5 \cdot 10^{-2}$  N n'extrait que très peu de substances organiques par rapport aux autres méthodes;
- les courbes représentant les pourcentages cumulés des radioéléments se trouvant nettement au dessus des courbes représentant les densités optiques cumulées, dans le cas de l'extraction par la soude  $0,5 \cdot 10^{-2}$  N, une fraction négligeable des radioéléments extraits est liée à des substances minérales;
- la quantité de substances organiques extraites par la soude  $10^{-2}$  N est presque aussi importante que celles extraites par la soude  $10^{-1}$  N. Ceci semble indiquer que, dans le cas de la soude  $10^{-1}$  N, une fraction excédentaire de molécules de soude n'est pas utilisée pour extraire des substances organiques, mais que la présence de cet excès a pour effet de modifier les substances déjà extraites.

Nous avons donc estimé que la méthode d'extraction par la soude  $10^{-2}$  N est la plus intéressante, et nous l'avons retenue pour notre étude de

---

(8) Le pourcentage de radioactivité associée à chaque extraction est exprimé par le rapport de l'activité de la solution d'extraction sur l'activité du sédiment après contamination, multiplié par 100.

fractionnement. Néanmoins, nous avons effectué un fractionnement des substances organiques extraites par la soude  $0,5 \cdot 10^{-2} N$ .

Enfin, nous pouvons faire une dernière remarque: pour toute extraction le rapport  $K$  augmente avec le temps pour les raisons suivantes causes:

- en effet, l'absorption à 450 nm représente généralement l'absorption des substances oxydées (SCOTT- 1964) dont l'importance augmente en fonction du temps de manipulation;

- l'absorption à 280 nm représente généralement l'absorption moyenne des fonctions carbonyles non conjuguées (SCOTT - 1964).

Ainsi l'augmentation de  $K$  avec la durée de réaction peut être expliquée par une oxydation des substances extraites et (ou) une diminution des substances possédant des fonctions carbonyles non conjuguées : il est évident que l'augmentation du pH de la solution favorise l'oxydation, par l'oxygène de l'air, des substances extraites. D'autre part, le nombre croissant de molécules de soude (augmentation du pH ) réagit avec une quantité croissante de fonctions carbonyles non conjuguées pour former des groupements CONa correspondants.

Ainsi à chaque phase de l'extraction le nombre de fonctions carbonyles non conjuguées, et non transformées en CONa, diminue.

## II.2/ FRACTIONNEMENT

### II.2/1 Méthodes et techniques utilisées

#### Techniques utilisées

Nous avons effectué un fractionnement par chromatographie sur gel pour les méthodes d'extraction définies précédemment. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement aux substances extraites par l'extraction par la soude  $10^{-2}$  N.

Nous avons utilisé les gels Sephadex G 10 ,G 15 ,G 25 ,G 50 ,G 75 , G 100 , et G 150 dont les limites d'exclusion sont respectivement en unités de masses moléculaires : 700 ,1500 ,5000 ,10000 ,50000 ,100000 , et 150000 et les principales caractéristiques sont fournies par la documentation de PHARMACIA FINE CHEMICALS , UPPSALA ,SUEDE ainsi que par certains ouvrages spécialisés : DETERMANN (1969) ,FISCHER (1969).

L'éluant utilisé est NaCl 0,2 N .Le volume d'échantillon déposé est de 5 ou 10 cm<sup>3</sup> .Les déterminations des fractions exclues et retardées sont effectuées par surfacage des courbes d'éluion obtenues ( voir précédemment , et FAURE ,1973 ).

#### Choix des radioéléments

La liste des radioéléments retenus est la suivante : <sup>141</sup>Ce ,<sup>51</sup>Cr , <sup>106</sup>Ru , <sup>137</sup>Cs , <sup>54</sup>Mn , <sup>65</sup>Zn , <sup>60</sup>Co .

Le <sup>51</sup>Cr remplace le <sup>133</sup>Ba utilisé précédemment en raison d'une meilleure précision obtenue dans les mesures .D'autre part le <sup>51</sup>Cr semble se lier beaucoup plus facilement que le <sup>133</sup>Ba aux substances organiques.

### II.2/2 Résultats du fractionnement

#### Distribution statistique des molécules fractionnées

Des fractionnements sur gels G 10 ,G 15 ,G 50 et G 100 effectués pour les échantillons obtenus par extraction par la soude  $10^{-2}$  N d'une part et par la soude  $0,5 \cdot 10^{-2}$  N d'autre part ont été comparés à ceux obtenus dans le cas d'un mélange des extractions par la soude  $10^{-1}$  N et par les résines échangeuses d'ions .

En outre ,les gels G 25 ,G 75 et G 150 ont été utilisés de façon à obtenir une meilleure précision dans la détermination des masses moléculaires ,dans le cas des substances extraites par la soude  $10^{-2}$  N.

Le tableau XI rassemble tous ces résultats et en permet une comparaison aisée : les chiffres figurant dans ce tableau représentent les pourcentages (9) de radioéléments associés aux molécules organiques dont les poids moléculaires sont supérieurs aux valeurs d'exclusion des gels utilisés .

On a également fait figurer dans ce tableau les pourcentages (10) de densités optiques à 280 et 450 nm pour les différentes fractions de matière organique obtenues , ainsi que leur rapport ( dernière ligne de tableau ) .

D'autre part , les figures 20 et 21 représentent les pourcentages de radioéléments (9) et de densités optiques (10) en fonction des masses moléculaires (M.M.) dans le cas des substances extraites par la soude  $10^{-2}$  N d'une part et par la soude  $10^{-1}$  N et les résines échangeuses d'ions d'autre part . Les valeurs obtenues pour les substances de masses moléculaires supérieures à 700 proviennent des résultats consignés sur le tableau XI , tandis que celles correspondantes aux substances inférieures à 700 ont été obtenues à partir d'un calibrage du gel G 10 (FAURE , 1973 ) .

L'examen approfondi des figures 20 et 21 et du tableau XI montre que les substances extraites par la soude  $10^{-2}$  N ont des masses moléculaires notablement plus élevées que celles extraites par la soude  $10^{-1}$  N et par les résines échangeuses d'ions , où une dégradation certaine doit se produire par transformation de macromolécules en molécules plus petites .

D'autre part , les substances extraites par la soude  $0,5 \cdot 10^{-2}$  N semblent posséder la plus forte proportion de macromolécules (masses moléculaires supérieures à 100000 ) ce qui semble confirmer les constatations faites au sujet des substances extraites par la soude  $10^{-2}$  N . Cependant , la faible quantité de substances extraites par l'extraction par la soude  $0,5 \cdot 10^{-2}$  N ne nous permet pas de comparer les résultats de cette extraction avec les autres .

Les résultats des figures 20 et 21 indiquant que les substances organiques sont modifiées lors de leur extraction , permettent d'estimer que , dans le sédiment , les substances organiques possèdent des masses moléculaires plus élevées que lorsque elles ont été extraites , quel que soit le processus d'extraction .

(9) Le pourcentage de radioactivité associée aux masses moléculaires supérieures à une valeur X est exprimé par le rapport de l'activité de la fraction de matière organique supérieure à X sur l'activité totale de la matière organique après extraction (et avant fractionnement), multiplié par 100.

(10) Les pourcentages de densités optiques sont exprimés par le rapport des densités optiques des fractions isolées sur les densités optiques de la solution d'extraction correspondante , multiplié par 100 .

Les figures 22 et 23 indiquent les pourcentages ( définis comme précédemment ) de radioéléments et de densités optiques des fractions organiques mises en évidence par chromatographie sur gel dans le cas des substances extraites par la soude  $10^{-2}$  N en fonction des masses moléculaires ( M.M. ). Cette distribution statistique permet de remarquer que : une fraction notable des molécules extraites par la soude  $10^{-2}$  N est constituée par des substances de masses moléculaires comprises entre 1 500 et 5 000 .

La figure 24 présente, à titre d'exemple, la comparaison des courbes d'élution obtenues dans le cas des densités optiques à 280 nm et du ruthénium pour les substances respectivement extraites par la soude  $10^{-1}$  N et par les résines échangeuses d'ions (I) d'une part, et par la soude  $10^{-2}$  N (II) d'autre part. Il est aisé de remarquer que la fraction retardée de la courbe I est plus importante que celle de la courbe II . Ceci confirme ce qui a été dit plus haut .

D'autre part, l'examen des figures 20 et 21 montre que les fractions de masses moléculaires élevées le pourcentage de densité optique à 280 nm est inférieur au pourcentage de densité optique à 450 nm, tandis que le phénomène inverse se produit pour les fractions de faibles masses moléculaires : or d'après les discussions précédentes, nous pouvons en déduire que les substances de masses moléculaires élevées sont plus oxydées que celles de faibles masses moléculaires . Ceci est en accord avec les résultats de PARSON ( 1971 ) .

#### Détermination de certaines classes particulières

L'examen des courbes d'élution obtenues confirme les résultats observés précédemment et permettent de faire certaines constatations en considérant, pour chaque courbe d'élution, le rapport  $K = D.O.450 \text{ nm} / D.O.280 \text{ nm}$  des densités optiques enregistrées :

- les valeurs de K les plus élevées correspondent à deux fractions dont l'une est comprise entre 5 000 et 10 000 ( masses moléculaires ) et l'autre supérieure à 50 000 . Des valeurs élevées de K sont également remarquables pour des masses moléculaires très faibles;

- les valeurs les plus faibles de K correspondent à une seule fraction aisément reconnaissable sur les différentes courbes d'élution, retardée pour les gels G 150 à G 25 et exclue pour les gels G 10 et G 15; donc les masses moléculaires sont comprises par conséquent entre 1 500 et 5 000;

- les valeurs de K sont croissantes, pour les fractions de masses moléculaires plus élevées que celles définies par la fraction ( 1 500-5 000 ), en fonction de l'augmentation des masses moléculaires;

- les valeurs de K sont croissantes, pour les fractions de masses

moléculaires moins élevées que celles définies par la fraction (1 500-5 000), en fonction de la diminution des masses moléculaires.

Les figures 25, 26 et 27 représentent dans le cas des gels G10, G50 et G100 les variations de K, ainsi que les courbes d'élution (densités optiques (D.O.) à 450 et 280 nm, et radioéléments (activités en microcuries) en fonction des volumes d'élution ( $V_e$ ) en millilitres, c'est-à-dire en fonction des masses moléculaires.

On peut constater que les résultats relatifs aux valeurs de K peuvent être retrouvés en examinant la figure 23 .

Ainsi, il apparaît que le minimum de K, d'après ce que nous avons dit précédemment, correspond à des substances ayant une forte quantité de fonctions carbonyles non conjuguées. D'autre part, si l'on remarque que ce minimum de K correspond au maximum des courbes représentant l'activité des radioéléments (figures 25 à 27 ) il est aisé de démontrer la relation entre la présence de fonctions carbonyles non conjuguées et la fixation de radioéléments par les substances organiques. Cela signifie, plus clairement, que les fonctions carbonyles non conjuguées sont des fonctions dont la participation à la fixation des éléments (stables ou radioactifs) est très importante.

On peut remarquer que l'importance des fonctions carbonyles dans la fixation des métaux a été mise en évidence par beaucoup d'auteurs spécialisés dans l'étude des substances organo-métalliques, COLLMAN (1966) HIEBER (1970).

## II 3/. COMPORTEMENT DES ELEMENTS CHIMIQUES VIS A VIS DE LA MATIERE ORGANIQUE.

### II 3/1. Résultats

Les résultats du fractionnement des substances organiques extraites par la soude  $10^{-2} N$  permettent de faire les constatations suivantes :

— plus un élément (radioélément) possède un rayon ionique élevé et plus grande est sa tendance à se lier avec des fractions organiques de masses élevées;

— la constatation précédente ne semble être valable que dans le cas des éléments de transition de la classification périodique;

— ces constatations permettent de définir une relation de proportionnalité entre le rayon ionique d'un élément et le pourcentage de cet élément qui le lie à la fraction de matière organique supérieure à 700 (la plus grande fraction de la matière organique), dans le cas des substances obtenues par extraction sodique  $10^{-2} N$ .

Le tableau XII montre plus clairement la relation définie ci-dessus.

Pour le césium, de rayon ionique  $1,66 \text{ \AA}$ , la relation ne s'applique pas.

Les valeurs des rayons ioniques du tableau XII proviennent d'une part de HAISSINSKY, ADLOFF (1968), d'autre part du HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS (1962/1963).

### II 3/2. Discussion des résultats.

Les résultats obtenus nous amènent à examiner le diagramme de SHERBINA (1956). La figure 28 représente ce diagramme où nous n'avons fait mention que des radioéléments examinés au cours de notre étude.

En accord avec SHERBINA, nous constatons que les éléments de transition étudiés forment facilement des complexes avec les substances organiques et que le césium et le barium (alcalin et alcalino-terreux) ne se complexent pas facilement avec la matière organique.

Nous constatons, d'autre part, que : un diagramme analogue à celui de SHERBINA reliant les énergies d'ionisations des éléments à leur valence permet de classer les éléments en divers groupes :

— les structures complexes dans un secteur se trouvant au voisinage de la bissectrice de l'angle formé par les axes de coordonnées;

— les structures ioniques en dessous du secteur correspondant aux structures complexes;

— les structures covalentes au-dessus du secteur représentant les

structures complexes (figure 29 ).

Nous remarquons, par ailleurs, que les structures complexes sont toujours situées entre les structures ioniques et les structures covalentes : ce résultat normal se retrouve dans le tableau périodique. Dans la figure 29, les énergies d'ionisation proviennent de l'ouvrage de PIMENTEL, SPRATLEY (1971)

Des résultats ne figurent pas dans le tableau XI (parce que déterminés avec moins de précision que ceux du tableau XI indiquent que le cérium se fixe, plus facilement que le baryum et moins facilement que le manganèse, sur des fractions organiques de masses supérieures à 700.

Or les deux diagrammes des figures 28 et 29 montrent que  $Ce^{3+}$  doit avoir une forte affinité pour la matière organique, tandis que le  $Ce^{4+}$  se montre encore plus attiré par celle-ci; cependant la valence III est beaucoup plus stable que la valence IV.

Nous signalons, par ailleurs, que les valences choisies pour chaque élément correspondent aux valences les plus stables, d'après HAISSINSKY, ADLOFF (1968).

D'autre part, l'examen de la figure 22 montre que les fractions obtenues peuvent être classées en trois groupes:

- les fractions 0-100, 100-200, 700-1 500 et 5 000-10 000 présentant, sauf quelques irrégularités d'ordre, une séquence de pourcentages croissants de radioéléments : Mn, Zn, Ru, Cr(11);

- la fraction 1 500-5 000 contenant le plus de matière organique, présentant, la séquence de pourcentages croissants de radioéléments inverse de celle définie ci-dessus, c'est-à-dire : Cr, Ru, Zn, Mn;

- les fractions contenant peu de matière organique, ne présentant aucune séquence notable, sans doute en raison de l'imprécision sur la détermination des valeurs obtenues.

Ces constatations montrent encore l'importance considérable des rayons ioniques des radioéléments dans leur complexation avec les substances organiques.

Si l'on se reporte à la figure 23, on constate que les fractions présentant la séquence Mn, Zn, Ru, Cr, sauf la fraction 700-1 500, sont très oxydées (le pourcentage de densité optique à 450 nm étant supérieur à celui de la densité optique à 280 nm).

(11) Le cobalt ne se trouve pas dans figure 26, en raison de l'absence de certaines valeurs qui n'ont pu être obtenues. Le césium n'y figure pas en raison de sa faible affinité pour la matière organique.

Au contraire, la fraction 1 500-5 000, présentant la séquence inverse, est très peu oxydée ou possède une forte proportion de fonctions carbonyles non conjuguées (le pourcentage de densité optique à 450 nm étant nettement inférieur à celui de la densité optique à 280 nm).

On peut donc en déduire que le pouvoir complexant de la matière organique dépend de son oxydation ou de la quantité de fonctions carbonyles non conjuguées et que pour les fractions très oxydées, les structures ioniques tendent à remplacer les structures complexes.

Une autre hypothèse mérite d'être mentionnée : pour les fractions de faibles masses moléculaires (0-100, 100-200) les structures ioniques seraient dues en partie à des composés minéraux, ou à des petites molécules organiques.

## II 4/ PREVISION DU COMPORTEMENT DES ELEMENTS VIS-A-VIS DE LA MATIERE ORGANIQUE.

Les diagrammes vérifiés pour les radioéléments étudiés présentent par conséquent une importance considérable dans la prévision de la fixation des radioéléments (ou éléments chimiques stables) par la matière organique.

Il apparaît ainsi des groupes au sein de la classification périodique des éléments :

— d'une manière générale, les éléments susceptibles de se complexer à la matière organique sont des éléments de transition, ainsi que certains éléments tels Al, Ga, In... ne figurant pas dans le groupe des éléments, mais se trouvant à la limite de ce groupe;

— au contraire les éléments des colonnes I<sub>A</sub> et II<sub>A</sub>, ne pouvant avoir pratiquement que des structures ioniques, ne peuvent être fixés de façon importante que par la matière minérale, essentiellement par liaison ionique;

— quant aux métalloïdes (pour certains, éléments constitutifs des substances organiques) leur attirance par la matière organique ne peut être que faible en raison des structures covalentes qu'ils forment.

D'autre part, si la relation du tableau XII s'applique pour les éléments de transition, il est possible de déterminer approximativement le pourcentage de fixation de ces éléments avec les fractions les plus représentatives de la matière organique, c'est-à-dire les fractions de masses moléculaires supérieures à 70 pour les substances organiques extraites par NaOH 10<sup>-2</sup>N.

Cependant certaines réserves doivent être formulées comme par exemple pour Ag<sup>+</sup>, pour lequel la relation exprimée dans le tableau XII ne peut être appliquée, et dont le rayon ionique élevé (il s'agit d'un ion monovalent) le place dans le secteur dans lequel aucun complexe ne peut être formé (diagramme de SHERBINA). Ceci tend à prouver que Ag<sup>+</sup> ne peut avoir qu'une structure ionique et ne peut se lier en quantités notables avec la matière organique. Le même raisonnement peut être tenu pour Cu<sup>+</sup>, tandis que Cu<sup>2+</sup>, forme moins stable que Cu<sup>+</sup>, doit avoir une légère tendance à se complexer.

De même, Tc<sup>7+</sup> ainsi que Mo<sup>6+</sup> ne semblent former des complexes que difficilement, d'après le diagramme de SHERBINA : on retrouve d'ailleurs ce résultat en appliquant à ces ions la relation du tableau XII.

D'autre part, il peut être utile de considérer le diagramme de la figure 29 qui peut parfois apporter des renseignements contradictoires avec ceux du diagramme de SHERBINA : ainsi, l'argent monovalent Ag<sup>+</sup> doit posséder des structures complexes, d'après le diagramme de la figure 29. On trouve en effet des structures complexes de l'argent (Ag<sup>+</sup>) avec un certain nombre de composés organiques. Par conséquent on ne saurait exclure sa fixation par la

matière organique .Cependant il forme surtout des structures ioniques avec les minéraux ( HAISSINSKY, ADLOFF ,1968 ).

L'application de la corrélation ,illustrée par le tableau XII ,permet de déterminer les éléments les plus actifs vis-à-vis des fractions élevées de la matière organique : outre les éléments déjà examinés dans cette étude , les éléments les plus actifs vis-à-vis des substances organiques sont :  $Sc^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ , et  $Cd^{2+}$  pour les deux premières périodes de transition .

Quant aux lanthanides et actinides ( 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> périodes de transition ) leur comportement vis-à-vis des substances organiques ne peut être prévu à partir de la relation du tableau XII .Cependant ,leur comportement doit être voisin de celui du cérium à cause de la similitude de leurs rayons ioniques avec  $Ce^{3+}$  .Par suite ces éléments doivent posséder des structures complexes les liant fortement aux substances organiques : en effet ,HAISSINSKY ,ADLOFF ,(1968) notent que les lanthanides forment un grand nombre de complexes avec des anions organiques.

Enfin ,d'après le tableau XII ,il apparaît que les éléments divalents sont plus fortement attirés par les substances organiques que les trivalents. Ces résultats sont en accord avec ceux signalés par RASHID , (1971) qui mentionne également une relation entre les rayons ioniques de certains métaux et leur fixation sur des acides humiques d'origine marine .

## II.5/ CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans l'étude des sédiments du Rhône montrent l'intérêt des extractions douces (soude  $10^{-2}$  N) qui ne semblent altérer que faiblement les substances organiques extraites, permettant de connaître de façon plus sûre la répartition des masses moléculaires de ces substances.

Une étude analogue effectuée sur les eaux du Rhône nous permettant la comparaison des résultats obtenus dans le cas des sédiments constituera la deuxième partie de ce travail ; il est bien évident en effet que l'ensemble eaux-sédiments ne forme qu'un tout où les interactions sont nombreuses. C'est pourquoi nous avons entrepris le fractionnement des eaux du Rhône.

D'autre part nous estimons que les résultats permettant d'énoncer quelques prévisions quant au comportement des radioéléments vis-à-vis de la matière organique ont un intérêt certain pour la connaissance de la pollution radioactive, ou chimique, des sédiments et par suite des eaux. Cependant nous pensons qu'il serait intéressant d'examiner les résultats obtenus avec un plus grand nombre d'éléments.

2<sup>ème</sup> PARTIE

ETUDE DES EAUX

I ETUDES PRELIMINAIRES :

CHOIX D'UNE METHODE D'EXTRACTION

Les études chimiques et physico-chimiques détaillées des substances organiques des eaux naturelles ne peuvent généralement être directement menées sur des eaux à l'état "brut". Il est nécessaire d'obtenir ces substances sous une forme plus concentrée. C'est la raison pour laquelle un grand nombre de méthodes ont été proposées à cet effet .

## II.1/ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les techniques de concentration par évaporation sont les plus utilisées ( BLACK ,CHRISTMAN ,1963 - HALL ,1970 ).Les extractions par solvants sont généralement très employées ,mais , de même que dans le cas des sols et des sédiments ,ne sont limitées qu'à des classes de substances assez restreintes .D'autres méthodes sont également préconisées par SHAPIRO (1964), GOLDBERG ,DE LONG (1971).

Ne pouvant nous étendre sur l'examen de toutes les méthodes relatives à la concentration des eaux ,nous renvoyons le lecteur à certaines études générales relatives à ces techniques : CHALUPA (1963) ,ANDELMAN (1971) , HALL (1970) ,WAGNER (1969) ,ainsi que JEFFREY ,HOOD (1958) dans le cas des eaux marines.

Avant de terminer cette rapide étude bibliographique sur les méthodes de concentration ,nous faisons remarquer ,comme nous l'avons fait pour les sédiments ,que le choix d'une méthode dépend d'abord de la nature des eaux examinées ,et d'autre part des études que l'on veut mener sur les échantillons obtenus .

## II.2/ ETUDE EXPERIMENTALE.

Ayant remarqué que les méthodes de concentration par évaporation sous vide provoquent des précipitations, nous avons estimé que ces techniques pouvaient amener des modifications dans les substances organiques concentrées. C'est pourquoi nous avons examiné successivement deux méthodes peu employées et qui nous semblaient intéressantes, par ce que ne modifiant que légèrement les substances concentrées.

### II.2/1. Concentration par gels Sephadex.

Cette méthode décrite notamment par DETERMANN (1969), FISCHER (1969) ne semble avoir été utilisée que pour concentrer des solutions de protéines ou de substances analogues. Nous l'avons employée pour concentrer les eaux du Rhône.

Principe de la méthode : Une quantité de gel bien déterminée est mise en contact avec le volume de l'eau à concentrer correspondant au volume total  $V_T$  du gel utilisé.

Après quelques minutes, la fraction correspondante du volume exclu  $V_0$  est éliminée soit par l'action du vide, soit par l'action de la force centrifuge, tandis que la fraction restant dans le gel correspond au volume interne du gel  $V_i$ .

La fraction  $V_0$  renferme les macromolécules tandis que la fraction  $V_i$  renferme les sels minéraux et les petites molécules organiques.

Cette méthode offre donc l'avantage de concentrer et de purifier simultanément. Le rapport de concentration est voisin de 2 à 3 selon le gel utilisé (Sephadex G 10, G 15 et G 25). Si l'on désire des concentrations plus élevées on répète l'opération autant de fois que l'on le juge nécessaire.

Etude des eaux du Rhône : Nous avons utilisé les trois gels cités ci-dessus et constaté que après 3 ou 4 étapes, la presque totalité des sels minéraux est éliminée, tandis que les substances organiques sont concentrées. Nous avons d'autre part comparé l'élimination de la fraction  $V_0$  par l'action du vide d'une part, et par l'action de la force centrifuge d'autre part. Dans les deux cas nous avons constaté que les gels utilisés libèrent une quantité non négligeable de substances ayant un spectre ultraviolet présentant notamment des maxima d'absorption à 250 nm et 256 nm et pouvant être les hydrates de carbone signalés par GRANATH (1964).

Ces substances constituent des impuretés non négligeables et c'est pourquoi nous avons dû éliminer cette méthode de concentration pourtant si intéressante sur d'autres points.

## II.2/2 Concentration par extraction au chloroforme

Nous avons essayé cette méthode décrite par KHAÏLOV (1968) dans le cas de substances organiques extraites des eaux marines .En effet ,cette technique permet d'obtenir ,selon KHAÏLOV ,une quantité de substances organiques exemptes de sels minéraux .C'est pourquoi nous l'avons appliquée aux eaux du Rhône .

### Principe et partie expérimentale :

Un volume bien déterminé de chloroforme est mis en agitation vigoureuse avec une partie des eaux ( préalablement filtrées sur Millipore 0,45  $\mu$  ) contenant les substances organiques à extraire .Après décantation et élimination de l'eau ,on rajoute au chloroforme un même volume d'eau non traitée .L'opération se poursuit jusqu'à épuisement de la quantité d'eau à traiter.

Dès les premières phases de l'extraction ,il apparaît,entre la phase aqueuse et le chloroforme ,une troisième phase ( émulsion contenant des molécules organiques ).Cette phase ,d'après KHAÏLOV ,s'enrichit peu à peu en substances organiques et atteint une certaine homogénéité et une stabilité mécanique ,grâce à l'augmentation du nombre de substances qui la constituent .Il suffit de séparer cette phase par décantation ,et de la sécher dans une étuve .On la dissout enfin dans la quantité de solution alcaline que l'on s'est choisie.

KHAÏLOV obtient ainsi 90 % des macromolécules des eaux marines ,mais cependant ne précise pas les méthodes utilisées pour déterminer ce pourcentage ,ainsi que ce qu'il dénomine " macromolécule " .

Selon KHAÏLOV ,les substances organiques extraites sont exemptes des sels minéraux dissouts dans les eaux .

Pour notre part ,nous avons traité 35 litres d'eau par du chloroforme. Le résidu de l'extraction ,séché dans une étuve à 40° C ,est solubilisé dans sa majeure partie dans NaOH 10<sup>-1</sup> N .Le pH est aussitôt ramené à la neutralité par addition de HCl .Les eaux ,après traitement par le chloroforme ,sont concentrées jusqu'au rapport 160 ,puis filtrées sur Millipore 0,45  $\mu$  .Le résidu est solubilisé en partie dans NaOH 0,1 N .Le nouveau résidu obtenu est totalement solubilisé dans HCl 0,1 N .Les pH des solutions sont aussitôt ramenés à la neutralité .

Les mesures des densités optiques des solutions à 220 ,250 ,280 ,335 400 et 450 nm permettent de connaître les pourcentages de substances organiques solubilisées dans chacune d'entre elles .

## Résultats :

Les substances organiques solubilisées dans l'émulsion eau-chloroforme, puis par NaOH 0,1 N, ne représentent que 2,7 % de l'ensemble des substances organiques dissoutes dans les eaux du Rhône .

Cette méthode ne semble pas avoir d'intérêt pour l'obtention des substances organiques des eaux douces .Cependant nous avons voulu déterminer la distribution des masses moléculaires des substances grâce au fractionnement sur gel Sephadex G 10 ( limite d'exclusion 700 en masses moléculaires ).

## Fractionnement sur gel Sephadex G 10 :

Les conditions chromatographiques sont les mêmes que celles décrites brièvement dans le paragraphe du fractionnement des eaux obtenues par concentration ( voir ci-après ).

Grâce au surfacage des fractions des courbes d'élution de la figure 30 ( densités optiques à 280 et 450 nm ) nous avons calculé que la fraction exclue représente à peu près 50 % de l'ensemble des substances chromatographiées .Les substances analysées sont donc bien des macromolécules ,tout au moins pour une partie non négligeable ( 50 % ayant des masses moléculaires supérieures à 700 ).

D'autre part ,la comparaison des résultats indiqués sur la figure 30 à ceux que nous avons obtenus par un fractionnement identique mené sur les solutions définies plus haut ,permet de constater que la conductivité des molécules étudiées (figure 30) est relativement élevée .Ceci implique que l'émulsion obtenue par agitation eau-chloroforme a extrait également une quantité importante de substances minérales ou organo-minérales .C'est pourquoi ,d'après tous les résultats obtenus ,nous avons éliminé cette méthode pour l'obtention des substances organiques des eaux du Rhône .

## II.2/3 Concentration par évaporation

Ayant estimé ,a priori , que la distribution des masses moléculaires des substances organiques des eaux peut varier au cours du processus de concentration des eaux ,nous avons effectué toute une série de concentrations par évaporateur rotatif .Les rapports de concentration ont respectivement les valeurs suivantes : R = 1,5 ;4,2 ;8 ;18,4 ;49 ;100 ;216 et 444 .

Pour chaque valeur de R ,nous avons déterminé ,chaque fois que cela était possible ,les pourcentages de précipitation au moyen de plusieurs séries de mesures :

mesures des activités des radioéléments solubilisés dans les eaux avec des fractions organiques et (ou) minérales

mesures des densités optiques à 280 et 450 nm (substances organiques)

mesures de l'intensité de fluorescence avec excitation à 435 nm (substances organiques principalement)

mesures de la conductivité (substances minérales principalement)

mesures de pH

Les eaux sont filtrées sur Millipore 0,45  $\mu$  (12) avant d'être concentrées. De même, la séparation des substances dissoutes des substances précipitées après concentration est effectuée par filtration sur Millipore 0,45  $\mu$  (12).

#### ACTIVITES

A toute concentration, l'activité du  $^{137}\text{Cs}$  a pu être déterminée. Pour certaines concentrations, l'activité du  $^{40}\text{K}$  a pu être également connue. Les pourcents de précipitation ont été déterminés à partir de la moyenne des pourcentages du  $^{137}\text{Cs}$  et du  $^{40}\text{K}$ , chaque fois que cela était possible. Dans tous les autres cas, nous n'avons retenu que la valeur de l'activité du  $^{137}\text{Cs}$ . Il convient d'ailleurs de noter que, dans tous les cas observés, les pourcentages de  $^{137}\text{Cs}$  et de  $^{40}\text{K}$  sont peu différents l'un de l'autre, pour un même rapport K.

La mesure des activités (ou nombres de coups / minute) est effectuée par un sélecteur INTERTECHNIQUE de 400 canaux. La durée de chaque comptage est de 900 minutes avec suppression du bruit de fond. Cette méthode est nécessaire pour la mesure d'échantillons de très faibles activités. Les pourcentages d'erreurs ne dépassent 15 % que dans le cas de deux mesures ( $^{40}\text{K}$ ).

Les résultats se trouvent dans le tableau XIII et sur la figure 8.

(12) Aucune valeur limite n'a été déterminée pour la distinction et la séparation des substances solubles dans l'eau et des substances colloïdales. Cependant d'après HUNTER et RICKERT (1971), la limite ainsi définie serait inférieure à 1 micron ( $1 \mu = 1 \text{ nm}$ ).

D'autre part, LAMMERS (1966) fixe la limite entre les particules et les solutés des eaux naturelles à 0,5 micron. Enfin, selon le même auteur, la majorité des radioéléments ( $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ) se trouve fixée aux substances correspondant à la fraction inférieure à 0,5  $\mu$ .

C'est pourquoi nous estimons que la valeur de 0,45  $\mu$  choisie est significative.

### DENSITES OPTIQUES

Les pourcents de précipitations sont déterminés à partir des moyennes des pourcents de précipitation mesurés par densités optiques à 280 et 450 nm . Ces valeurs se trouvent dans le tableau XIII et dans la figure 37 . La figure 31 indique que les densités optiques des solutions varient linéairement en fonction de la concentration , vérifiant ainsi la loi de BEER , dans l'intervalle considéré . La figure 32 montre que la valeur moyenne des pourcents de précipitation à 280 et 450 nm varie exponentiellement avec le rapport de concentration R . Ces résultats se retrouvent sur la figure 37 .

### FLUORESCENCE

Les mesures de fluorescence ne suivent la loi de BEER que dans un très bref intervalle . En effet , le pourcent de l'intensité de fluorescence des solutions , en fonction de R , ne suit la loi de BEER que dans l'intervalle 1 - 50 ( figure 33 ) .

Ceci semble s'accorder avec les résultats de HALL (1970) qui a étudié des échantillons d'eaux douces jusqu'à des concentrations de 58,8 et noté une linéarité correspondante de la courbe obtenue . D'ailleurs , les résultats de la figure 33 reportés sur une échelle linéaire ( figure 34 ) fournissent une courbe généralement observée en fluorescence ( RADDA , DODD , 1968 ) . Il est évident que dans le cas de la concentration des eaux du Rhône , nous observons , à partir d'une certaine concentration , un " effet de filtre interne " (13) .

En effet , d'après RADDA , DODD , 1968 , l'intensité de fluorescence d'un composé n'est proportionnel à sa concentration que dans de très faibles dilutions . A partir d'une certaine concentration , la fluorescence émise est réabsorbée , au moins en partie par les autres molécules de la solution ; d'où l'effet de filtre interne .

C'est pourquoi nous estimons qu'il faut être très prudent pour les déterminations de concentration par la mesure des intensités de fluorescence . Pour cette raison , nous sommes en désaccord avec CHRISTMAN (1966)

(13) D'ailleurs , l'allure de la courbe obtenue est signalée par LEVESQUE (1972) ( dans le cas d'acides humiques provenant de sols ) qui estime que les facteurs d'environnement sont très importants pour les mesures quantitatives en fluorescence , à la différence des mesures qualitatives .  
Devant effectuer des mesures quantitatives pour nos éluions chromatographiques ( voir ci-après ) nous avons , pour cette raison , éliminé les courbes d'éluion obtenues pour la fluorescence .

qui estime que les mesures de fluorescence peuvent servir à déterminer la concentration des substances colorées des eaux .D'ailleurs les critiques que nous formulons sur les travaux de CHRISTMAN sont justifiées par les remarques de COHEN dans la discussion suivant un autre article de CHRISTMAN (1968) où il apparaît qu'il n'y a pas de correspondance entre fluorescence et unités de couleurs .

Cependant ,nous avons remarqué que le rapport du pourcent de l'intensité de fluorescence sur le rapport de concentration R (figure 35) devrait permettre de déterminer la fluorescence d'une eau naturelle à une concentration donnée ,à condition d'avoir établi cette courbe avec quelques mesures de fluorescence pour certaines valeurs de concentration .

#### CONDUCTIVITES

Les conductivités permettent de mesurer la précipitation des substances minérales en fonction de la concentration (tableau XIII et figures 36 et 37 ) .

#### pH

Les mesures de pH indiquent une décroissance régulière de la valeur 8,5 (R=1) à la valeur 7,8 (R=444) .

#### COMPARAISON DES RESULTATS

Ils se trouvent rassemblés à la fois dans le tableau XIII et sur la figure 37 .D'après la figure 37 ,la précipitation des substances organiques et minérales des eaux suit une loi exponentielle en fonction du rapport de concentration R .Cependant ,la précipitation des substances minérales (conductivité) semble plus rapide (pente plus élevée) que celle des substances organiques (densités optiques à 280 nm ) .

Quant aux radioéléments(activités) ils semblent être liés à la fois à des substances organiques et minérales qui sont sans doute liées entre elles .

D'après les courbes de densités optiques à 280 et 450 nm ,il apparaît que les substances les plus colorées précipitent avant les autres .Or nous avons remarqué que ,dans le cas des sédiments du Rhône ,les substances les plus colorées ont les masses moléculaires les plus élevées .D'autres auteurs ont signalé des résultats analogues .

Nous pouvons estimer que les grosses molécules organiques précipitent avant les autres ;ce qui est en parfait accord avec les lois chimiques relatives aux précipitations .C'est d'ailleurs ce que nous avons

vérifié ultérieurement en fractionnant les substances organiques extraites en fonction de leur concentration .

Pour les résultats de fluorescence , nous remarquons sur la figure 37 que les pourcents de fluorescence varient d'abord linéairement avec la concentration ( 1<sup>ère</sup> partie de la courbe ) , puis l'inflexion de la courbe traduit " l'effet de filtre interne " .

II FRACTIONNEMENT

## II.1/ FRACTIONNEMENT PAR CHROMATOGRAPHIE SUR GEL

Comme il est dit plus haut , nous avons fractionné les substances concentrées par évaporation . Nous avons utilisé , dans tous les cas , le même gel Sephadex G 10 , et la même colonne dont les caractéristiques sont les suivantes :

volume total de gel :  $V_T = 630 \text{ cm}^3$   
 volume exclu :  $V_o = 250 \text{ cm}^3$   
 hauteur de gel :  $h = 51 \text{ cm}$   
 vitesse d'élution:  $v = 0,45 \text{ cm}^3/\text{min.}$   
 volume des fractions:  $V = 10 \text{ cm}^3$   
 colonne de verre :  $h' = 100 \text{ cm}$   
 diamètre intérieur:  $d = 3,8 \text{ cm}$   
 éluant : eau bidistillée

Dans tous les cas de l'élution avec de l'eau bidistillée, la quantité de substances arrivant après le volume total  $V_T$  est toujours inférieure à 1 % . C'est pourquoi nous avons choisi cet éluant . Le reste de l'appareillage a déjà été décrit ( 1<sup>ère</sup> partie de ce travail , et FAURE , (1972), (1973) ).

Pour chaque courbe d'élution , nous avons déterminé les densités optiques à 280 et 450 nm ainsi que les conductivités . Pour la fluorescence , l'effet de filtre interne est important si l'on enregistre l'intensité de fluorescence de chaque fraction recueillie après chromatographie . En effet si l'on se réfère aux valeurs de l'absorption , les variations de concentration sont considérables . C'est pourquoi , bien que ayant mesuré la fluorescence de chaque fraction (14) nous n'avons pas effectué le surfacage des courbes obtenues . Nous avons cependant mesuré la fluorescence de la fraction exclue et celle de la fraction retardée globalement , en remélangeant les fractions recueillies sur le collecteur (celles qui appartiennent à la fraction exclue d'une part , et celles formant la frac-

---

(14) Cependant les mesures de fluorescence au cours de l'élution nous ont permis de remarquer la présence de substances fluorescentes pour chaque échantillon chromatographique recueilli , et de conclure qu'il existe dans les eaux (comme dans les sédiments ) une grande variété de substances cycliques et polycycliques conjuguées . En effet , seules ces substances sont susceptibles de fluorescer ( HERCULES , 1968 - S<sup>T</sup> JOHN , 1973 ) .

tion retardée d'autre part ) .Les fractions exclues et retardées sont concentrées séparément dans le même rapport en volume puis analysées en fluorescence .Nous espérons ainsi avoir une idée plus exacte des déterminations de l'intensité de fluorescence de chaque fraction .Cependant ,nous ne saurions attacher beaucoup d'importance aux résultats obtenus par fluorescence ,étant donné les indéterminations possibles dues à l'effet de filtre interne .

Le tableau XIV rassemble ,pour les fractions exclues ( $F_{ex}$ ) et pour les diverses fractions retardées ( $F_{RET} = F_{II}, F_{III}, F_{IV}$ ) ainsi que pour chaque concentration (valeurs de R) :les pourcents de densités optiques à 280 et 450 nm ,les moyennes des pourcents de densités optiques ,et les pourcents de fluorescence .

Ces résultats se trouvent sur la figure 38 :les limites des courbes pour le rapport de concentration  $R = 1$  (eaux non concentrées) fournissent (par extrapolation) les pourcents réels ,dans les eaux ,des principales fractions , et en particulier de la fraction exclue .Comme l'extrapolation de la figure 38 est parfois assez imprécise ,nous avons obtenu les valeurs cherchées au moyen de la figure 39 représentant les pourcents des principales fractions ,non plus ,comme sur la figure 38 ,en fonction du rapport de concentration R ,mais en fonction du pourcent de précipitation. En effet ,nous avons également tracé sur la figure 39 la somme des pourcents de la fraction exclue et de la fraction II ( $F_{ex} + F_{II}$ ) .Or la fraction II devenant nulle à partir de 23 % de précipitation ( $R = 4,2$ ) ,il est évident que la courbe somme de  $F_{ex} + F_{II}$  ainsi que la courbe  $F_{ex}$  ont même point à l'origine et même point à 23 % de précipitation. Entre 0 et 23 % de précipitation ,ces deux courbes sont représentées par la même courbe ,qu'il est aisé de tracer .Ainsi la valeur extrapolée de la fraction exclue est 65,5 % .Par suite ,le pourcent de la somme des fractions retardées ( $F_{III} + F_{IV} + F_{IV}' + F_{IV}''$ ) est égal à 34,5 .

Ces résultats indiquent que la distribution des substances organiques varie avec la concentration des solutions .Jusqu'à présent ,toutes les études effectuées ne semblent pas avoir montré l'existence de ces variations .La majorité des chercheurs travaillant sur les substances organiques des eaux ne paraissent se préoccuper du rapport de concentration des substances étudiées ,chacun travaillant au rapport de concentration qu'il s'est fixé et fournissant les résultats obtenus pour ce seul rapport de concentration choisi de façon arbitraire .Ceci semble entraîner une certaine incohérence dans les études de concentration .Par exemple ,CHRISMAN (1968) choisit un rapport de concentration de 20 , tandis que GJESING (1965) utilise un rapport de concentration de 400 .

C'est pourquoi, nous estimons que la méthode décrite plus haut a l'avantage de fournir, par extrapolation certaine, la distribution des masses moléculaires des substances organiques d'une eau naturelle. Cette méthode peut, en outre, être appliquée plus généralement à toutes les mesures physiques ou chimiques des substances organiques variant de façon empirique avec la concentration.

Sur la figure 40, nous avons représenté sur un même diagramme les courbes d'élution obtenues par absorption à 280 nm, seulement pour les valeurs de R égales à 444; 216; 100; 4,2; 1,5; afin de ne pas surcharger la figure .

Comme il est aisé de le remarquer sur la figure 41 représentant les rapports de concentration R en fonction des numéros des fractions (courbes d'élution) pour les diverses fractions retardées. Les limites des courbes permettent d'obtenir, pour le rapport de concentration 1 (eaux non concentrées) les valeurs extrapolées des fractions  $F_{II}$  à  $F_{IV}$ . Ainsi, grâce à un calibrage de la colonne, il est possible de déterminer la distribution des molécules de la fraction retardée.

$F_{II}$  se confond avec  $F_{ex}$  (fractions n° 26- 27)

$F_{III}$  et  $F_{IV}$  tendent vers les fractions n° 29 -30

$F_{IV'}$  et  $F_{IV''}$  tendent vers les fractions n° 36- 39

Nous avons d'autre part constaté que les substances organiques de masses moléculaires élevées précipitent lorsque la concentration croît, augmentant ainsi la proportion des substances organiques de plus faibles masses moléculaires. C'est ce que nous avons constaté initialement lors de la concentration des eaux.

Quant aux substances minérales, leurs masses restant constantes lors de la concentration, il semble qu'elles n'aient pas de masses ayant une précipitation préférentielle.

Enfin, grâce au calibrage des colonnes de gel Sephadex G 10 effectué auparavant ( FAURE , 1973), nous avons pu déterminer les masses moléculaires moyennes des principales fractions retardées, et connaître , en pourcent, leur distribution. Nous avons fait de même pour les fractions minérales. La figure 42 fournit l'exemple d'une courbe d'élution ( R= 444) . En haut de la figure se trouve le calibrage de la colonne pour les substances organiques d'une part, et pour les substances minérales d'autre part. Compte tenu des calibrages de la colonne, nous pouvons faire les estimations suivantes pour les fractions retardées :

#### substances organiques

19 % des molécules ont des masses moléculaires comprises entre 300 et 700

11 % des substances ont des masses moléculaires comprises entre 200 et 300

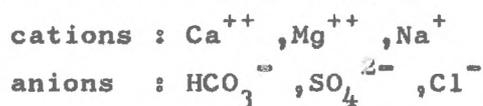
5 % des molécules ont des masses moléculaires inférieures à 200  
substances minérales

Dans tous les cas , nous pouvons distinguer deux fractions différentes, mais d'égale importance . Par suite :

50 % des molécules ont des masses moléculaires comprises entre 400 et 250

50 % des molécules ont des masses moléculaires comprises entre 100 et 180

D'après les analyses effectuées au laboratoire , les éléments majeurs déterminés dans les eaux du Rhône sont :



Par suite , nous pouvons estimer que la fraction minérale ayant les plus faibles masses moléculaires doit être constituée principalement par des substances du type :  $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 172$  ;  $\text{Cl}_2\text{Ca} = 110$  ;  $\text{MgSO}_4 = 120$  ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142$

La fraction minérale ayant les masses moléculaires les plus élevées doit comprendre des composés mixtes du genre  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 334$  et des sels hydratés tels  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 246$  ...

Si nous nous sommes un peu écartés de notre sujet en examinant les fractions minérales , c'est par ce que nous sommes convaincus que les interactions entre substances organiques et minérales ne sont pas négligables .

Pour conclure avec le fractionnement par chromatographie sur gel, nous devons signaler que nous n'avons pu effectuer des mesures nucléaires, pour la fraction retardée, que dans le cas du rapport de concentration le plus élevé (  $R = 444$  ) .

Ces résultats nous fournissent , dans le cas du  $^{137}\text{Cs}$  , les pourcentages suivants :  $F_{\text{ex}} = 26 \%$       $F_{\text{RET}} = 74 \%$

Or ces pourcentages sont à peu près ceux indiquant la répartition des substances minérales dans les fractions exclues et retardées . Ceci implique que le  $^{137}\text{Cs}$  se trouve principalement lié aux substances minérales . Nous avons obtenu les mêmes résultats dans le cas des sédiments ( voir précédemment et : FAURE , (1972) , (1973) ) .

## II.2/ FRACTIONNEMENT PAR ULTRAFILTRATION

Le fractionnement par ultrafiltration ( PRUDHOMME , 1957 - MICHAELS , 1968 - VAN OSS , 1970 ) offre certains avantages . En effet, il est bien souvent inutile de concentrer les eaux ( donc de modifier les substances organiques ) pour obtenir un fractionnement que l'on peut déterminer par mesures d'absorption ou par des mesures nucléaires .

Cependant l'ultrafiltration présente un inconvénient notable : les limites (seuils) des membranes d'ultrafiltration ne sont pas définies avec précision, surtout pour les membranes correspondant à des masses moléculaires élevées où interviennent principalement la nature et la géométrie des molécules à fractionner .

Pour ce qui nous concerne, les eaux du Rhône sont préalablement filtrées sur Millipore 0,45  $\mu$  avant d'être soumises à l'ultrafiltration . La détermination de la concentration des substances ayant traversé la membrane est effectuée par comparaison de l'absorption optique du filtrat à celle de l'eau non filtrée, prise comme référence .

Plusieurs longueurs d'ondes sont nécessaires ( 220, 280, et 450 nm ) si l'on veut avoir une certaine exactitude . En effet, certaines interactions entre soluté et solvant ( variations de l'hydratation des solutés ayant traversé les membranes ) ainsi que peut-être entre soluté et membranes d'ultrafiltration sont probablement responsables des variations anormales observées pour certaines longueurs d'ondes et pour certaines membranes .

C'est pourquoi nous avons établi nos résultats à partir des valeurs moyennes obtenues .

Pour cette étude nous avons utilisé :

une cellule d'ultrafiltration Sartorius SM.16 244 , mise sous pression par une bouteille d'azote, les pressions étant choisie entre 1 et quelques bars selon les membranes utilisées

les membranes ayant les domaines d'arrêt et les références suivantes :

1 000 Millipore, Pellicon PSAC

~~10 000~~ Sartorius, SM 117 39

25 000 Millipore, Pellicon PSED

70 000 Sartorius, SM 117 32

100 000 Sartorius, SM 117 30

Les résultats obtenus sont consignés sur la figure 43 , sur laquelle

nous avons également porté les résultats obtenus grâce au fractionnement sur gels Sephadex (en ordonné les pourcents de molécules de masses moléculaires inférieures aux valeurs correspondantes des masses moléculaires (M.M.) définies en abscisse ).

La figure 43 représente donc la distribution des masses moléculaires des substances organiques des eaux du Rhône .L'allure de la courbe indique que la majorité des substances organiques ont des masses moléculaires inférieures à 1000 .D'autre part presque un tiers (29,5 %) des molécules ont des masses moléculaires comprises entre 700 et 1000 .

Le changement de pente de la courbe après 25000 indique la présence d'une quantité non négligeable de substances ayant des masses moléculaires élevées : 10 % des molécules ont des masses moléculaires supérieures à 70000 .

Ces résultats sont encore plus évidents sur la figure 43 ,où les pourcents de chaque intervalle représentent la quantité de molécules ayant des masses moléculaires comprises entre les valeurs limites définies par ces intervalles .

Les résultats obtenus par ultrafiltration des eaux du Rhône sont notablement différents de ceux cités par GJESSING (1970) qui a fractionné des eaux naturelles par ultrafiltration avec des membranes Diaflo de domaine d'arrêt 1000 ,10000 et 20000 .Cependant ,nous ne pouvons comparer nos résultats à ceux de GJESSING pour trois raisons essentielles :

les échantillons utilisés par GJESSING sont :

- différents de ceux du Rhône

- utilisés pour l'ultrafiltration après avoir été concentrés

(donc nécessairement modifiés )

les méthodes de détermination des quantités de substances organiques ne sont pas les mêmes que celles que nous avons utilisées .

## II.3/ CONCLUSIONS

Les méthodes utilisées ,aussi bien la chromatographie sur gel que l'ultrafiltration ,permettent de connaître la distribution des masses moléculaires des substances organiques (et même minérales) solubles dans les eaux naturelles .

D'autre part ,la méthode de concentration permet de déterminer de façon continue la variation d'un paramètre (densités optiques ,fluorescence ,conductivité ,radioactivité ...) propre des substances organiques ou minérales en fonction de la concentration .En outre ,elle permet de déterminer ,par extrapolation ,la valeur de ce paramètre pour les eaux non concentrées ,lorsqu'il est impossible (ou difficile) de l'obtenir en raison du manque de sensibilité d'une méthode ou d'un appareil .

Ainsi ,les méthodes utilisées peuvent permettre de connaître de façon plus sûre les principales caractéristiques physiques et chimiques des eaux naturelles ,et d'apporter un outil supplémentaire dans les études de pollution ,chimique ou radioactive ,des eaux naturelles .

3<sup>ème</sup> PARTIE

RELATIONS EAUX-SEDIMENTS

Nous examinerons successivement les relations eaux-sédiments relatives à l'extraction , la purification ,le fractionnement et l'identification des substances organiques .

I -EXTRACTION

Absorption des solutions obtenues à l'extraction.

Dans le cas des sédiments et des eaux du Rhône nous avons mesuré les densités optiques à 280 et 450 nm ainsi que le rapport  $K = D.O.(450) / D.O.(280)$  (15) de ces densités optiques, pour les solutions obtenues. Ce rapport K présente, à notre avis, un intérêt évident: il permet de comparer, pour différents échantillons, la valeur qualitative de l'oxydation des substances organiques.

C'est pourquoi dans le tableau XV A nous avons fait figurer les valeurs de K obtenues pour chaque méthode d'extraction de sédiment utilisée, ainsi que pour les différentes valeurs de R obtenues pour les eaux concentrées. La valeur de K pouvant varier avec la concentration des solutions, en raison des précipitations dues à l'effet de concentration, ont été comparées pour des concentrations à peu près voisines, dans le cas du sédiment. Dans le cas des eaux on constate, en examinant le tableau XV A que K ne varie que faiblement avec la concentration.

La valeur de K pour les eaux est la même que celles obtenues pour le sédiment dans le cas des substances peu oxydées (K faible).

D'autre part, si l'on se base sur les absorptions à 280 nm et si l'on compare les résultats obtenus dans le cas des sédiments extraits par  $\text{NaOH } 10^{-1} \text{ N}$  et le cas des eaux, on constate que 8 grammes de sédiment équivalent à 7 litres d'eau en quantité de substances organiques dissoutes.

Si l'on se base sur l'absorption à 450 nm, 8 grammes de sédiment équivalent à 10 litres d'eau. Par suite, 8 grammes de sédiment semblent être en équilibre avec 7- 10 litres d'eau.

(15) le rapport des solutions organiques pour deux longueurs d'onde d'absorption a été souvent utilisé par certains auteurs en vue de comparer des échantillons différents. Cependant, la valeur de K n'est pas définie pour deux longueurs d'ondes bien déterminées.

Bien que d'autres valeurs aient été choisies parfois de façon arbitraire (FLAIG, (1970); KLEINHMPFEL, HIEKE, (1965), nous avons utilisé les valeurs de 280 et 450 nm, dont l'une fournit la valeur de l'absorption moyenne des groupements carboxyliques, et l'autre caractérise l'oxydation des substances organiques (quinones polycycliques, par exemple).

II PURIFICATION

Relations matière minérale - matière organique

La méthode de purification par chromatographie sur gel ( DE BORGER , 1967 - SATO , KUMADA , 1967 ) nous permet de connaître , grâce à l'examen de la courbe d'élution chromatographique , la quantité de substances organiques éluées avec l'ensemble des substances minérales , c'est à dire ayant un comportement analogue pour le fractionnement moléculaire .

C'est ainsi que l'élimination des substances minérales entraîne la perte d'une certaine quantité de substances organiques .

Le tableau XV B fournit , dans le cas des eaux et celui des sédiments les pourcents (16) de substances organiques " associées " aux substances minérales . Il est aisé de constater que , dans le cas des sédiments , un excès alcalin entraîne une augmentation du pourcentage . De même dans le cas des eaux , une augmentation de rapport de concentration se traduit par une augmentation du pourcentage , la disparition de molécules de solvant provoquant la précipitation des molécules de masses élevées . La comparaison des eaux non concentrées et des substances organiques extraites des sédiments pour les solutions sodiques de faibles normalités ( donc ayant subi de faibles modifications ) indique une similitude : 10 % dans le cas de la soude  $10^{-2}$  N et 12,5 % (16) dans le cas des eaux non concentrées .

---

(16) La valeur de 12,5 % pour les eaux non concentrés est obtenue par extrapolation de la courbe reliant les pourcents définis ci-dessus aux rapport de concentration R.

### III FRACTIONNEMENT.

Fractionnement des solutions obtenues par chromatographie sur gel  
et par ultrafiltration.

III.1/ DISTRIBUTION MOLECULAIRE.

Les méthodes de fractionnement appliquées aux sédiments et aux eaux du Rhône permettent de comparer la distribution moléculaire des substances organiques dissoutes dans la solution étudiée. Ainsi la figure 44 fournit cette distribution dans le cas des eaux, et dans celui des sédiments extraits d'une part par Na OH  $10^{-1}$  N et d'autre part par NaOH  $10^{-2}$  N les résultats obtenus ont été analysés précédemment (FAURE (1972-1973) et ci-dessus. Nous rappellerons simplement que chaque pourcentage se trouvant en ordonnées de la figure 44 représente la quantité de substances organiques (établie à partir d'une moyenne de valeurs obtenue par absorption) de masses moléculaires supérieures à la valeur correspondante de l'abscisse ( en unité de masses moléculaires: M.M. )

L'examen de la figure 44 indique que pour les fractions de masses moléculaires supérieures à 1000, les pourcentages obtenus présentent l'ordre croissant suivant: sédiments (i NaOH  $10^{-1}$  N), sédiments ( NaOH  $10^{-2}$  N), eaux. Pour les fractions de masses moléculaires inférieures à 1 000 l'ordre est inverse. Cependant il convient de noter, que la distribution obtenue, bien qu'elle situe le cas des eaux un peu à part des sédiments, fait penser que les substances extraites de sédiments sont modifiées (même dans le cas de l'extraction par NaOH  $10^{-2}$  N), alors qu'elles sont pratiquement pas dans le cas des eaux non concentrées.

Ainsi, nous pouvons estimer que la distribution réelle des substances organiques des sédiments doit être beaucoup plus proche de celles des eaux que celles obtenue dans le cas des extractions étudiées.

Enfin, afin de démontrer ce qui a été dit un peu plus haut, nous avons tracé sur la figure 45, les pourcentages définis pour la figure 44, en fonction de la normalité N en Na OH, ( le cas des eaux correspondant à une normalité en NaOH égale à zéro) pour chaque valeur mesurée ( en unité de masses moléculaires). Les valeurs 200, 300 et 700 proviennent de la chromatographie sur gel G 10 tandis que les autres valeurs proviennent de l'ultrafiltration. Les points obtenus pour les sédiments étant alignés, dans tous les cas, avec ceux obtenus pour les eaux, nous en déduisons que la distribution moléculaire des sédiments est la même que celle des eaux, les variations de la figure indiquant les modifications des substances organiques extraites. En effet les valeurs correspondantes aux eaux sont les mêmes que celles obtenues pour les sédiments par extrapolation .

## III.2/ COMPARAISON DES COURBES D'ELUTION CHROMATOGRAPHIQUES

L'examen des courbes d'élution obtenues permet également une comparaison des substances organiques des eaux et des sédiments .

Sur la figure 46 , nous avons tracé sur un même diagramme , les courbes d'élution obtenues par chromatographie sur gel G 10 , dans le cas des eaux et dans celui des sédiments extraits par NaOH  $10^{-2}$  N .

Malgré certaines différences , la similitude de la distribution est notable . A ce sujet , nous signalons que HALL (1970) a observé un comportement chromatographique analogue sur gel Sephadex G 25 pour des échantillons de sédiments et d'eaux du lac Mary (Etats Unis) et des différences dans le cas du gel Sephadex G 75 .

IV IDENTIFICATION

## IV.1/ ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES PRINCIPALES FRACTIONS OBTENUES

## PAR CHROMATOGRAPHIE SUR GEL SEPHADEX G 10

Les principales fractions obtenues par chromatographie sur gel Sephadex G 10 ont été analysées en spectroscopie ultraviolette et visible .Nous avons comparé les spectres de fractions correspondantes ( courbes d'élu-tion ) de substances organiques provenant d'extractions par NaOH  $10^{-1}$  N , NaOH  $10^{-2}$  N pour les sédiments ,et de concentrations de rapports R égaux à 18,5 et 444 pour les eaux .

Dans tous les cas les maxima obtenus sont les mêmes avec cependant quelques légères différences .

A titre d'exemple ,la figure 47 fournit la comparaison des spectres obtenus pour les sédiments ( extraction  $10^{-1}$  N ) et pour les eaux ( rap-port R = 444 ) .

On remarque que ,dans le domaine du visible ,l'absorption est nota-blement plus élevée dans le cas des sédiments que dans celui des eaux . En effet ,l'oxydation des sédiments semble en être la raison .

## IV.2/ EXTRACTION DES PRINCIPALES FRACTIONS OBTENUES PAR CHROMATOGRAPHIE

## SUR GEL G 10

Les principales fractions obtenues par chromatographie sur gel Sephadex G 10 ,dans le cas des sédiments et dans celui des eaux ,ont été extraites par le chloroforme et par l'éthanol ,puis fractionnées à nouveau par chro-matographie sur couches minces .Les diverses fractions obtenues ont été enregistrées en spectroscopie visible et ultraviolette .

Pour les valeurs de  $R_f$  voisines ,et pour des fractions correspondantes les spectres obtenus dans le cas des eaux et dans celui des sédiments sont très voisins .Il convient de noter que les fractions obtenues par chro-matographie sur couches minces ne sont pas des substances pures et n'ont pas été identifiées .

Cependant ,les substances extraites par le chloroforme font apparaître des spectres significatifs d'hydroquinones polycycliques ( SCOTT ,1964 - Mc. GRATH ,1972 ) dont les proportions des divers constituants paraissent être sensiblement les mêmes pour le cas des eaux et des sédiments .

Les substances extraites par l'éthanol semblent être des phénols substitués, tels xylénols, méthoxyphénols et acides phénols. Nous avons remarqué, comme dans le cas des substances extraites par le chloroforme une similitude en spectroscopie d'absorption pour les substances correspondantes obtenues pour les sédiments et pour les eaux.

Les déplacements chimiques mesurés par la variation du pH des solutions, significatifs des dérivés phénoliques, sont également semblables pour les eaux et pour les sédiments. A titre d'exemple, la figure 48 A permet, dans le cas de l'éthanol la comparaison des substances extraites par  $\text{NaOH } 10^{-1} \text{ N}$  pour les sédiments (traits pleins) et des substances concentrées dans le rapport  $R = 444$  pour les eaux (traits pointillés) en solution dans l'éthanol.

La figure 48 B fournit les spectres des mêmes substances en solution alcaline dans l'éthanol.

Pour les sédiments, le  $R_f$  est égal à 0,74, tandis que pour les eaux il est égal à 0,80.

Enfin des tests positifs au réactif au chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ,  $6 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $6 \text{ H}_2\text{O}$ ) indiquent qu'il s'agit bien de phénols.

Les résultats obtenus dans les cas du chloroforme et de l'éthanol ne représentent qu'une partie des substances organiques. Cependant, la similitude des spectres obtenus dans le cas des sédiments et dans celui des eaux laisse supposer que les molécules organiques sont quantitativement les mêmes dans les eaux et dans les sédiments.

#### IV.3/ POLARITE DES SUBSTANCES ORGANIQUES

De nombreuses extractions à partir de solutions organiques provenant des sédiments ou des eaux du Rhône ont été effectuées notamment avec des solvants non polaires tels l'éther de pétrole, le benzène, le toluène, l'hexane et le chloroforme.

Avec chacun des solvants utilisés des substances ont été extraites aussi bien dans le cas des eaux que dans celui des sédiments dans des proportions semblables comme l'indiquaient les mesures effectuées en spectroscopie ultraviolette.

Ceci indique qu'il existe, aussi bien dans les eaux que dans les sédiments, une classe de substances organiques hydrophobes pouvant être d'origine naturelle, qui se trouvent "solubilisées" grâce à la présence de substances hydrophiles, par suite d'interactions analogues entre ces

deux classes de substances (17)

Ces résultats ont été mis en évidence par KHAN ,SCHNITZER ,1972 - OGNER ,SCHNITZER ,1970 - SCHNITZER ,OGNER ,1970 )qui estiment que les acides humiques des sols sont capables de fixer fortement des substances hydrophobes ,d'augmenter leur mobilité dans le milieu aquatique ,et de jouer un rôle important et peu connu jusqu'ici dans la pollution chimique .

D'autre part ,HALL ,1970 ,note la présence de dibutyles phtalates d'origine naturelle dans les produits de dégradation des substances organiques du lac Mary .

Ceci montre l'étonnante capacité de "fixation" de la matière organique depuis des substances fortement polaires jusqu'à des substances très peu polaires .C'est d'ailleurs de cette façon que certaines substances organiques non polaires , (hydrocarbures),résultant de la pollution industrielle ou ménagère ,se trouvent solubilisées en faibles quantités notamment dans les eaux de fleuve ( HERRTJES ,MEIJERS,(1970) - HITES ,BIEMAN ,1972 ) .

#### IV.4/ DISTINCTION ENTRE ACIDES HUMIQUES ET ACIDES FULVIQUES

Le fractionnement des substances humiques et fulviques par acidification par HCl nous a permis ,aussi bien dans le cas des eaux que dans celui des sédiments ,d'obtenir des courbes permettant de mettre en évidence un palier(ou valeur limite)de précipitation ( FAURE ,PICAT,1973 ). La valeur de ce palier dépend de la concentration des solutions .Cependant la valeur limite obtenue pour la normalité en HCl est la même dans tous les cas aussi bien pour les eaux que pour les sédiments .Cette valeur voisine de 0,25 - 0,30 N constitue une similitude de plus dans la comparaison eaux-sédiments du Rhône : les acides humiques précipitent aussi bien pour les eaux que pour que pour les sédiments ,lorsque la normalité en HCl de la solution a une valeur limite .

La figure 49 fournit sur un même diagramme et pour des mesures en absorption à 280 et 450 nm,ainsi que le pH,les courbes de précipitation (en pourcents pour les densités optiques et unités de pH pour les pH) des acides humiques en fonction de la normalité en HCl dans le cas des sédiments (extraction NaOH  $10^{-1}$  N) et dans le cas des eaux (rapport 17,8).

---

(17) A ce sujet ,DANLIKER ,SAUSSURE (1971) ont étudié l'action de certains ions et le rôle de la structure de l'eau sur la solubilisation des substances hydrophobes .

## V CONCLUSIONS

Tous les résultats obtenus indiquent de façon sûre que les substances organiques des sédiments et des eaux du Rhône sont les mêmes qualitative-ment et certainement quantitativement ,à condition d'admettre cependant certaines différences minimales .

Ces résultats ne nous étonnent pas ,car nous estimons ,ce que d'ail- leurs on peut penser a priori ,que le système eaux-sédiments constitue un ensemble dans lequel les interactions chimiques et physico-chimiques sont analogues .Ce système est en fait un équilibre hétérogène de deux phases :l'une solide ( sédiments ) et l'autre liquide ( eaux ) possédant des propriétés voisines .Il semble logique que les substances organiques solubilisées dans les eaux ,provenant de déchets organiques naturels ou de la pollution chimique ,soient fixés par les sédiments du lit du Rhône, et que réciproquement les substances des sédiments puissent se solubili- ser dans les eaux : d'où l'équilibre chimique obtenu .

D'ailleurs les résultats que nous avons obtenus sont confirmés par l'étude de GRANOVSKAYA et al. ,(1969) qui ont démontré que les acides humiques provenant d'eaux et de sols ,fractionnés par chromatographie et enregistrés en spectroscopie ultraviolette et infrarouge sont sem- blables .REUTER ,PERDUE ,(1972) ont également montré ,grâce à un fraction- nement sur gel ,suivi de l'analyse spectroscopique en infrarouge et en résonance magnétique nucléaire que les acides humiques des sols sont semblables à ceux des eaux de rivières .

Nous estimons que les résultats obtenus peuvent avoir une importance notable dans l'étude de la pollution du Rhône ou même d'un autre cours d'eau .En effet ,si les eaux et les sédiments possèdent les mêmes subs- tances organiques ,toute étude menée au sujet de ces substances ,pour les eaux ,doit avoir les mêmes incidences sur les sédiments et récipro- quement .

## CONCLUSIONS GENERALES

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence les conclusions suivantes :

- les substances organiques des sédiments et des eaux du Rhône sont sensiblement les mêmes ,Ce résultat n'est pas surprenant étant donné les interactions chimiques eaux-sédiments.

- les substances organiques les plus réactives, par ce que les plus nombreuses, vis-à-vis de la pollution radioactive sont des substances ayant des masses moléculaires relativement faibles (inférieures à 1000) .Cependant on ne doit pas négliger certaines fractions de masses moléculaires élevées ( 1000 à 100000 ).

- la complexation d'un élément avec les substances organiques de masses moléculaires supérieures à 700 est fonction de la nature de cet élément .Elle peut être déterminée empiriquement à partir de la position d'un élément dans la classification périodique .

- les résultats obtenus dans le cas de la pollution radioactive peuvent être extrapolés à la pollution chimique d'une façon plus générale .

- les résultats relatifs aux interactions eaux-sédiments obtenus dans le cas du Rhône peuvent être extrapolés à d'autres cours d'eaux ,bien que la distribution moléculaire et la nature des constituants organiques ,et même minéraux ,soient différents de celles du Rhône .

Enfin les résultats obtenus nous amènent à formuler certaines remarques qu'il serait intéressant d'examiner :

- que deviennent les interactions eaux - sédiments à l'embouchure du Rhône ? Quel est l'effet du gradient salin sur ces interactions et sur les distributions moléculaires respectives des matières organiques des eaux et des sédiments marins ?

- quels sont les modes de fixation des radioéléments ou éléments chimiques stables en milieu marin ? Il est certain que l'influence du sel peut être non négligeable sur la solubilité et la précipitation des constituants organiques ,lorsque l'on connaît l'effet de certains cations minéraux sur la floculation des substances organiques .

C'est un sujet qui mériterait une étude approfondie !

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - ANDELMAN J.B. , CARUSO S.C. , (1971)  
Concentration and separation Techniques  
" Water and water Pollution Handbook " , vol. 2 , 484-582, CIACCIO L.L.  
(Ed.) , Dekker , New York
- 2 - BLACK A.P. , CHRISTMAN R.F. , (1963)  
J. Am. Wat. Works Ass. , 55 , 897-912
- 3 - BLUMER M. , (1961)  
Science , 134 , 474-475
- 4 - BREGER I.A. , (1963)  
Organic Geochemistry , Pergamon Press , Oxford
- 5 - BROGDEN W.B. , (1971)  
Univ. Microfilms , Ann Arbor , Michigan , n° 72.18601  
Diss. Abst. Int. B 1972 , 32 , (12) (Pt.1) , 7200
- 6 - BUDZIKIEWICK H. , DJERASSI C. , WILLIAMS D.H. , (1967)  
Mass spectrometry of organic compounds , Holden-Day
- 7 - BUTLER J.H.A. , DOWING D.T. , SWABY R.J. , (1964)  
Australian J. Chem. , 17 , 817-819
- 8 - BUTLER J.H.A. , LADD J.N. , (1969)  
Aust. J. Soil Res. , 7 , 229-239
- 9 - CARR C.W. , (1961)  
Dialysis , ds. " Physical Methods in Chemical Analysis " , Berl W.G.  
(Ed.) , vol. 4 , Academic Press
- 10- CHALUPA J. , (1963)  
Scientific Papers from Inst. Chem. Tech. , Prague , Technology of Water  
7 , 18-54
- 11- CHAMPLIN J.B.F. , DUNNING H.N. , (1958)  
Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Preprints , 3 (4C) , C17-C23
- 12- CHESHIRE M.V. , CRANWELL P.A. , FALSHAW C.P. , FLOYD A.D. , HAWORTH R.D. (1967)  
Tetrahedron , 23 , 1669-1682
- 13- CHESHIRE M.V. , CRANWELL P.A. , HAWORTH R.D. , (1968)  
Tetrahedron , 24 , 5155-5167
- 14- CHRISTMAN R.F. , GHASSEMI M. , (1966)  
J. Am. Water Works Ass. , 58 , (6) , 723-741
- 15- CHRISTMAN R.F. , (1968)  
Symposium on organic matter in natural waters, Univ. of Alaska, 181-198
- 16- CLAR E. , (1964)  
Polycyclic hydrocarbons , Academic Press , London

- 17 - COLLMAN J.P. ,(1966)  
 Reaction of ligands Coordinated with Transition Metals  
 Ds. " Transition Metal Chemistry " ,vol. 2 ,chap. 1  
 Carlin R.L. (Ed.) ,Dekker ,New York
- 18 - COMMONWEALTH BUREAU OF SOILS ,(1966)  
 Bibliography on Extraction of Soil Organic Matter ,(1966-1938)  
 CBS 1117 ,Harpندن ,England (24 pages)
- 19 - DANLIKER W.E. ,DE SAUSSURE V.A. ,(1971)  
 The chemistry of Biosurfaces ,vol. 1 ,Hair M.L. ,(Ed.),Deller,New York
- 20 - DEAN F.M. ,(1963)  
 Naturally occurring oxygen ring compounds,Butterworth ,London
- 21 - DE BORGER R. ,(1967)  
 Revue de l'agriculture ,4 ,555-565
- 22 - DE BORGER R. ,(1972)  
 Revue de l'agriculture ,1 ,37-51
- 23 - DETERMANN H. ,(1969)  
 Chromatographie sur gel.Filtration,perméation,tamissage moléculaire,  
 Masson ,Paris
- 24 - DEUTSH B. ,LEVERE R.D. ,LEVINE J. ,(1963)  
 J.Clin.Path. ,16 ,183
- 25 - DORMAAR J.F. ,(1967)  
 Geoderma ,1 ,131-138
- 26 - DUBACH P. ,MEHTA N.C. ,JAKAB T. ,MARTIN F. ,ROULET N. ,(1964)  
 Geochim.Cosmochim.Acta ,28 ,1567-1578
- 27 - DUURSMA E.K. ,(1965)  
 The dissolved organic constituents of sea water ,ds. " Chemical  
 Oceanography " ,vol. 1 ,Riley J.P.,Skirrow G. ,(Eds.),Academic Press
- 28 - EDGELL M.H. ,HUTCHINSON C.A. ,SINSHEIMER R.L. ,(1968)  
 Progress in Separation and Purification ,vol. 2,1-22,Gerritsen Ed.  
 Wiley Interscience
- 29 - EDWARD J.T. ,(1966)  
 Advance in chromatography ,vol.2 ,63-98 ,Giddings ,Keller Eds.,Dekker
- 30 - FALK J.E. ,(1964)  
 Porphyrins and Metalloporphyrins ,Elsevier ,Amsterdam
- 31 - FAURE J. ,(1972)  
 Rapport CEA R 4335
- 32 - FAURE J. ,(1973)  
 Rapport CEA R 4443
- 33 - FAURE J ,VIALLET P. ,GRAUBY A. ,PICAT P. ,(1972)  
 C.R.Acad.Agric. (FRANCE),58 ,(6) ,377-383

- 34 - FAURE J. ,VIALLET P. ,PICAT P. ,(1973)a  
A paraître : Chimie et Industrie
- 35 - FAURE J. ,PICAT P. ,(1973)b  
Science du Sol ,2 ,91-96
- 36 - FELBECK G.T. ,Jr. ,(1965)  
Advances Agronom. ,17 ,327-367
- 37 - FERRARI G. ,DELL'AGNOLA G. ,(1963)  
Soil Sci. ,418-421
- 38 - FISCHER L. ,(1970)  
An Introduction to Gel Chromatography, T.S. Work , E. Work Eds., Wiley Interscience
- 39 - FLAIG W. ,(1970)  
Science du Sol ,2 ,39-72
- 40 - FLAIG W. ,(1971)  
Soil Sci. ,(1) ,19-33
- 41 - FLAIG W. ,BEUTELSPACHER H. ,(1968)  
Symp. on Use of Isotopes and Rad. in Soil Org. Mat. Studies , Vienne
- 42 - FLODIN P. ,GELOTTE B. ,PORATH J. ,(1960)  
Nature ,4749 ,493-494
- 43 - GIDDINGS E.T. ,KELLER R.A. ,(1961)  
Chromatography ,chap. 6 ,Heftmann Ed. ,Reinhold
- 44 - GILES C.H. ,EASTON I.A. ,(1966)  
Advances in Chromatography ,vol. 3 ,67-84 ,Giddings ,Keller Eds. , Dekker
- 45 - GJESSING E.T. ,(1965)  
Nature ,108 ,1091-1092
- 46 - GJESSING E.T. ,(1970)a  
Vatten. ,26 ,(2) ,135-143
- 47 - GJESSING E.T. ,(1970)b  
Envir. Sci. Technol. ,4 (5) ,437-438
- 48 - GOLDBERG M.C. ,DE LONG L. ,(1971)  
Envir. Sci. Technol. ,5 (2) ,161-162
- 49 - GRANATH K. ,(1964)  
New biochemical separation ,111 ,A.T. JAMES ,L.J. MORRIS Eds., London
- 50 - GRANOVSKAYA G.L. ,ZIMINA N.Z. ,SMENOV A.D. ,MAZO A.A. ,VEISSENBERG N.V. (1969)  
Tr. Vsesuzh. Gos. Univ. ,76-80
- 51 - GRANSCH J.A. ,EISMA E. ,(1966)  
Ds. "Advances in Organic Geochemistry " ,Hobson G.D. ,Speers G.C. ,Eds. , Pergamon Press, Oxford
- 52 - HAISSINSKY M. ,ADLOFF J.P. ,(1968)  
Dictionnaire Radiochimique des éléments ,Sadesi ,Genève

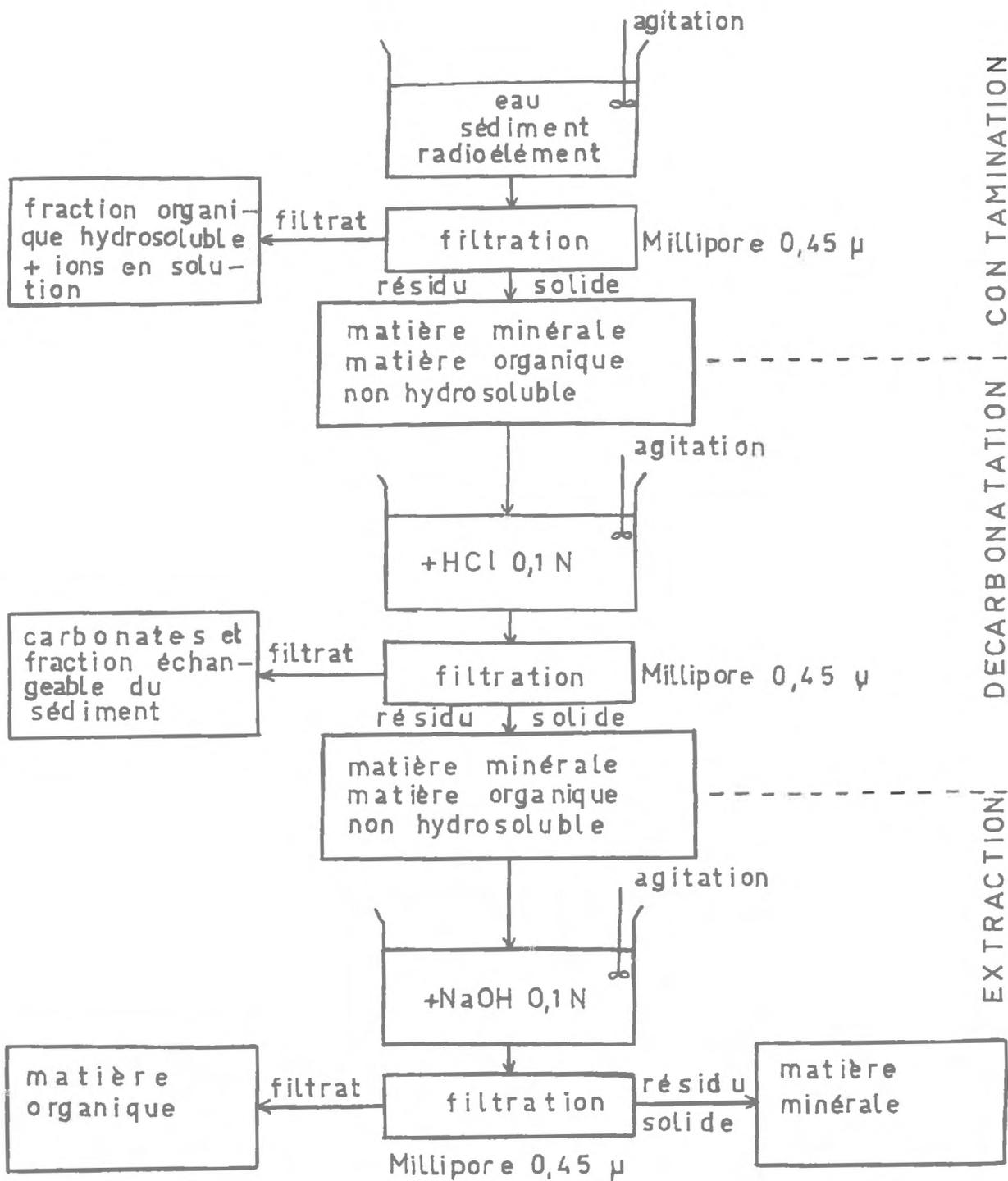
- 53 - HALL K.J.F., (1970)  
Thèse, Univ. Microfilm, Ann Arbor , Michigan , n° 71 . 295,329 pages
- 54 - HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS , (1962/1963)  
The chemical Rubber Pub . Co. ,Hodgman C.D. Ed. , Cleveland
- 55 - HANSEN E.H ,SCHNITZER M. ,(1969)  
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. ,33 , 29-36
- 56 - HAWORTH R.D. ,(1956)  
Nature , 208 , 5015, 1051-1052
- 57 - HAWORTH R.D. ,(1971)  
Soil Sci., 111 , 71- 79
- 58 - HERCULES D.M.,(1968)  
Fluorescence and phosphorescence Analysis, Wiley Interscience
- 59 - HERRTJES M. , MEIJERS A.P.,(1970)  
Wasser. Abwasser, 111 (2), 61-65
- 60 - HIEBER W. (1970)  
Metal Carbonyls, Forty Years J. Research  
Ds."Advances in Organometallic Chemisty" Vol. 8, 1-28  
STONE F.G.A., WEST R.(Eds) ,Academic Press.
- 61 - HITES R.A., BIEMANN K.(1972)  
Science ,178 ,(4057), 158-160
- 62 - HODGSON G.W., BAKER B.L. ,(1967)  
Chem. Geol. , 2 , 187-198
- 63 - HODGSON G.W. ,MITCHON B., TAGUCHI K., BAKER B.L., PEAKE E., (1968)  
Geochim. Cosmochim. Acta, 32 , 737-772
- 64 - HOOD D.W., (1970)  
Organic matter in natural waters, Inst. of Marine Science, Univ. of  
Alaska, College, Alaska
- 65 - HORI S., OKUDA A., (1961)  
Soil Sci. Plant Nutr. (Tokyo) , 7, (1), 4
- 66 - HUNTER J.V., RICKERT D. A. (1971)  
"Water and water Pollution Handbook" , vol. 3, chap.20, 1121-1164,  
Dekker, New York
- 67 - HURST H.M., BURGESS N.A. ,(1967)  
Ds. "Soil Biochemistry" , Mc Laren A.;D., Peterson G.;H., Eds., Dekker,  
New York
- 68 - JEFFREY L.M., HOOD D.W., (1958)  
J. Marine Research, 17 , 247-271
- 69 - KHAILOV K.M., (1968)  
Geokhimiya, n° 5, 595-603
- 70 - KHAN S.U., SCHNITZER M., (1972)a  
Can. J. Soil Sci. , 52 , 43-51

- 71 - KHAN S.U., SCHNITZER M., (1972)b  
Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 745-754
- 72 - KIBUKAMUSOKE J.W., WILKS N.E., (1965)  
Lancet i, 301-302
- 73 - KLEINHEMPEL D., HIEKE W., (1965)  
Albrecht thaer Archiv., 9 (2); 165-172
- 74 - KONONOVA M.M., (1966)  
Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility, 2nd ed., Pergamon, Oxford
- 75 - KUMADA K., SUZUKI A., (1961)  
Nature, 191, 415-416
- 76 - LADD J. N., (1969)  
Soil Sci. 107 ,4, 303-306
- 77 - LAMMERS W.T., (1966)  
Natural water fractionation,  
Association Internationale de Limnologie Théorique et Appliquée,  
Congré en Pologne (1965)  
Sladeczek Ed., vol. 16, p. 452-457
- 78 - LANG L. ,(1963)  
Absorption spectra in the ultraviolet and visible region , 3<sup>rd</sup> Ed. ,  
Publishing House Hungarian Academy of Sciences ,Budapest
- 79 - LEVESQUE M. ,(1972) ,  
Soil Sci. ,113 ,(5) ,346-353
- 80 - LINDQVIST I. ,(1967)  
Acta Chem.Scand. ,21 ,2564-2566
- 81 - MACEK K. ,(1961)  
Techniques of liquid-liquid partition chromatography ,  
Ds. " Chromatography " ,chap. 7 ,Heftmann Ed. ,Reihold
- 82 - MARTIN F. ,DUBACH P. ,MEHTA N.C. ,DEUEL H. ,(1963)  
Z.Pflanzenernähr.Düng. ,Bodenkunde ,103 ,27-39
- 83 - MATSUDA K. ,SCHNITZER M. ,(1972)  
Soil Sci. ,114 ,(3) ,185-193
- 84 - Mc DONALD H.J. ,(1961)  
Theoretical basis of Electrophoresis and electrochromatography  
Ds. " Chromatography " ,chap. 9 ,Heftmann Ed. ,Reihold
- 85 - Mc GRATH D. ,(1967)  
Nature ,215 ,1414
- 86 - Mc GRATH D. ,(1967)  
Ds. " Transactions of the International Symposium : Humus et Planta  
IV " ,Prague ,236-239

- 87 - Mc GRATH D. ,(1971)  
Geoderma ,7 , (3/4) ,167-176
- 88 - MANSKAYA S.M. ,DROZDOVA T.V. ,(1968)  
Geochemistry of organic substances ,Pergamon ,Oxford
- 89 - MEHTA N.C. ,DUBACH P. ,DEUEL H. ,(1963)  
Z.Pfl.Ernähr.Düng.Bodenk. ,128-137
- 90 - MICHAELS A.S. ,(1968)  
Ultrafiltration ,ds. "Progress in Separation and Purification " ,  
vol. 1 ,E.S. Perry Ed. ,Wiley ,New York ,297-334
- 91 - MILLSON M.F. ,MONTGOMERY D.S. ,BROWN S.R. ,(1966)  
Geochem.Cosmochim.Acta ,30 ,207-221
- 92 - MOSCHOPEDIS S.E. ,(1962)  
Fuel ,London ,41 ,425-435
- 93 - NICHOLS J.B. ,BAILEY E.D. ,(1960)  
Physical Methods ,Techniques of organic chemistry ,Weissberger Ed. ,  
Interscience
- 94 - OGNER G. ,SCHNITZER M. ,(1970)  
Science ,170 ,317-318
- 95 - PARSONS J.W. ,(1971)  
Ds. " Reports on the progress in Applied Chemistry during 1970 "  
Society of Chemical Industry ,London ,55 ,411-422
- 96 - PICAT P. ,GRAUBY A. ,(1969)  
Ds. " Symposium International de Radioécologie " ,Cadarache ,8-12 sept.  
33-81
- 97 - PLUMB R.J. ,Jr. ,(1968)  
The Iron-Organic relationship in Lake Mary ,Thèse ,Water Chemistry ,  
University of Wisconsin
- 98 - POSNER A.M. ,(1963)  
Nature ,198 ,4886 ,1161-1163
- 99 - PRUDHOMME R.D. ,(1957)  
Chim.Anal. ,39 ,133-141
- 100- RADDA G.K. ,DODD G.H. ,(1968)  
Ds. " Luminescence in Chemistry " ,page 191 ,Van Nostrand ,Bowen E.J.Ed.
- 101- RASHID M.A. ,(1971)  
Soil Sci. ,111 (6) ,298-306
- 102- REILAND J. ,(1971)  
Meth.Enzymol. ,22 ,287-321
- 103- FEUTER J.H. ,PERDUE E.M. ,(1972)  
U.S.Nat.Tech.Inform.Serv. ,PB Rep. n°210 714

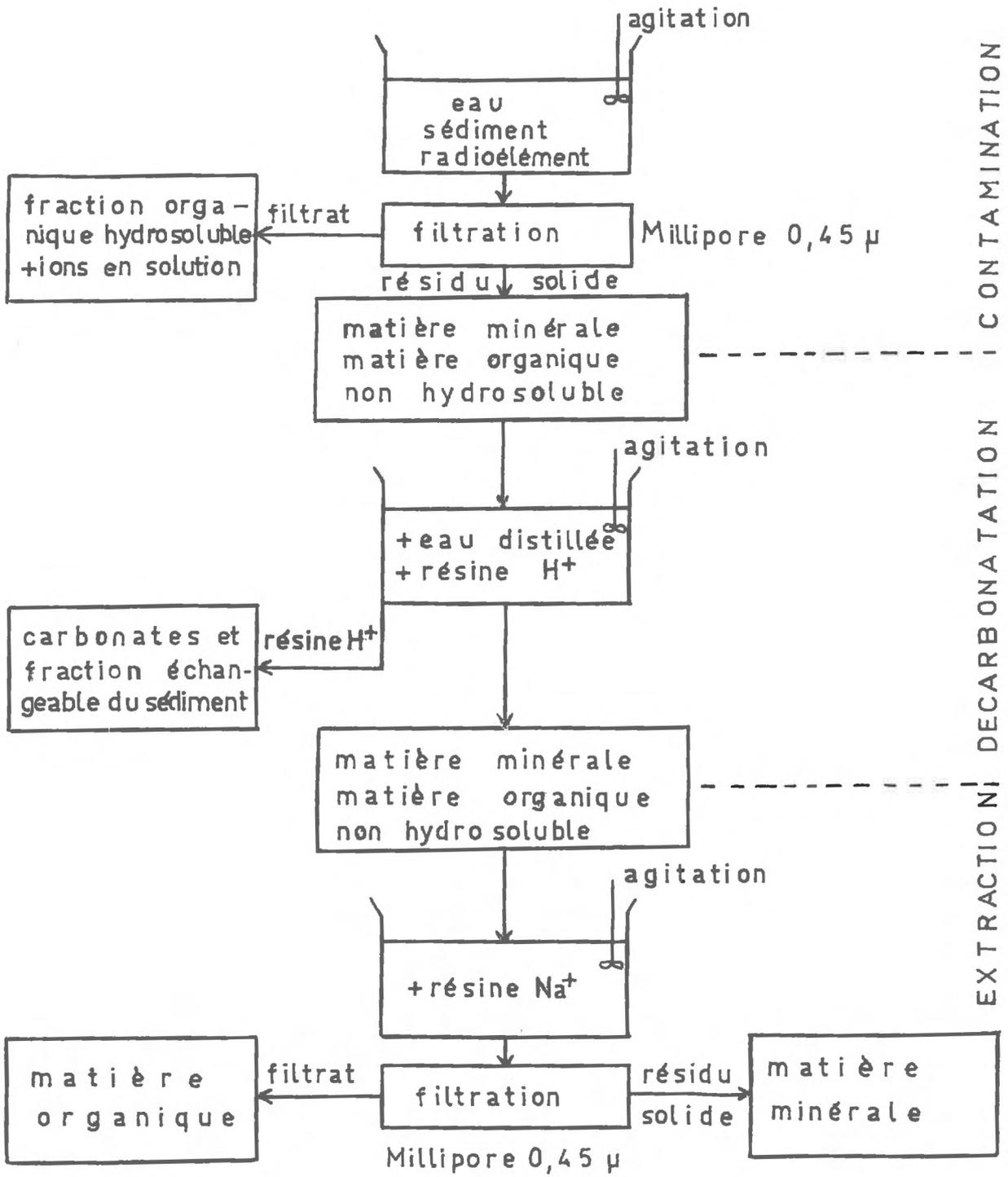
- 104 - RICKLES R.N. ,(1967)  
Ds. " Membranes Technology and Economics ",16-78 ,Noyes Development Corporation ,New Jersey
- 105 - SAMUELSON O. ,(1963)  
Ion exchange separations in analytical chemistry ,Wiley ,New York
- 106 - SATO O. ,KUMADA K. ,(1967)  
Soil Sci. and Plant Nurt. ,13 ,4,121-122
- 107 - SCHNITZER M. ,SKINNER S,I.M. ,(1968)  
Ds. " Isotopes and Radiations in Soil Organic Matter Studies "  
Vienne ,15-19 July ,IAEA ,41-55
- 108 - SCHNITZER M. ,OGNER G. ,(1970)  
Israel J. of Chemistry ,8 ,505-512
- 109 - SCHNITZER M. ,KHAN S.U. ,(1972)  
Humic substances in the environment ,Dekker ,New York
- 110 - SCOTT A.I. ,(1964)  
Interpretation of ultraviolet spectra of natural products,Pergamon,  
Oxford
- 111 - SHAPIRO J. ,(1964)  
J.Am.Wat.Works Ass. ,56 (8) ,1062-1082
- 112 - SHERBINA V.V. ,(1956)  
Geokhimiya ,5 ,54
- 113 - SIGGIA S. ,(1968)  
Molecular weight and molecular weight distribution ,  
Ds. "Survey of Analytical Chemistry" ,Mc Graw Hill
- 114 - SNYDER L.R. ,(1971)  
Ds. "Modern Practice of Liquid Chromatography" ,chap. 6 ,205-236 ,  
Kirkland Ed. ,Wiley Interscience
- 115 - STEELINK C. ,TOLLIN G. ,(1967)  
Ds. " Soil Biochemistry " ,Mc Laren A.D. ,Peterson G.H. ,Eds. ,  
Dekker ,New York
- 116 - S<sup>T</sup> JOHN P.A. ,(1973)  
Ds. " Water and water Pollution Handbook " ,vol. 4 ,chap. 31 ,1687-  
1750 ,Ciaccio L.L. ,Ed. ,Dekker ,New York
- 117 - THOMAS D.W. ,BLUMER M. ,(1964)  
Geochim.Cosmochim.Acta ,28 ,1147-1154
- 118 - THOMAS T.L. ,MAYS R.L. ,(1961)  
Separation with molecular sieves ,  
Ds. " Physical Methods in Chemical Analysis",Berl W.G. Ed.,vol.4  
Academic Press

- 119 - TOTH S.J. ,(1964)  
The Physical Chemistry of Soils ,  
Ds."Chemistry of Soil",2<sup>ème</sup> Ed.,chap. 3,Bear F.E. Ed.
- 120 - TREMILLON B. ,(1965)  
Les séparations par les résines échangeuses d'ions ,Gauthiers -  
Villars ,Paris
- 121 - TRICHET J. ,(1970)  
Ds."Advances in Organic Geochemistry" ,265-284 ,Hobson G.D. ,  
Speers G.C. ,Eds. ,Pergamon Press
- 122 - VAN OSS C.J. ,(1970)  
Ultrafiltration membranes ,ds."Progress in Separation and Purifi-  
cation" ,vol. 3 ,E.S.Perry ,C.J.Van Oss ,Eds.,Wiley ,New York
- 123 - WAGNER F.S. ,(1969)  
Contributions in Marine Science ,vol. 14 ,115-153
- 124 - WILSON A.L. ,(1959)  
J.Appl.Chem.,9 ,501-509
- 125 - ZECHMEISTER L. ,POLGAR A. ,(1943)  
J.Am.Chem.Soc. ,65 ,1522-1528
- 126 - ZIECHMANN W. ,(1964)  
Geochim.Cosmochim.Acta ,28 ,1555-1566



EXTRACTION PAR LA SOUDE

TABLEAU I



EXTRACTION: DECARBONATION / CONTAMINATION

EXTRACTION PAR RESINES

TABEAU II

TABLEAU III

RESULTATS COMPARÉS DES FRACTIONNEMENTS PAR ULTRAFILTRATION  
PAR CHROMATOGRAPHIE SUR GEL DE LA MATIÈRE ORGANIQUE EXTRAITE

Matière organique	Ultrafiltration				Chromatographie sur gel			
	0-500	500-1000	1000-2000	2000-7000	700	1500	10000	100000
100% Da	9	7	6	4	16 (6)	6 (1)	0,3 (0)	0,17 (6)
100% Du	23	19	17	6	40 (4)	38 (6)	1,1 (3)	1,1 (2)
117% Cs	3	3	3	2	3 (5)	1 (1)	0,3 (4)	0,12 (8)
50% Du	40	40	24	19	38 (6)	35 (6)	2,8 (1)	1,7 (4)
60% Co	33	29	28	5	40 (4)	34 (5)	1,25 (7)	0,13 (8)
moyon	30	26	21	8	36 (4)	19 (4)	1,4 (2)	0,85 (17)
avec H <sub>2</sub> O Optique à 450 mp	0	18	14	10	41	38	8,4	1,6
avec H <sub>2</sub> O Optique à 450 mp	47	47	41	8	41	38	30	7,3

TABLEAU IV

Fractions étudiées	Ultrafiltration				Chromatographie sur gel			
	0 à 500	0 à 1 000	0 à 15 000	0 à 70 000	0 à 700	0 à 1 500	0 à 10 000	0 à 100 000
D.O. à 450 mp	0,045	0,045	0,049	0,077	0,243	0,185	0,250	0,399
D.O. à 90 mp	1,140	1,160	1,320	1,410	2,050	2,485	4,163	4,543
$\frac{D.O. (450)}{D.O. (230)}$	0,039	0,039	0,040	0,054	0,118	0,074	0,060	0,088

TABLEAU V

G <sub>10</sub>	Fraction I (200-210)		Fraction II (220-240)		Fraction III (290-300)		Fraction IV (320-330)	
de	7	5,8	11	10	1,3	1,1	1	0,9
op	0,5	3	4,5	4,6	1,2	0,7	0,8	0,5
ca	0	8,8	19	18,5	0,2	0,3	0,2	0,2
na	4	3	13,5	11,2	0,5	0,4	1	0,8
co	5	3	10	6,1	1,1	0,7	0,9	0,7
moyen (Radioé1)	6,7	5,1	12	9,7	0,9	0,6	0,8	0,6
D.O. 2 380 mμ	11,3	7,3	6	3,9	1,3	0,8	0,4	0,3
D.O. 450 mμ	0	5,4	3,7	2,2	12,2	0,7	1,2	0,7
Kd $\frac{D.O. 450}{D.O. 380}$	0,095		0,073		0,113		0,320	

G <sub>15</sub>	Fraction I (290-300)		Fraction II (320-340)		Fraction III (300-310)		Fraction IV (350-370)	
de	0,9	0,3	10,7	10,2	17,6	16,7	0,8	0,8
op	8,2	5,3	7,4	4,7	4,1	1,3	0,6	0,4
ca	0,1	0,1	48,3	48	0	0	0	0
na	6,2	4,7	36,8	17,6	0,2	0,3	1,9	1
co	3,7	4,4	4,6	2,3	2,9	1,4	2	1
moyen (Radioé1)	4,8	3,1	21,6	18,6	4,5	3,92	0,9	0,6
D.O. 2 380 mμ	6,1	3,8	7,1	2,9	1,8	1,1	2,5	1,5
D.O. 450 mμ	5,9	3,7	2,6	1,6	3,1	1,9	3,5	2,2
Kd $\frac{D.O. 450}{D.O. 380}$	0,072		0,04		0,130		0,11	

Valeur du R <sub>f</sub>	Fréquences observées ( mμ )	Identification (fréquences citées par CIAR (1964))
0	250 262 268 278 286 296 335	251 261 272 292 (pyrène) 267 289 331 (1.2 benzopyrène) 251 273 281 292 (phénanthrène)
0,17	254 262 268 282 292 304 320	251 261 272 292 305 318 (pyrène) 251 273 281 292 (phénanthrène) 267 283 295 306 319 (chrysène) 261 281 292 306 320 (5.6 benzochrysène)
0,45	252 262 268 281 293 325 365	251 273 281 292 (phénanthrène) 251 323 354-374 (anthracène) 251 261 272 292 (pyrène)
0,69	252 260 268 280-300 325 365	251 273 281 292 337 345 (phénanthrène) 251 323 338 354-374 (anthracène) 257 266 (naphthalène)
0,88	226 252 262 273 285 290 300 365	221 248 257 266 275 285 297 301 (naphthalène) 228 289 (acénaphène)

Adsorbant en polycarbonate (réduction sans reflux)

TABLEAU VI

Valeur du R <sub>f</sub>	Fréquences observées (m <sub>μ</sub> )	Identification (fréquences citées par CLAR (1964))
0	251 255 263 276 280 291 325 337 355	251 261 272 292 (pyrène) 251 273 281 292 (phénanthrène) 251 323 338 354 (anthracène) 257 267 278 357 (1.2 benzopyrène)
0,19	251 262 268 282 292 296 304 320	251 262 272 292 305 318 (pyrène) 251 273 281 292 (phénanthrène) 267 283 295 306 319 (chrysène) 261 281 292 306 320 (5.6 benzochrysène)
0,47	251 262 288 295 304 312 325	251 292 308 314 (phénanthrène) 251 261 292 (pyrène)
0,69	220 250 262 274 290 304 312	219 251 273 292 308 314 (phénanthrène) 221 248 266 275 285 297 310 (naphtalène)
0,93	220 251 262 272 290 302 324	219 251 273 292 (phénanthrène) 221 248 266 275 285 301 (naphtalène)

Adsorbant en gel de silice (réduction sans reflux)

TABLEAU VII

Valeur du R <sub>f</sub>	Fréquences observées (m $\mu$ )	Identification (Fréquences citées par CLAR (1964))
0	252 265 272 290 294 326	251 261 272 292 (pyrène)
0,32	251 260 266 274 288 293 313 320	251 261 272 292 318 (pyrène) 257 267 278 289 316 (1,2. benzopyrène) 251 273 292 314 (phénanthrène)
0,55	247 252 273 292 312 325 360	251 273 292 314 (phénanthrène) 251 ... 323 354 374 (anthracène)
0,73	220 251 256 262 273 288	219 251 273 292 (phénanthrène) 221 248 257 266 275 285 (naphtalène)
0,92	220 251 264 273 280 286 291 300 304 324 405	219 251 273 281 292 (phénanthrène) 221 248 275 285 297 301 (naphtalène)

Adsorbant en cellulose (réduction sans reflux)

TABLEAU VIII

TABLEAU IX

ADSORBANT EN POLYCARBONATE

(REDUCTION AVEC REFLUX )

Valeur du Rf	Fréquences observées (cm <sup>-1</sup> )	Identification (Fréquences citées par CLAR (1964))
0	250 260 268 276 285 294 315	251 261 272 292 318 (pyrène) 267 278 289 (1,2 benzopyrène) 251 273 281 1292 (phénanthrène)
0,30	252 261 268 280 286 294 315	idem
0,68	220 226 250 270 280 292 302 314 340 365	251 273 281 292 308 314 337 345 (phénanthrène) 221 248 275 301 314 (naphtalène) 228 289 (acénaphène)
0,92	230 250 255 260 268 286 2291 302 310 322 328	228 289 321 (acénaphène) 228 289 321 (naphtalène) 248 257 284 302 321 327 (triphénylène)

EXTRACTION PAR LA SOUDE  
 (  $10^{-2}$  N et  $0,5 \cdot 10^{-2}$  N )

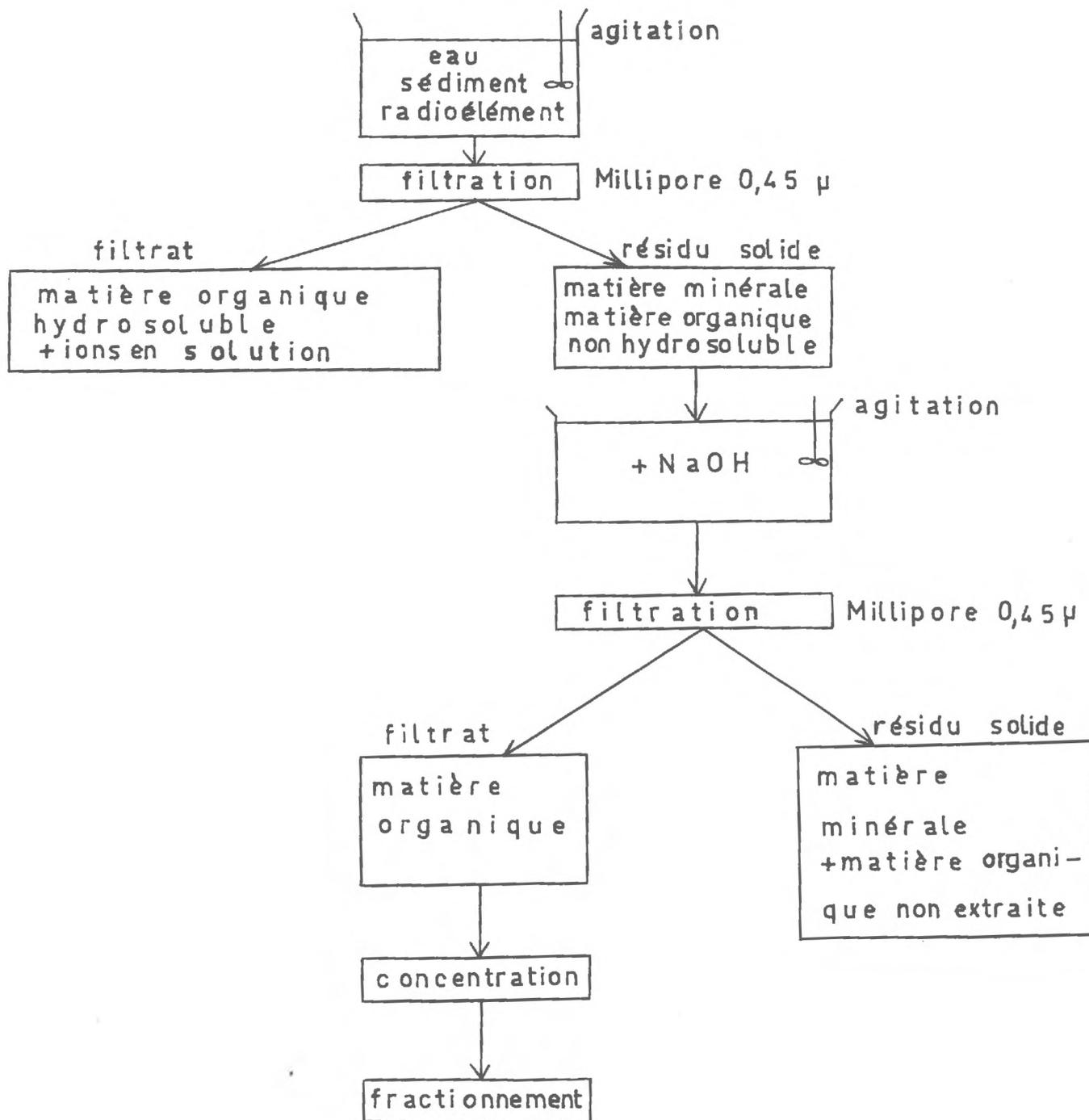


TABLEAU X

GELS	G 10			G 15			G 50			G 100			-	-	-
	700			15000			10000			100000					
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III			
Cr	-	56	48	-	31	12	-	7	9,4	-	1,7	8,3	11	7	3,4
Bu	40	65	68	38	60	40	2,2	5	10	1,1	1,8	3,6	13,5	2,9	1,1
Cs	3	1,9	1,7	1	1,3	0,5	0,3	0,4	0,5	0,1	0,4	0,4	0,5	0,4	0,3
Mn	28	71	41	25	72	14	2,8	4,4	8,9	2,5	2,5	2,5	4,4	2,4	1,7
Zn	-	71	33	-	58N	21	-	4	3,5	-	3	1,1	8,3	3,1	1,5
Co	40	70	87	34	-	11	1,25	0,2	-	0,25	-	-	3,7	-	-
Ba	16	-	-	6	-	-	0,4	-	-	0,25	-	-	-	-	-
% moyen	26	56	46,4	19	45	16,4	1,4	3	6,5	0,85	2,2	3,2	7,4	3,1	1,6
D.O. 280 mμ	45	70	53,4	38	62	43	8,4	11,2	26	3,6	3,7	16	11,5	4	1,5
D.O. 450 mμ	41	53	37	38	48	28	30	17	26	7,3	12,5	13	24,5	13	7,7
D.O. 280 mμ	1,1	1,3	1,4	1	1,3	1,5	0,3	0,6	1	0,5	0,5	1,2	0,5	0,3	0,2
D.O. 550 mμ															

I: Extraction par la soude  $10^{-1}N$  + résines  
 II: Extraction par la soude  $10^{-2}N$   
 III: Extraction par la soude  $0,5 \cdot 10^{-2}N$

TABLEAU XI

ELEMENTS (degrés d'oxy- dations les plus stables)	Cr <sup>3+</sup>	Ru <sub>4</sub> <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
A RAYON IONIQUE (Å)	0,64 <sup>✕</sup> (3+) 0,63 <sup>✕✕</sup>	0,75 <sup>✕</sup> (3+) 0,71 <sup>✕</sup> (4+) 0,67 <sup>✕✕</sup>	0,77 <sup>✕</sup> (2+) 0,72 <sup>✕✕</sup>	0,83 <sup>✕</sup> (2+) 0,74 <sup>✕✕</sup>	0,86 <sup>✕</sup> (2+) 0,80 <sup>✕✕</sup>
B Fraction de mat. org. sup. à 700 (%)	56	65	70	71	71
Rapport $\frac{A}{B}$	0,011 0,011	0,011 0,011 0,010	0,011 0,010	0,012 0,010	0,012 0,010

✕ (HAISSINSKY - 1968)

✕✕ (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS - 1962/1963)

TABLEAU XII

R	1,5	4,2	8	18,4	49	100	216	444
le précip.								
Activités	-	-	24	41	55,5	62,6	66,9	79
D.O. 280µ	2,4	12,2	20,2	22	26,1	29,6	50,9	53,1
D.O. 450µ	2,7	27,9	31,7	35	56,8	64,1	68,4	73,4
D.O. moyenne	2,55	20,5	26	28,5	41	47	60	63
Fluorescence	14	41	59	78	84	92	94	95
Conductivité	4,5	13,6	25	38,5	51	64,4	74,6	84,8

TABLEAU XIII

R	D.O. 280 µ				D.O. 450 µ				D.O. moyenne				Fluor.	
	F <sub>EX</sub>	F <sub>II</sub>	F <sub>III</sub>	F <sub>IV</sub>	F <sub>EX</sub>	F <sub>II</sub>	F <sub>III</sub>	F <sub>IV</sub>	F <sub>EX</sub>	F <sub>II</sub>	F <sub>III</sub>	F <sub>IV</sub>	435 µ	555 µ
1,5	72		28		56		44		64		36		28	26
4,2	51		34	15	47		35	18	49		34,5	16,5	24	22
8	47	11	42		35,5	4	60		41,5	7,5	51		24	25
18,4	42,2	21	36,6		31	4	66		36,5	12,3	51,2		24	24
49	10	38	48	4	27	13	39	21	18,5	25,5	43,5	12,5	25	25
100	9,5	39,5	51		24,3	16,4	59,3		17	28	55		25	23
216	13,8	36,2	21,1	28,9	22,4	23	14	40,6	18,1	29,6	17,5	34,8	21,6	18,7
444	16,3	39,3	17,2	34,3	18,1	25,4	13,3	43,2	17,2	32,3	15,3	38,8	27,3	22,9

TABLEAU XIV

B	Echantillons comparés	Pourcents
SEDIMENTS	Soude $10^{-1}$ N + Résines échangeuses d'ions	26
	NaOH $10^{-2}$ N	10
	NaOH $0,5 \cdot 10^{-2}$ N	8,5
EAUX	R = 444	53
	R = 216	46,5
	R = 100	52
	R = 49	55
	R = 18,5	58
	R = 8	42
	R = 4,2	39
	R = 1,5	19
	R = 1	12,5 (extra-polé)
A	Solutions comparées	$K = \frac{D.O.(450\text{m}\mu)}{D.O.(280\text{m}\mu)}$
SEDIMENTS	Résines échangeuses d'ions	0,18
	NaOH $10^{-1}$ N	0,11
	NaOH $10^{-2}$ N	0,05
	NaOH $0,5 \cdot 10^{-2}$ N	0,06
EAUX	R = 49, 100, 216, 444	0,05
	R = 4,2 et 18,5	0,06
	R = 8	0,07

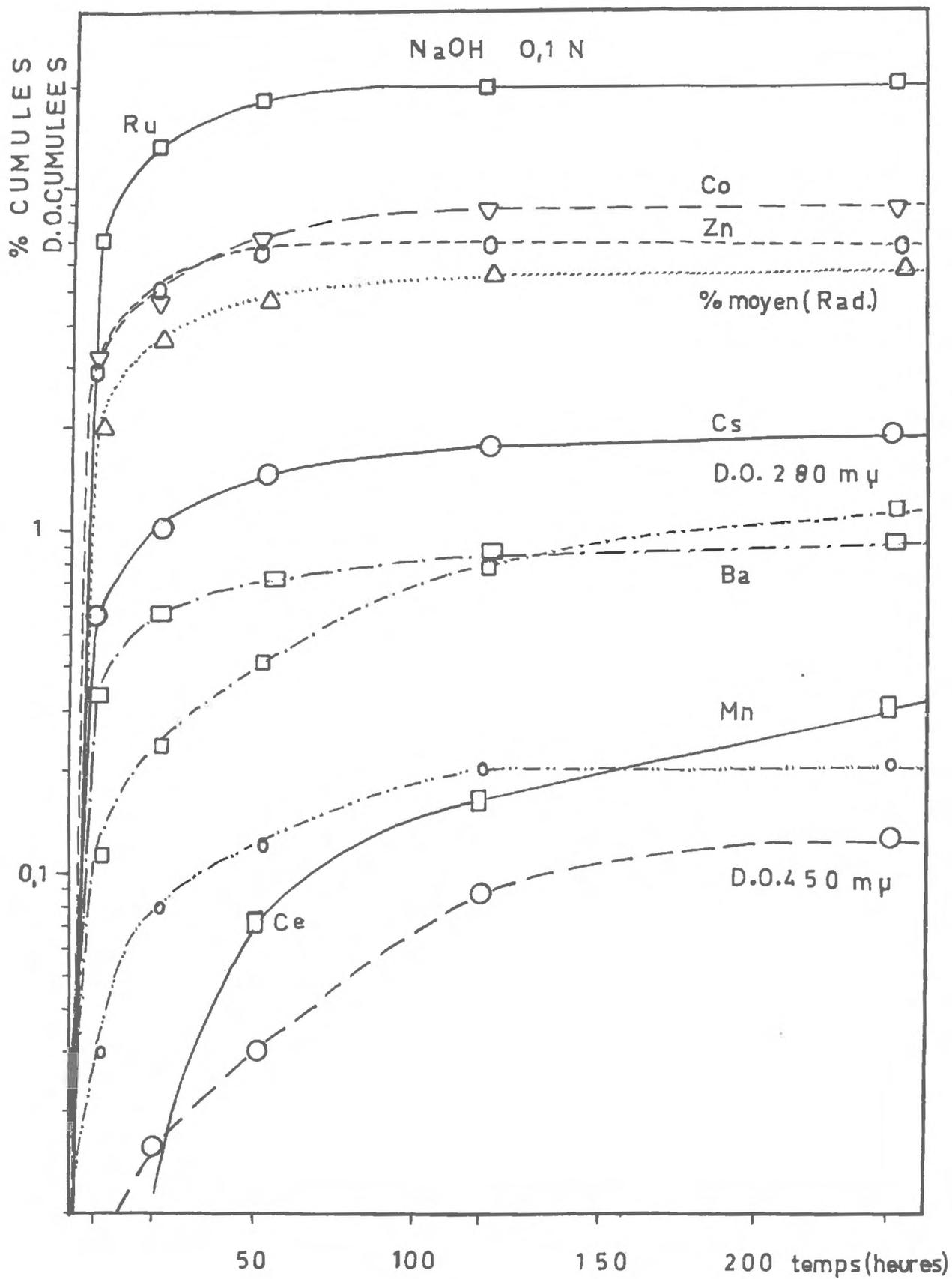


FIGURE 1

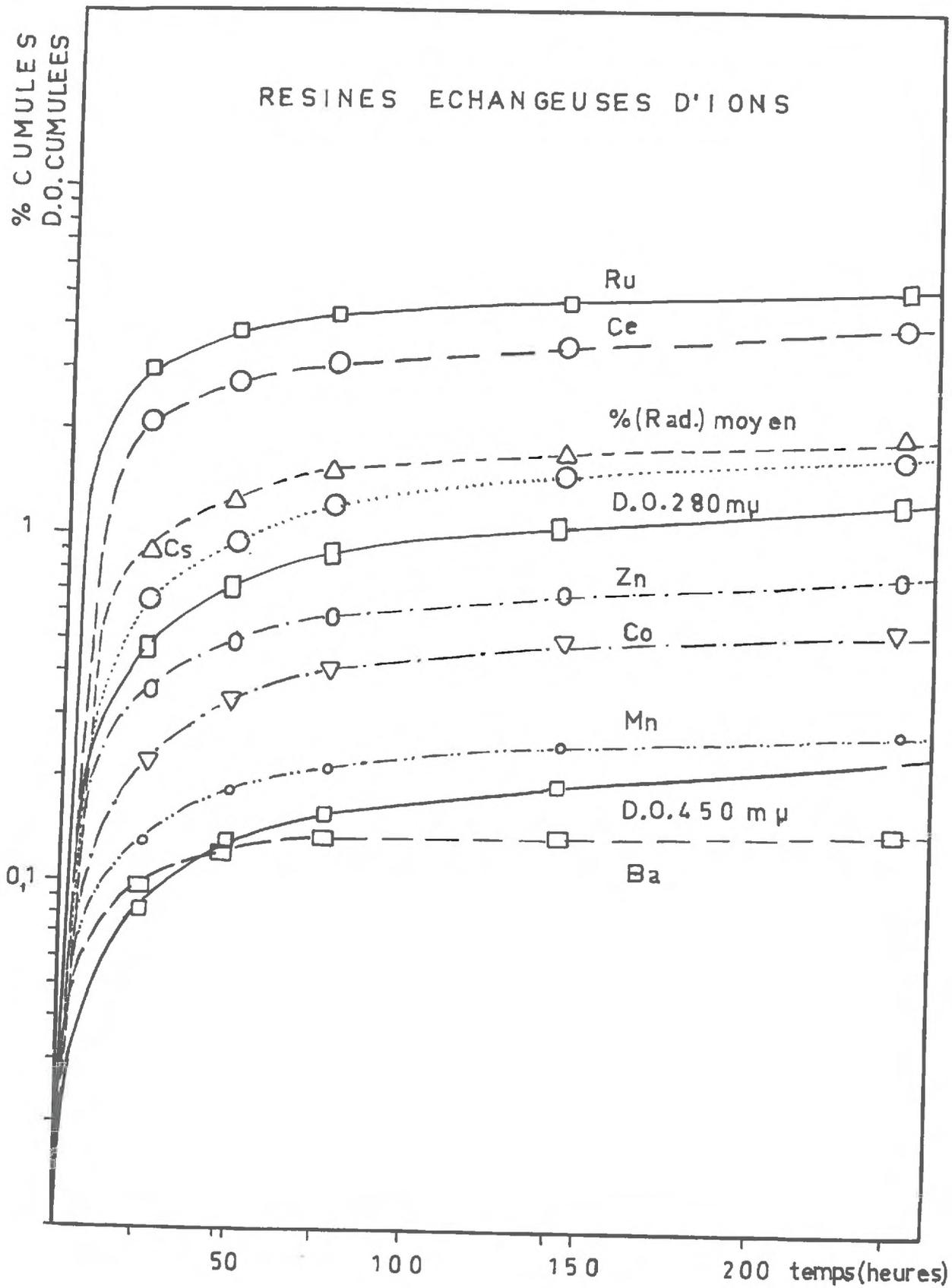
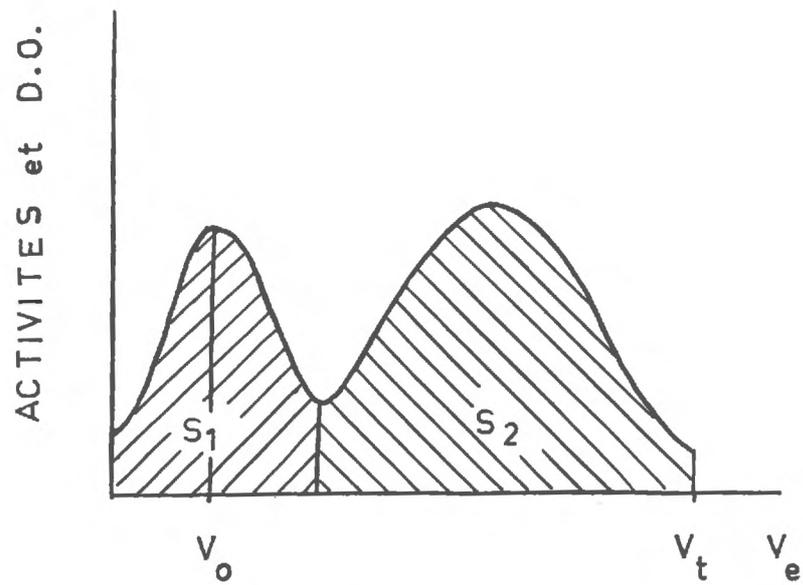


FIGURE 2



$V_0$  = volume d'exclusion  
 $V_t$  = volume total  
 $V_e$  = volume d'élution

FIGURE 3

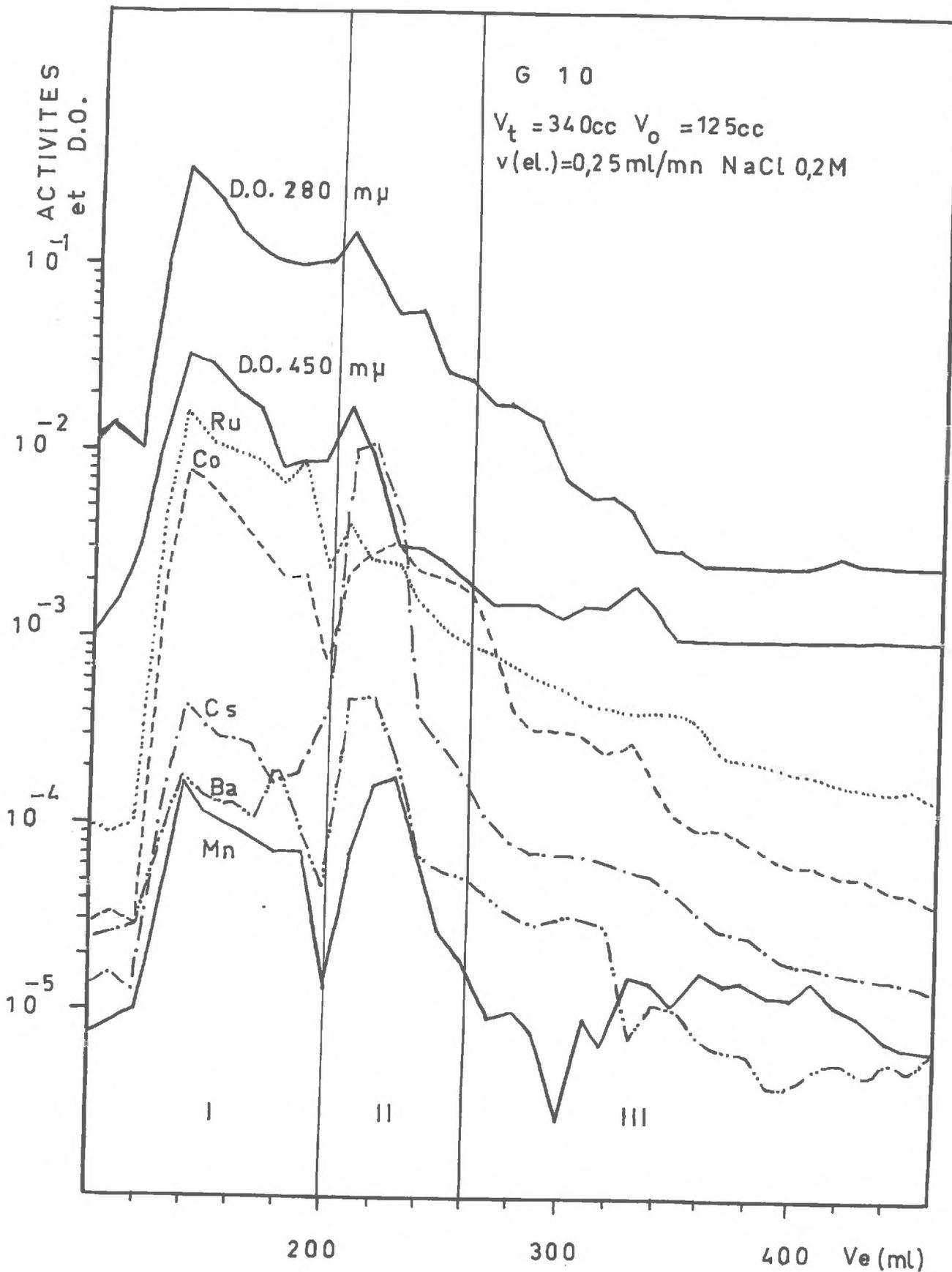


FIGURE 4

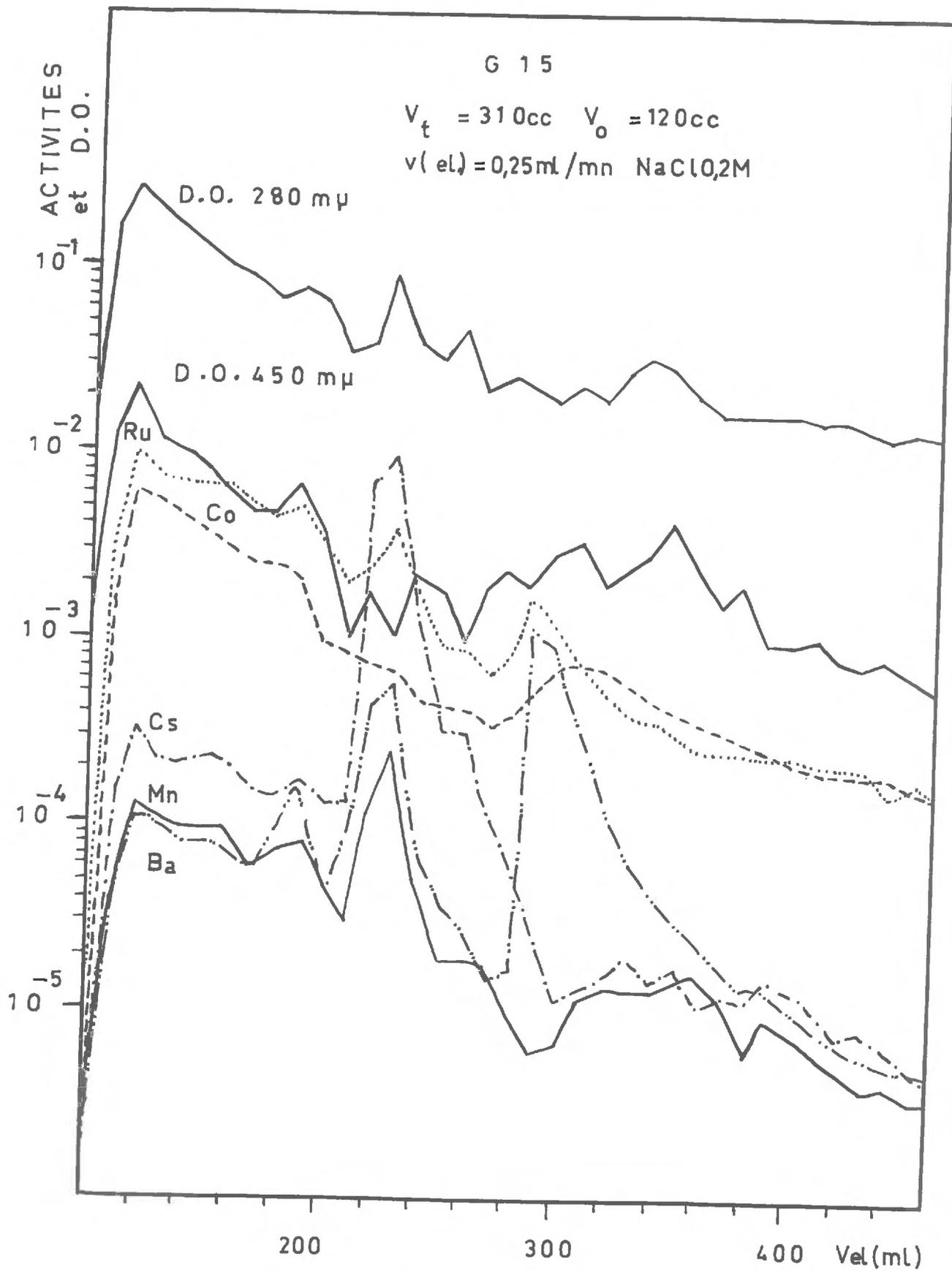


FIGURE 5

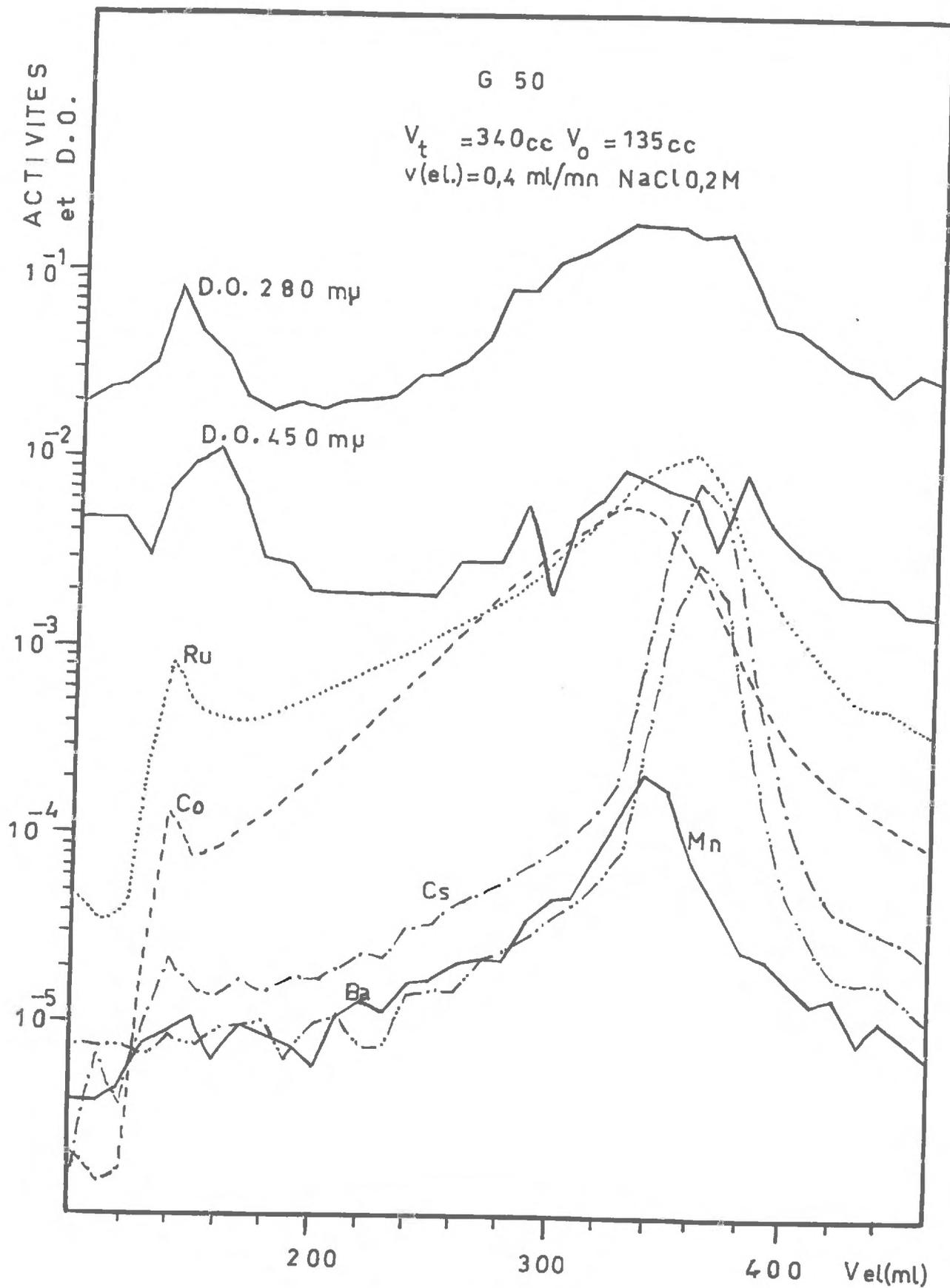


FIGURE 6

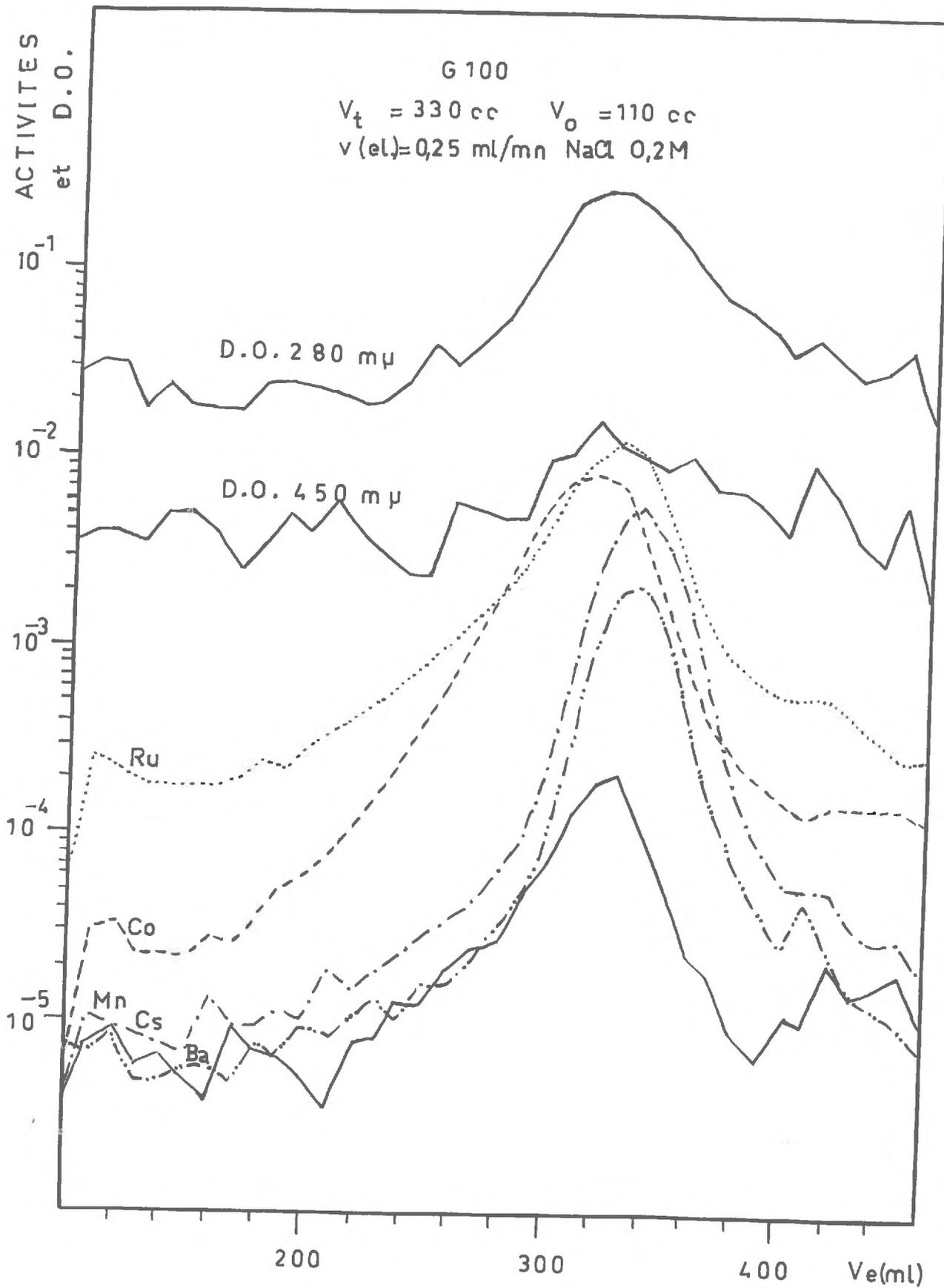


FIGURE 7

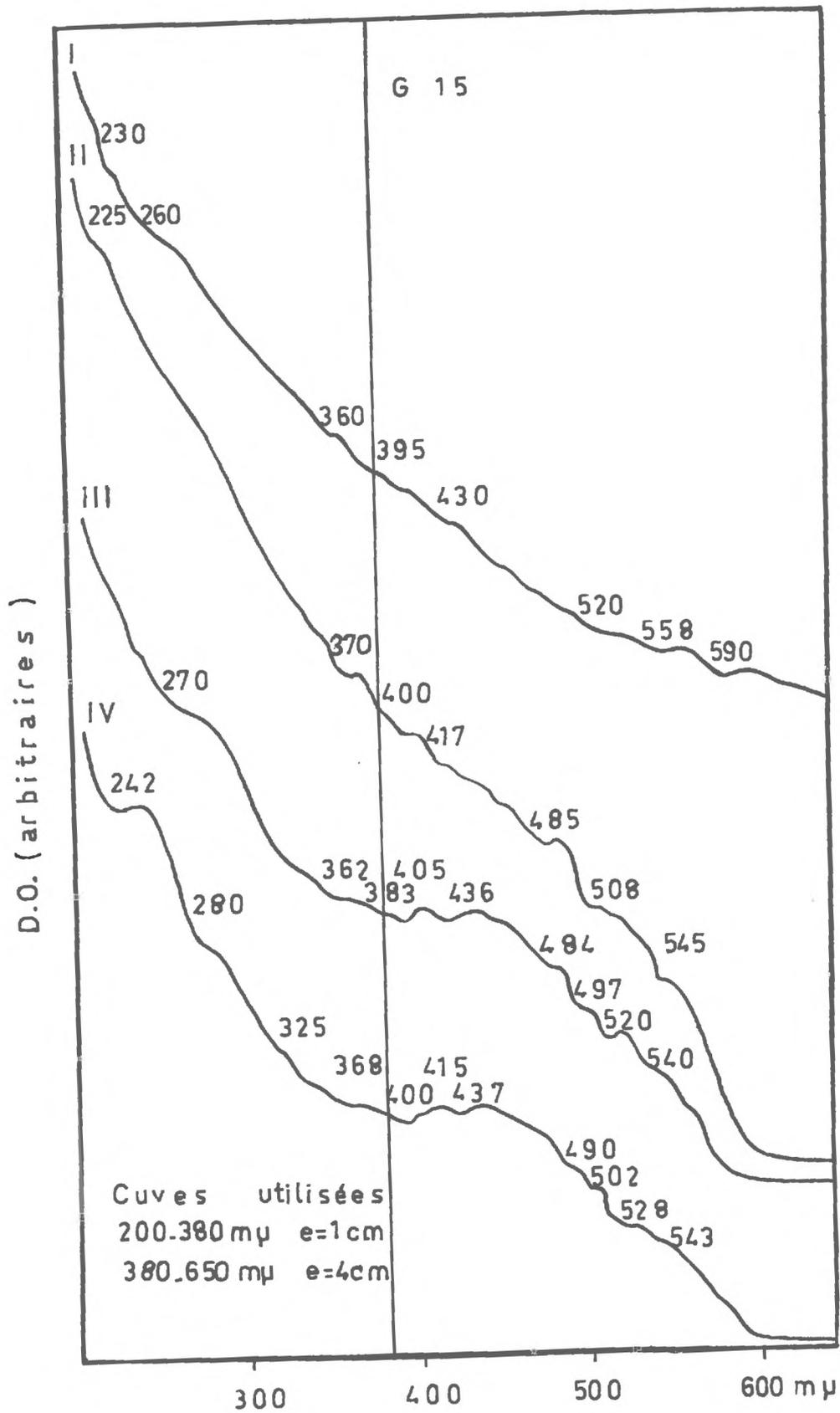


FIGURE 8

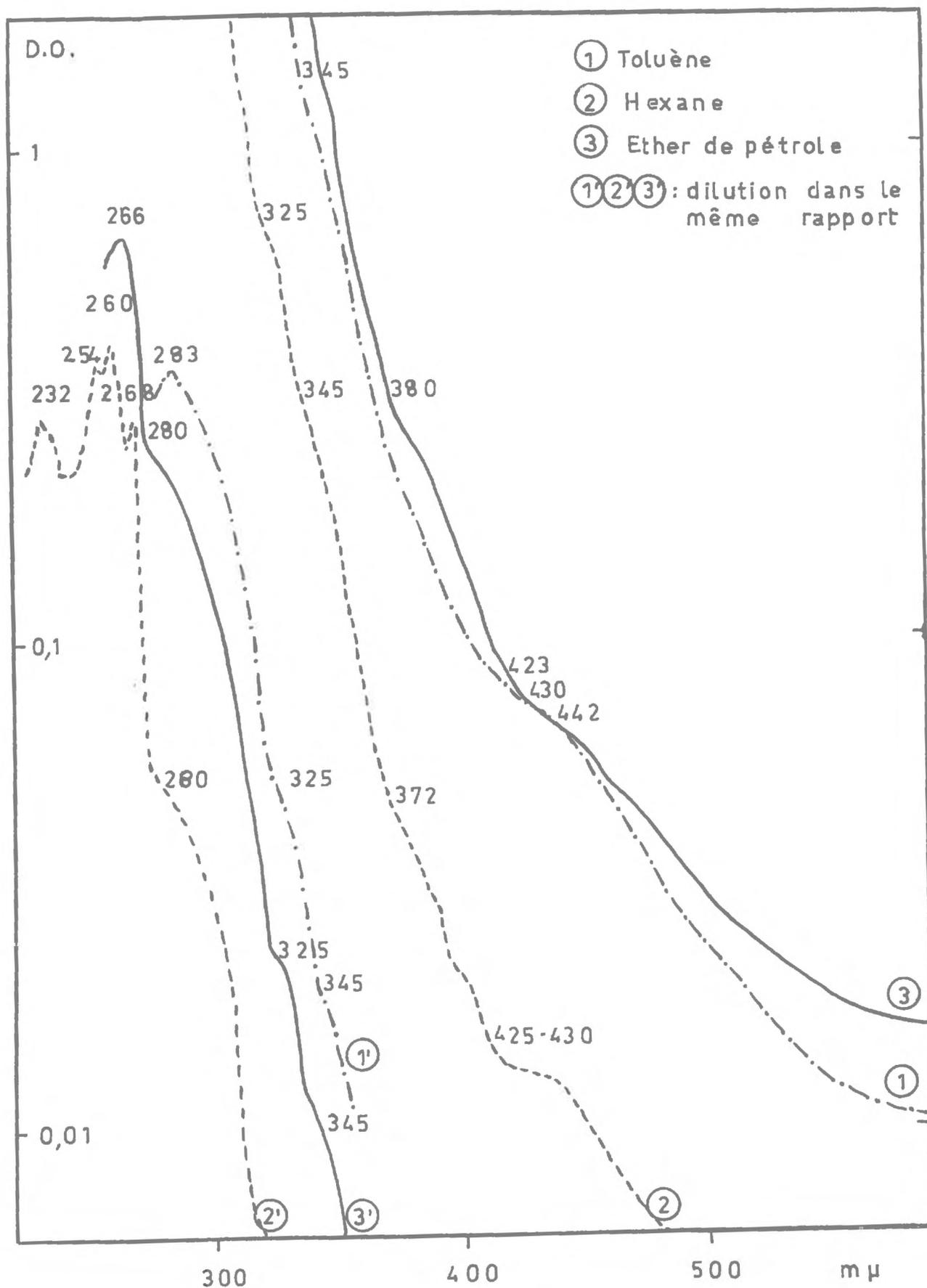


FIGURE 9

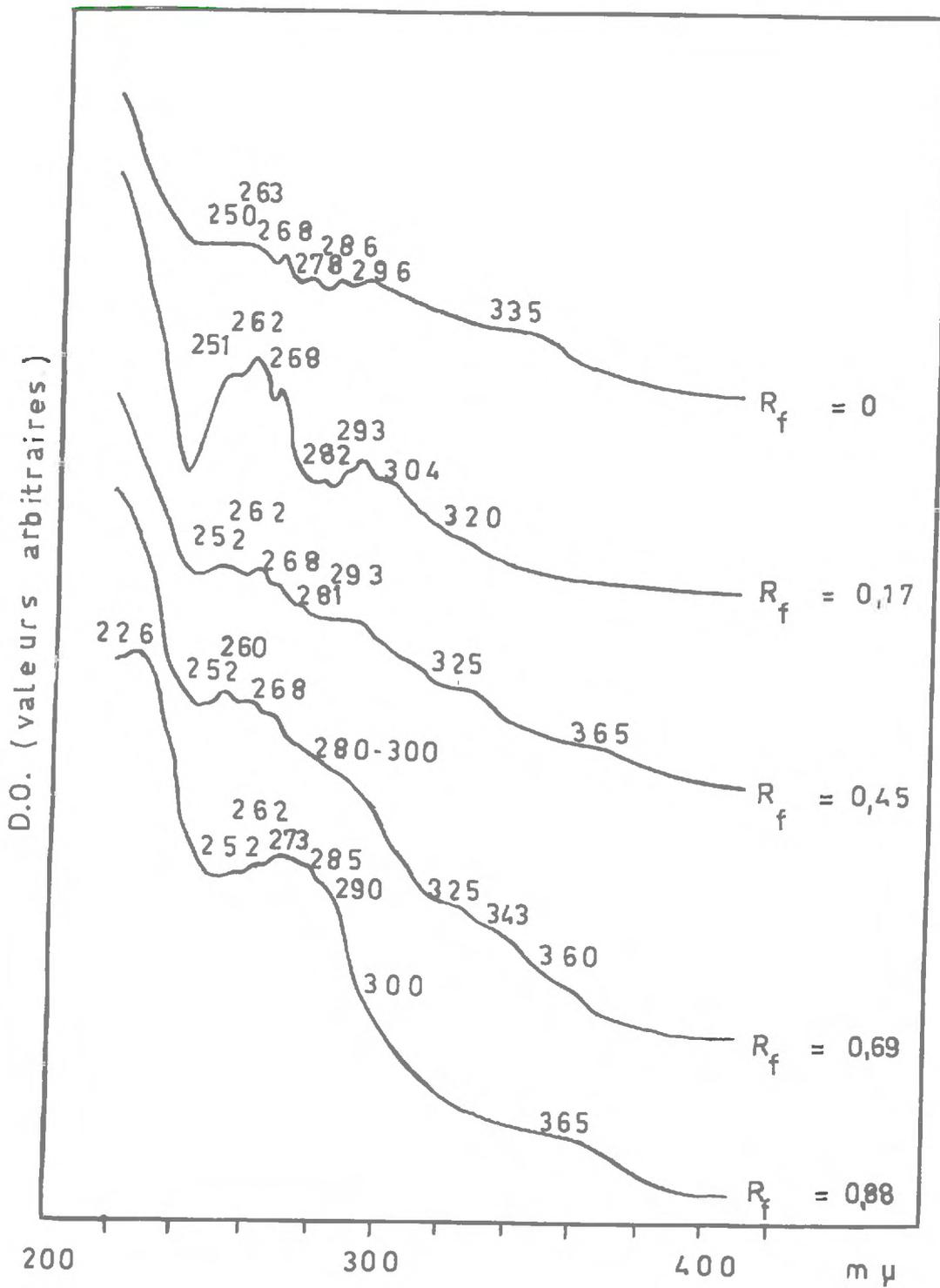


FIGURE 10

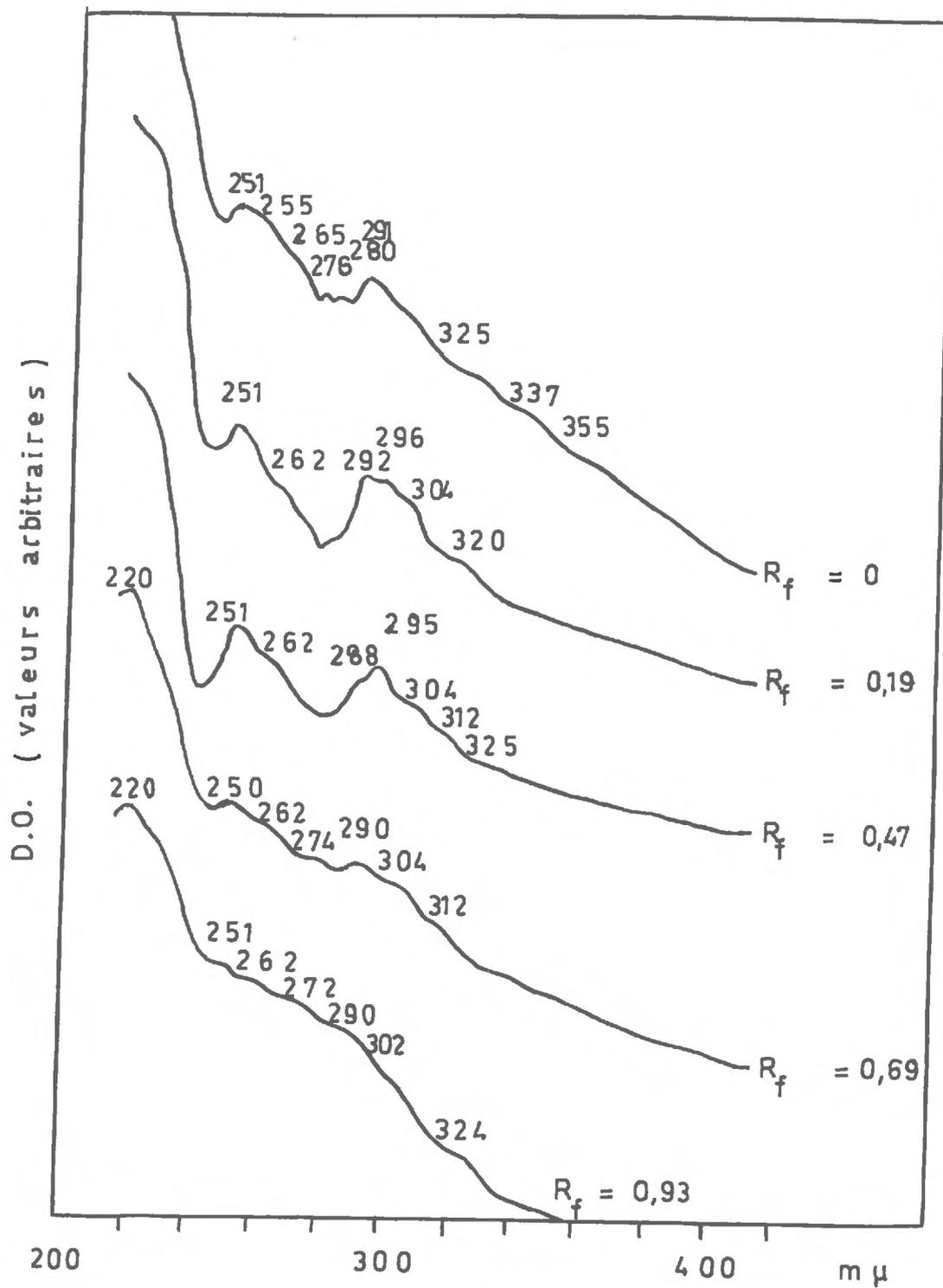


FIGURE 11

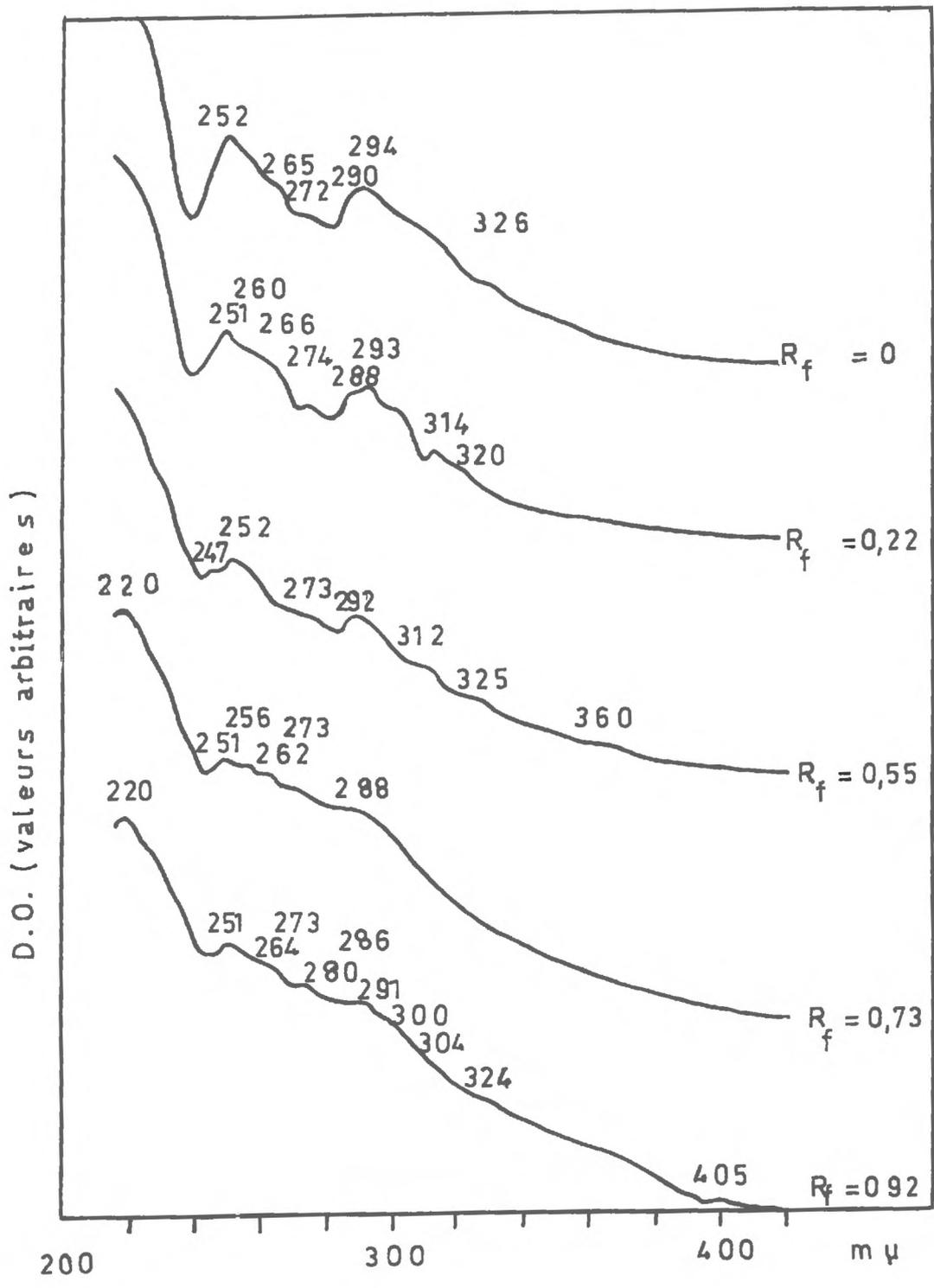


FIGURE 12

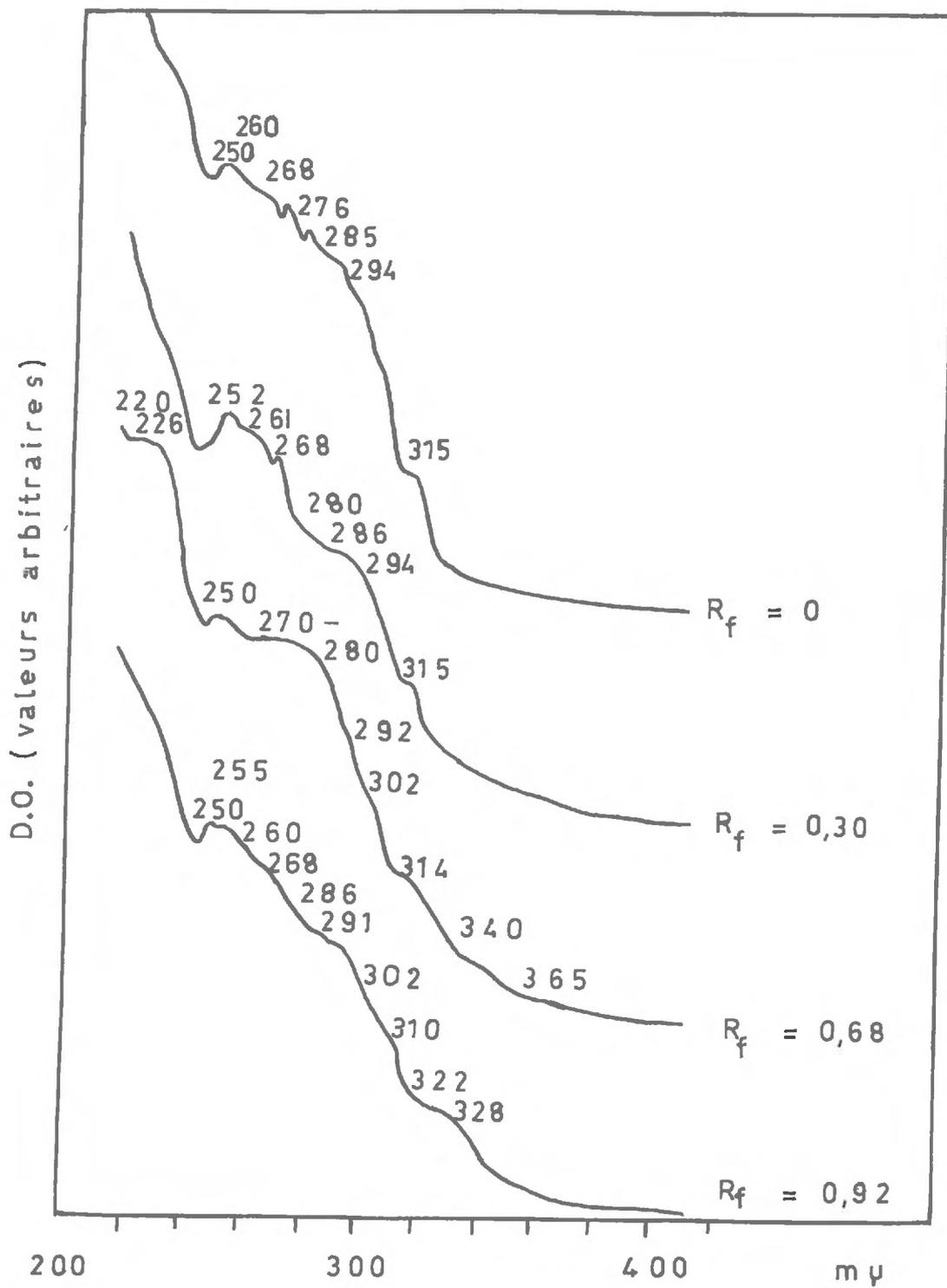


FIGURE 13

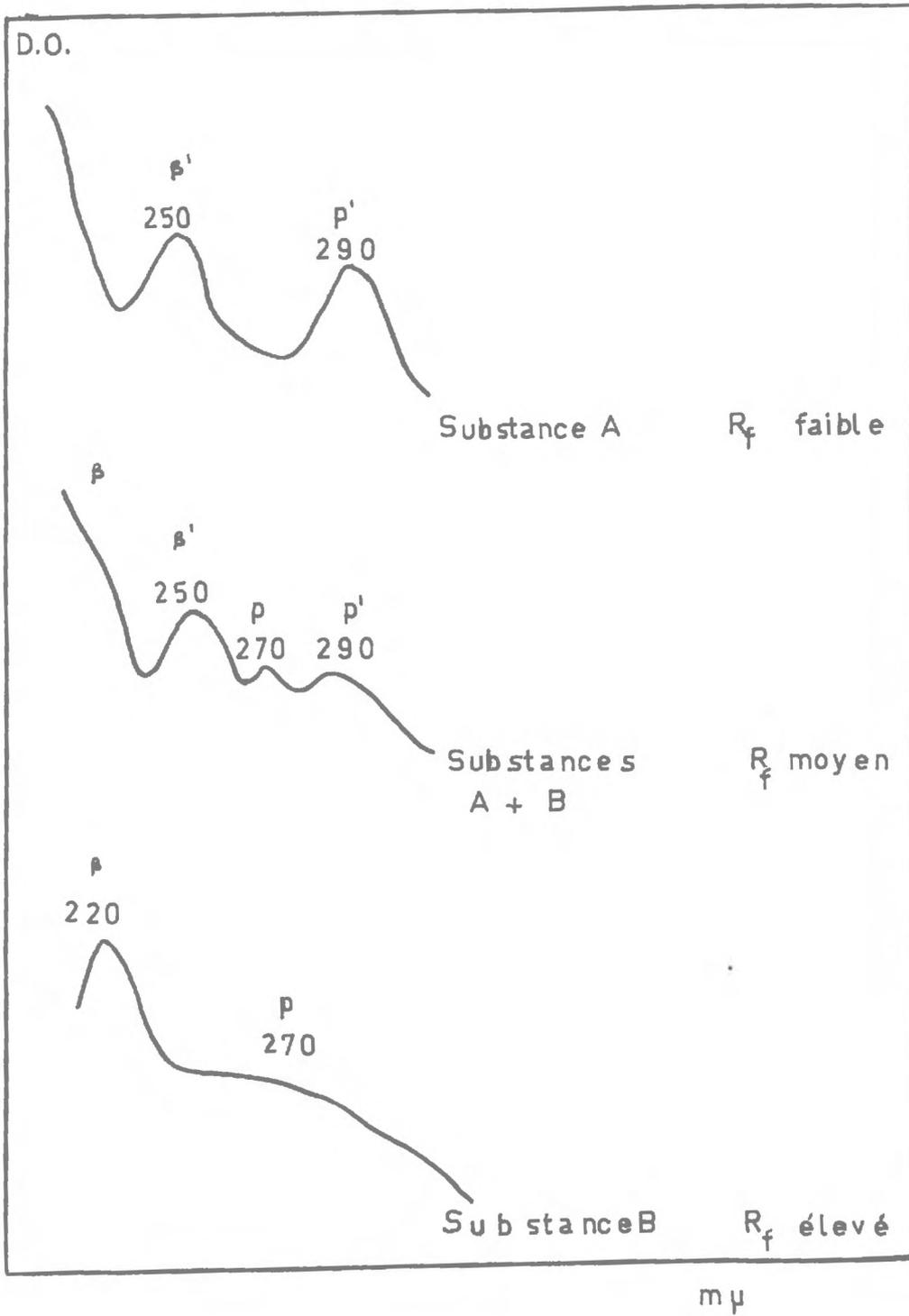
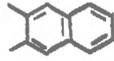


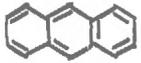
FIGURE 14



Naphtalène



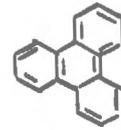
Acénaphtène



Anthracène



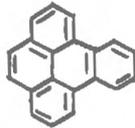
Phénanthrène



Triphénylène



Pyrène



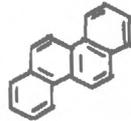
1,2. Benzopyrène



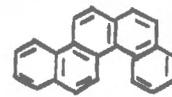
3,4. Benzopyrène



Pérylène



Chrysène



5,6. Benzochrysène

FIGURE 15

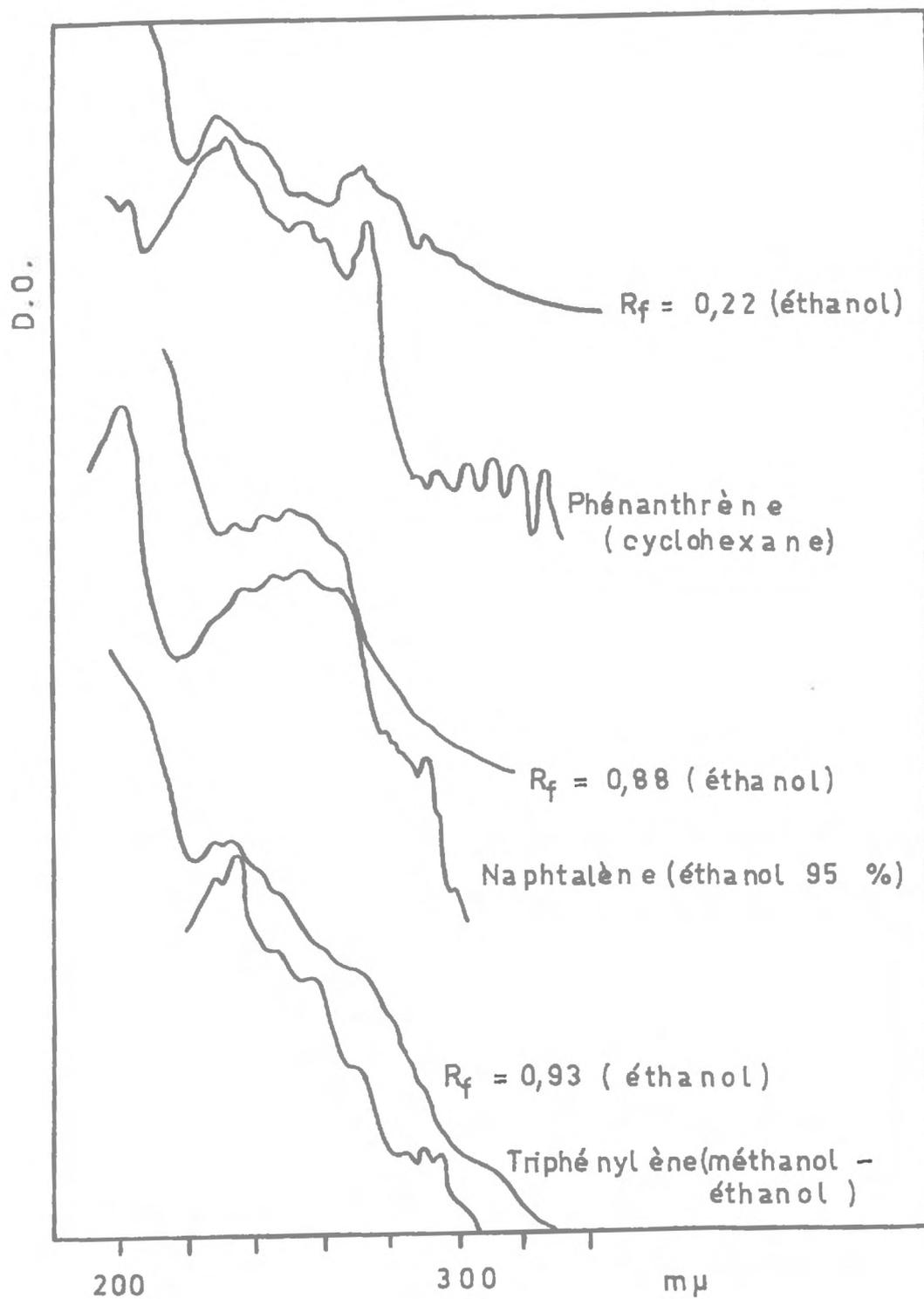


FIGURE 16

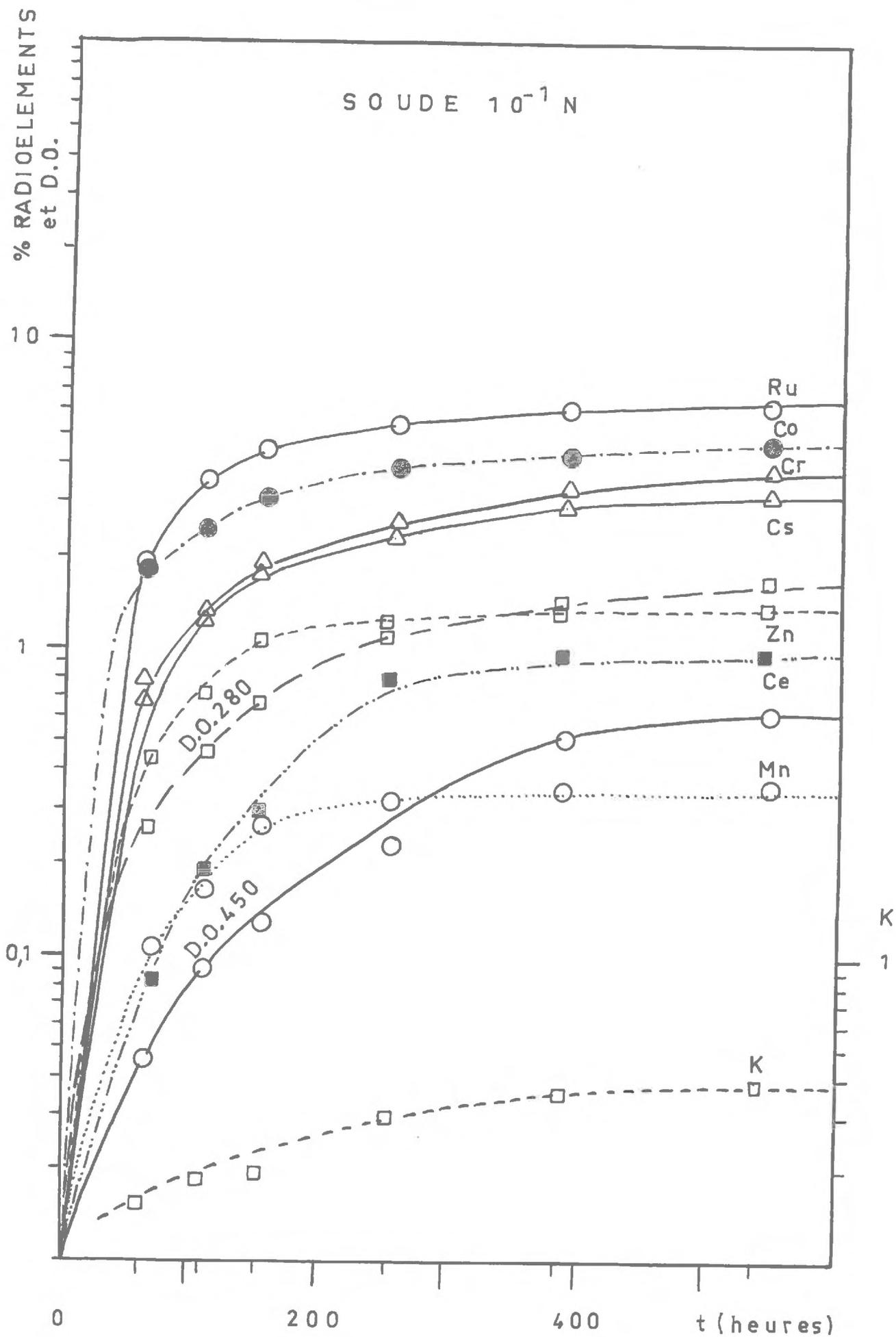


FIGURE 17

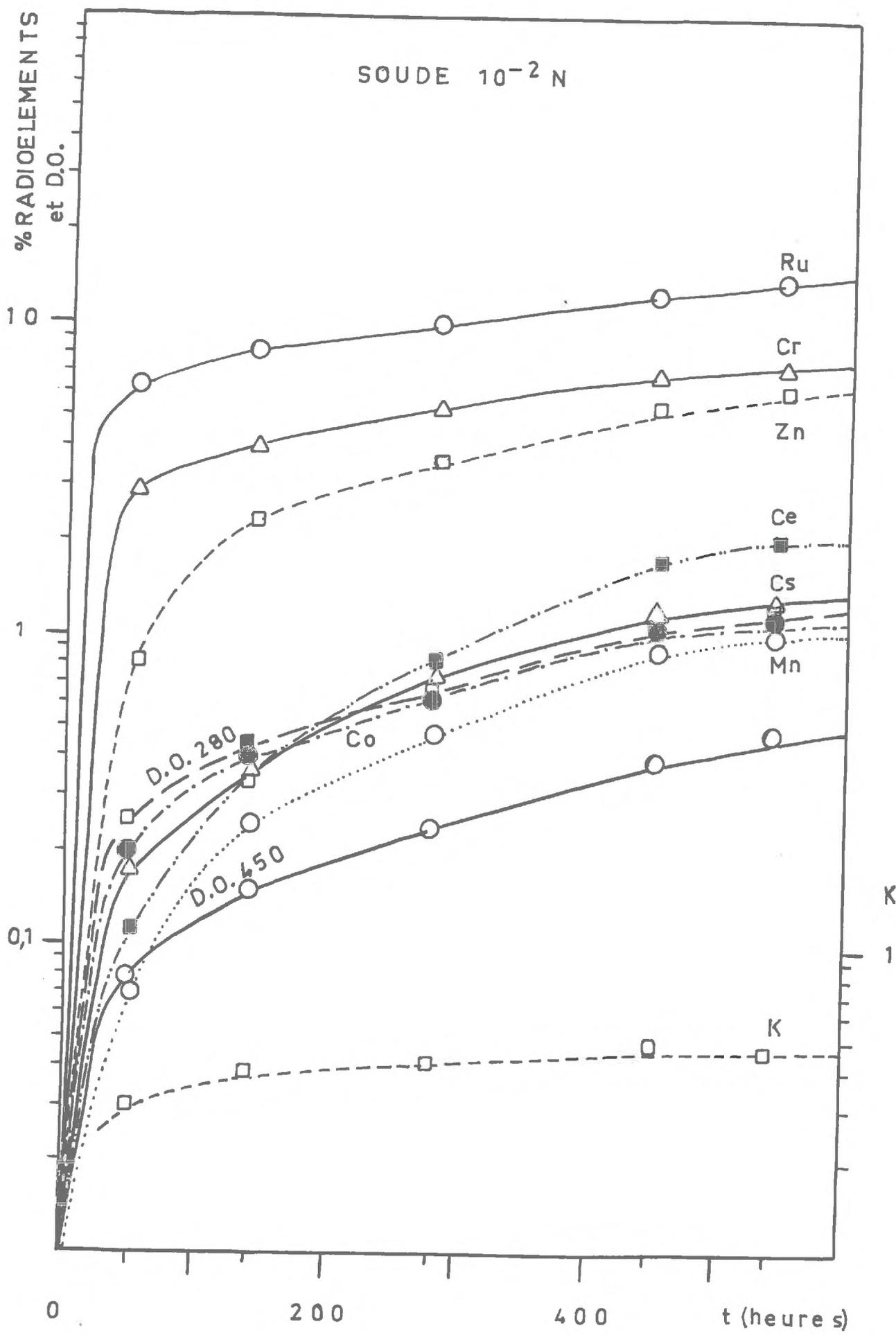


FIGURE 18

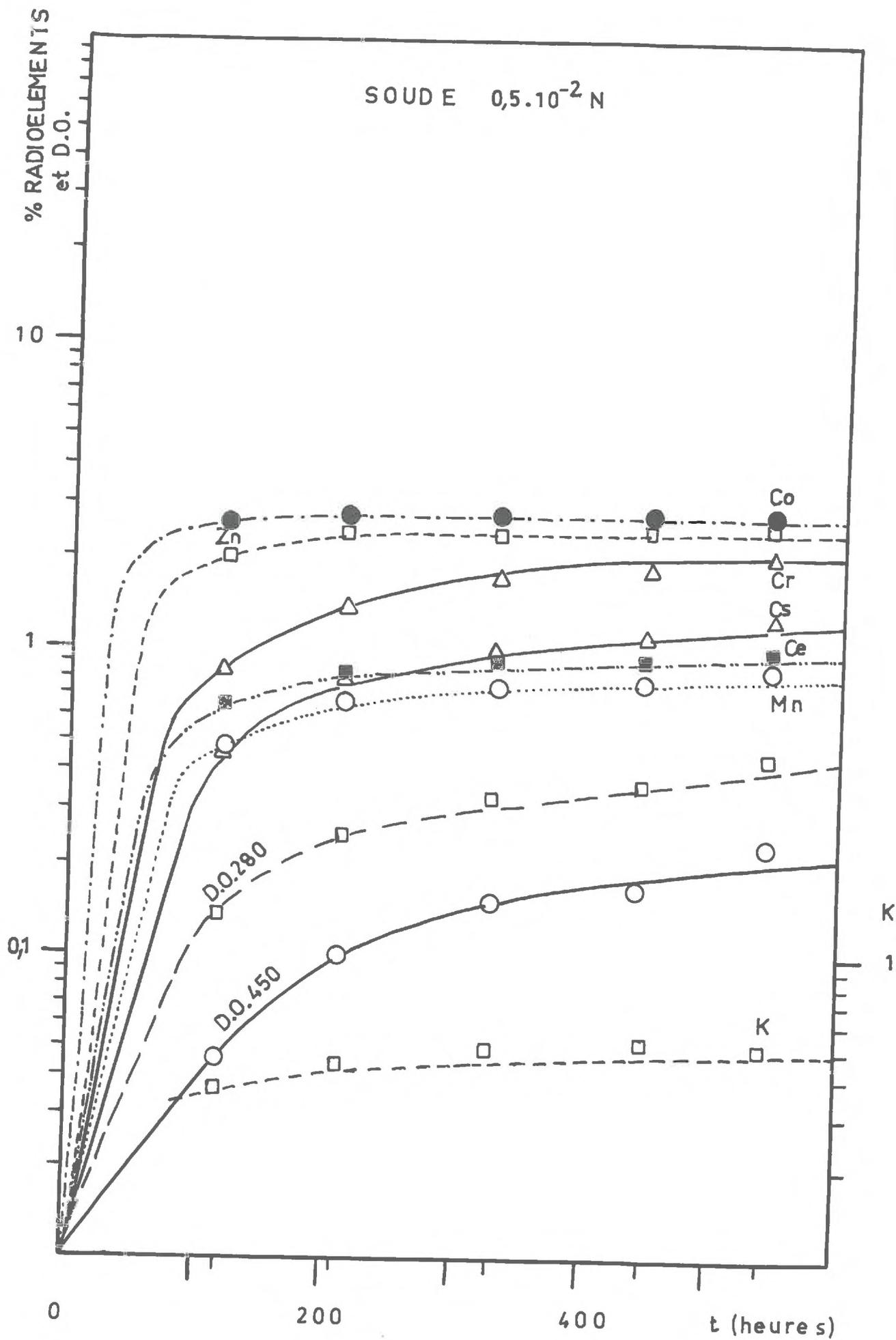


FIGURE 19

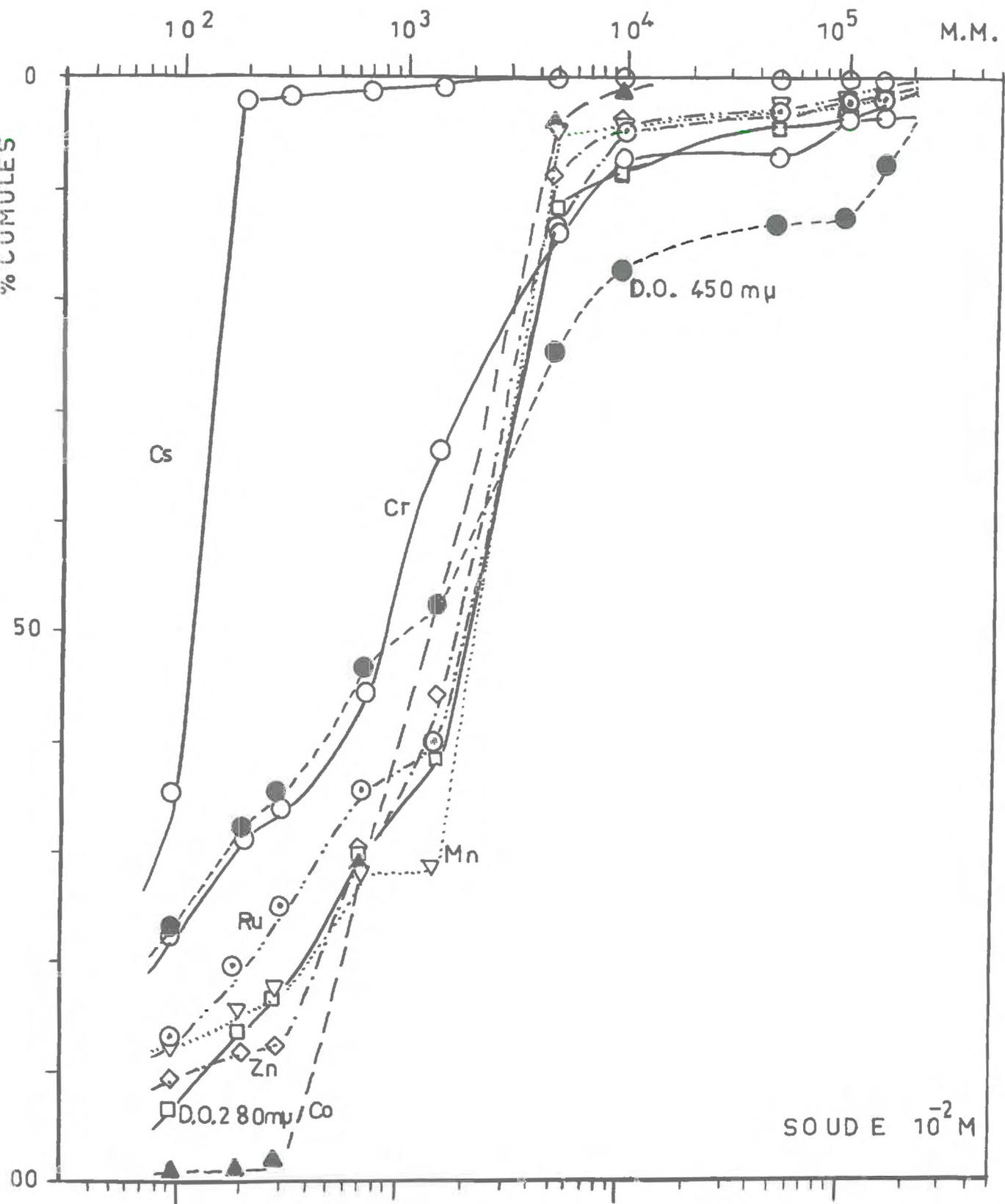


FIGURE 20

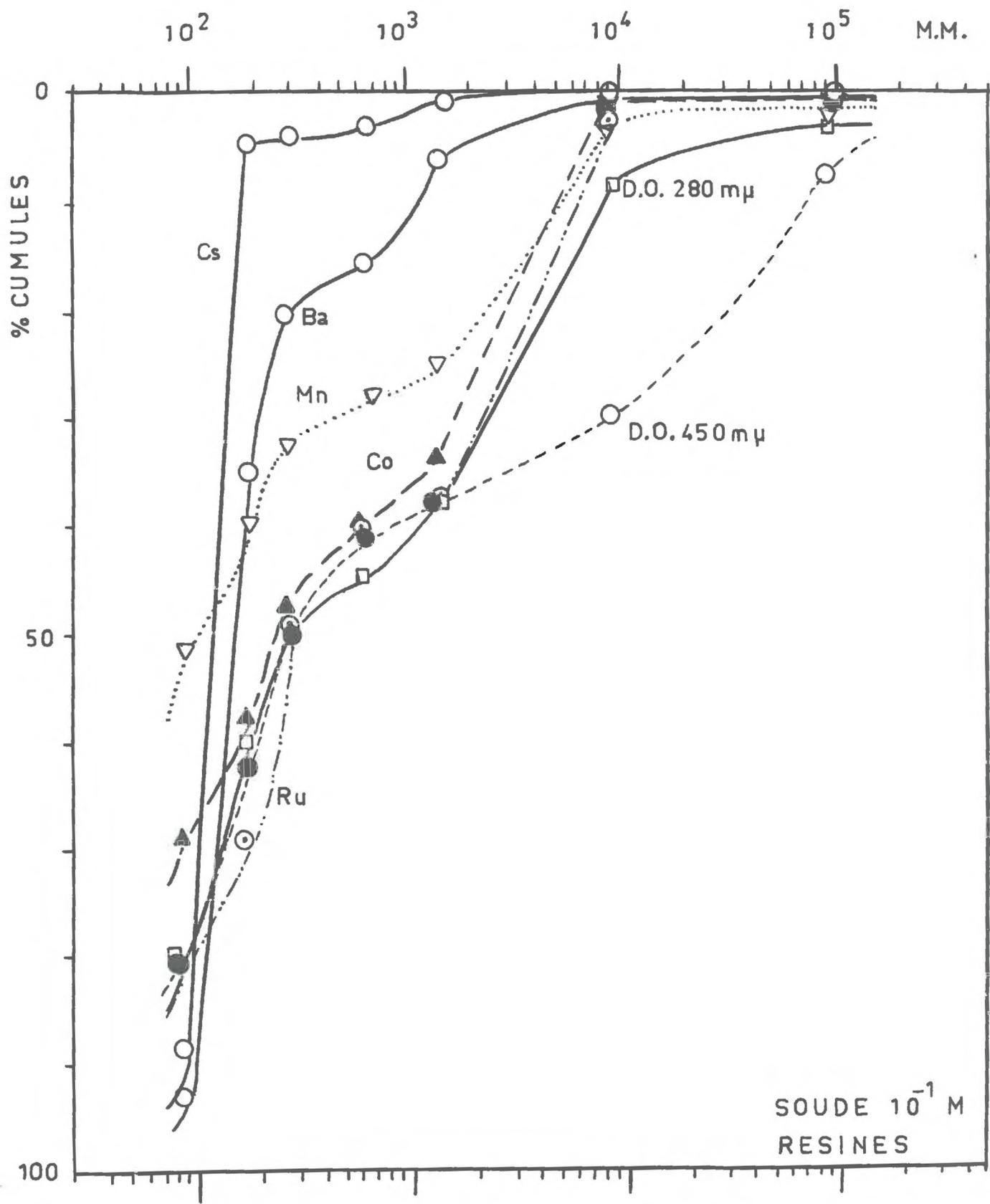


FIGURE 21

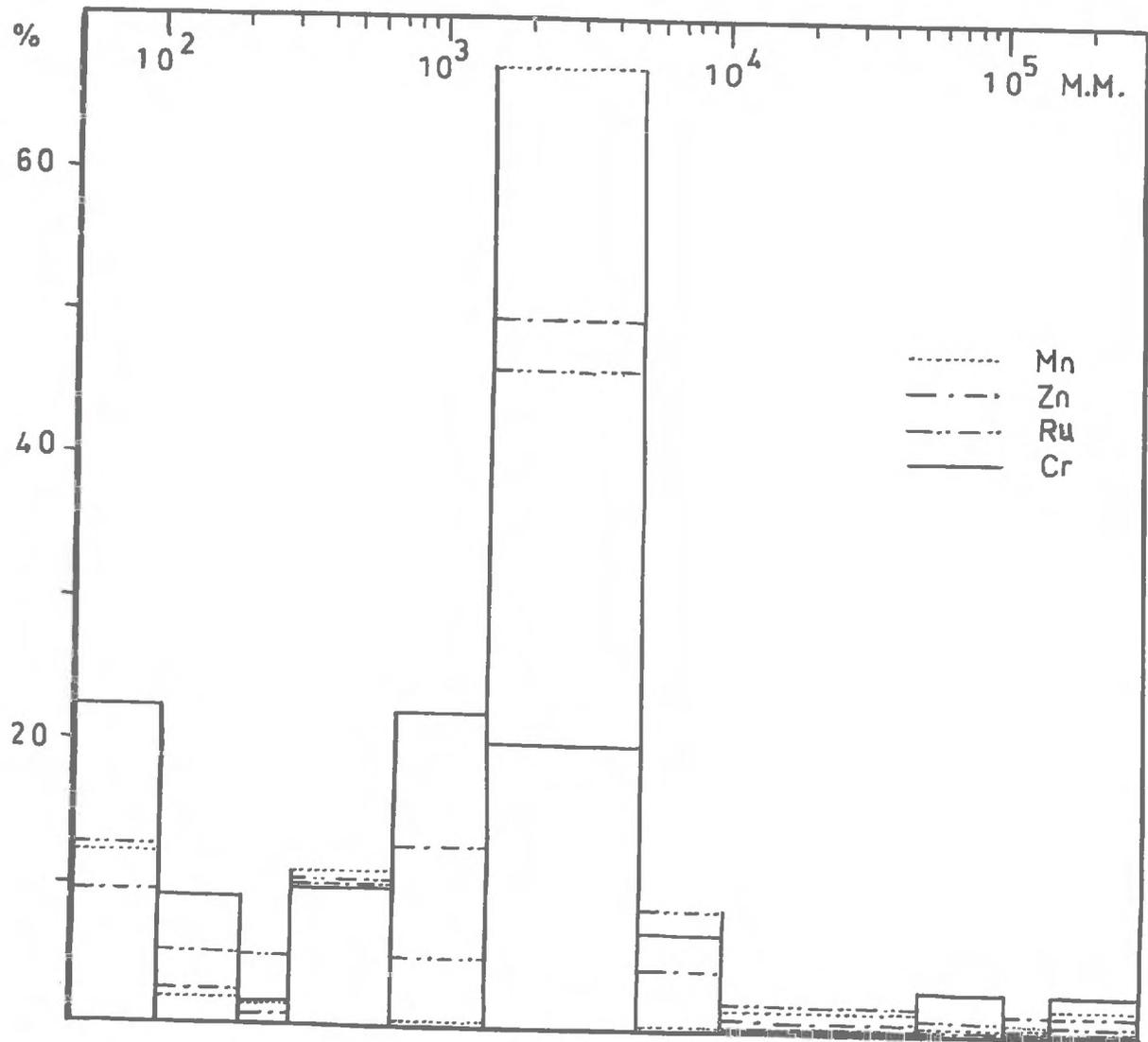


FIGURE 22

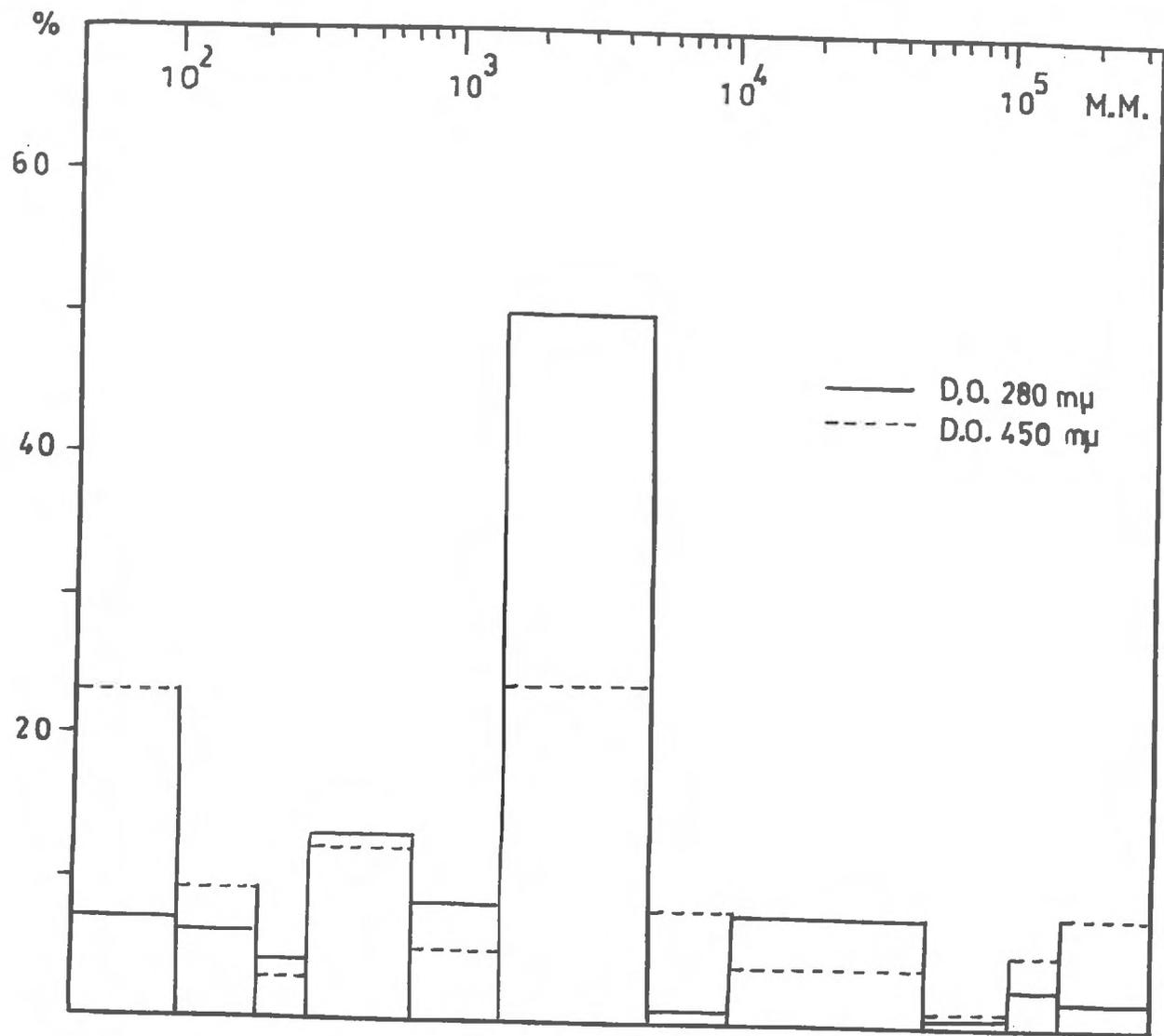


FIGURE 23

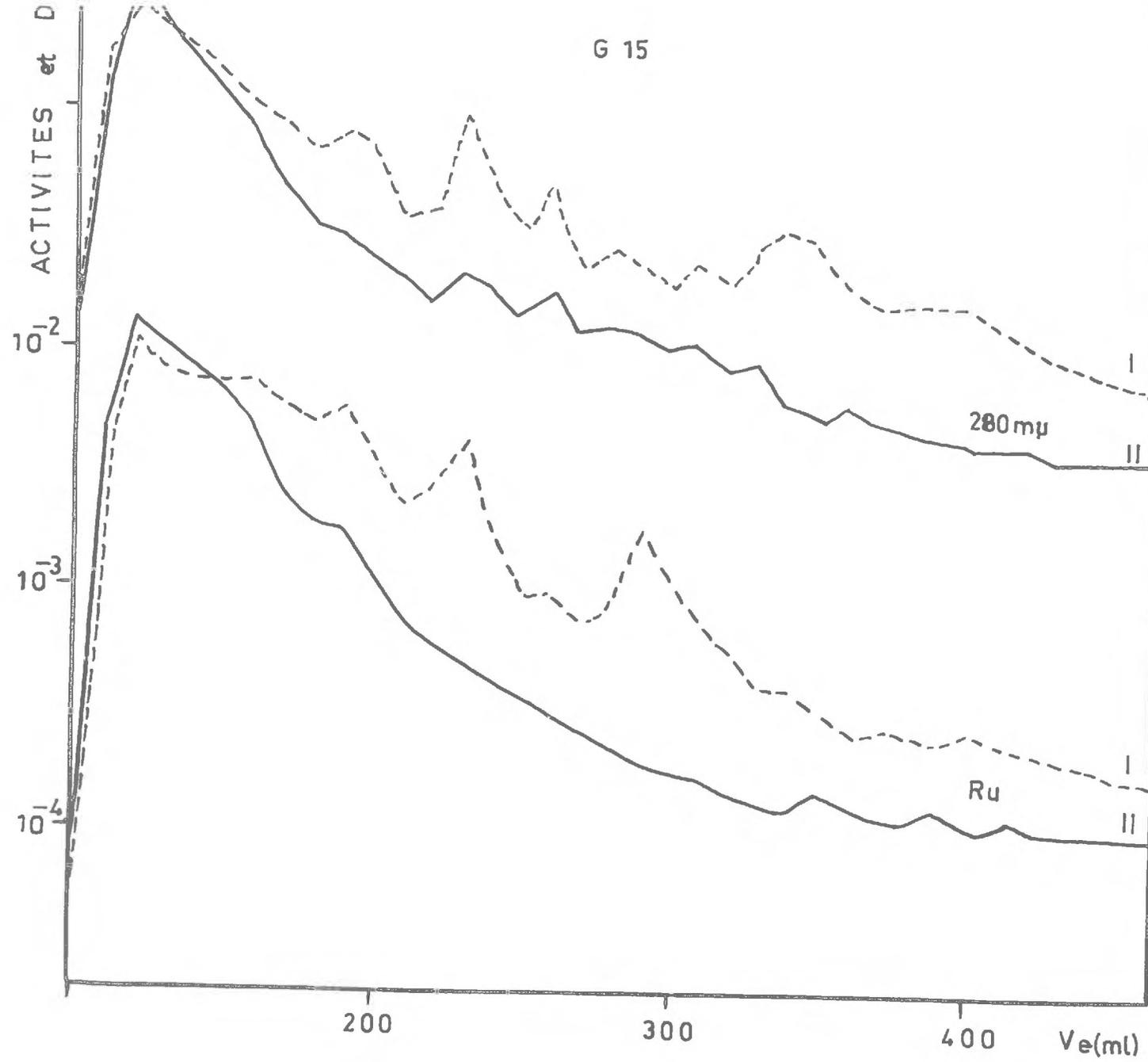


FIGURE 24

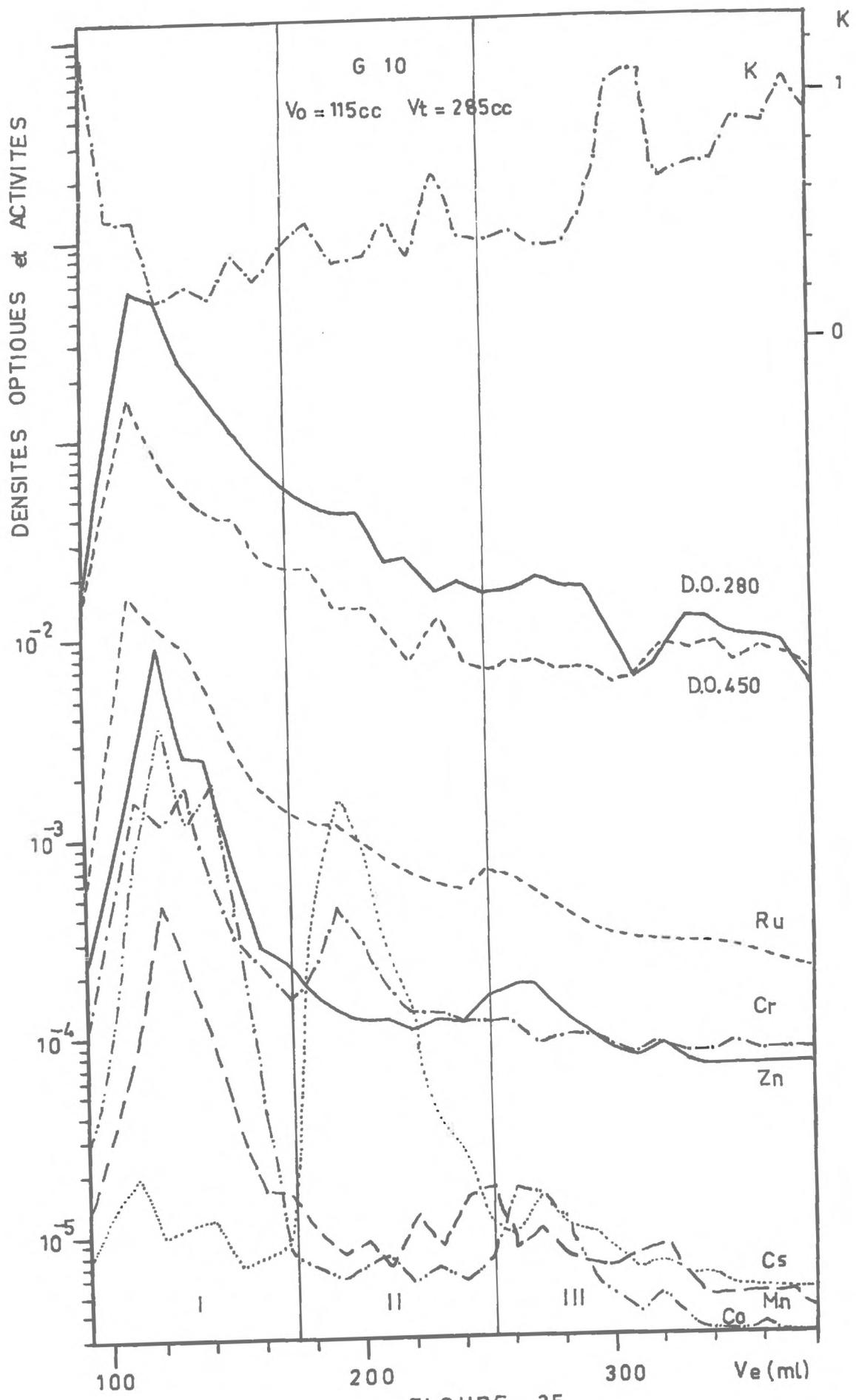


FIGURE 25

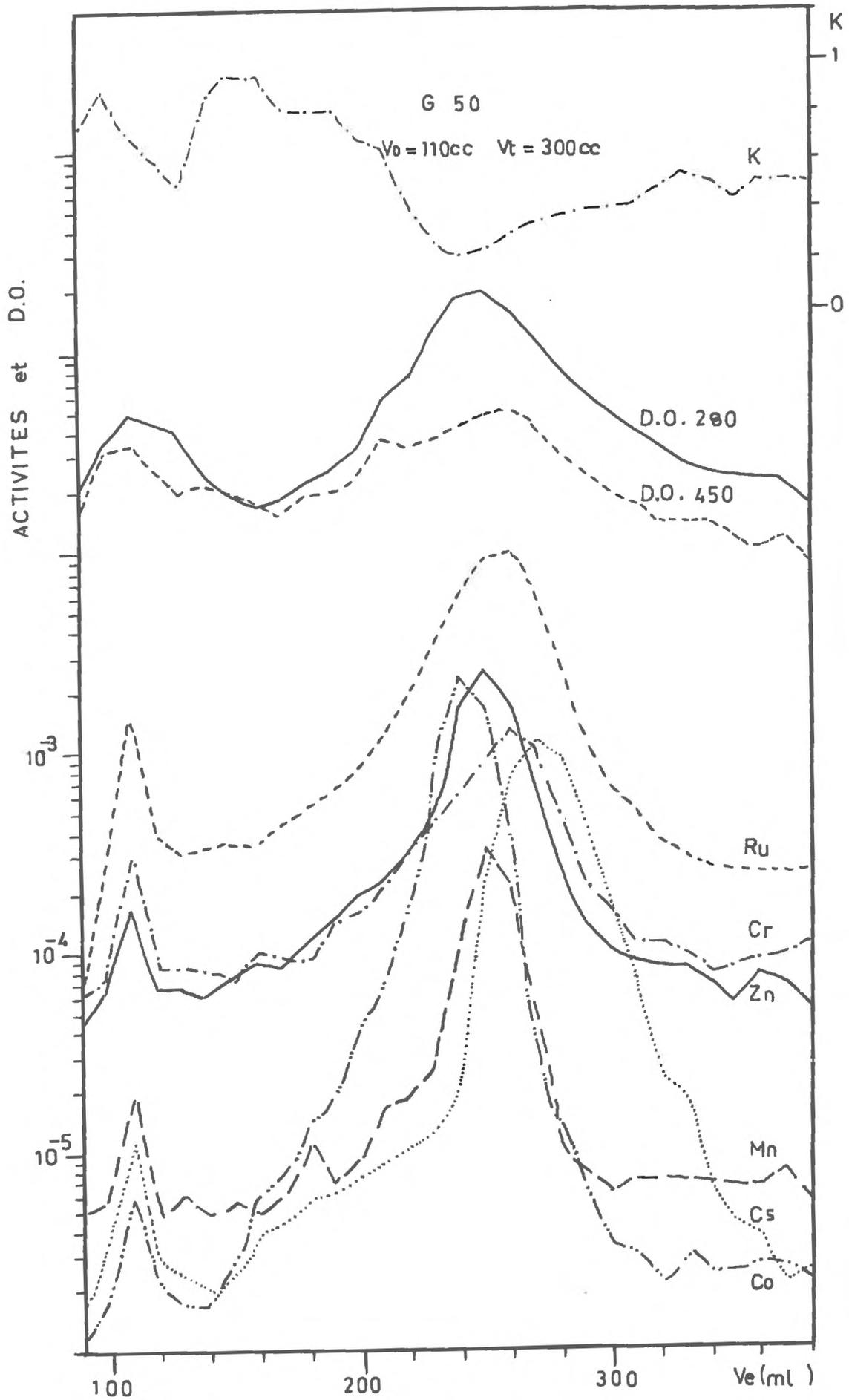


FIGURE 26

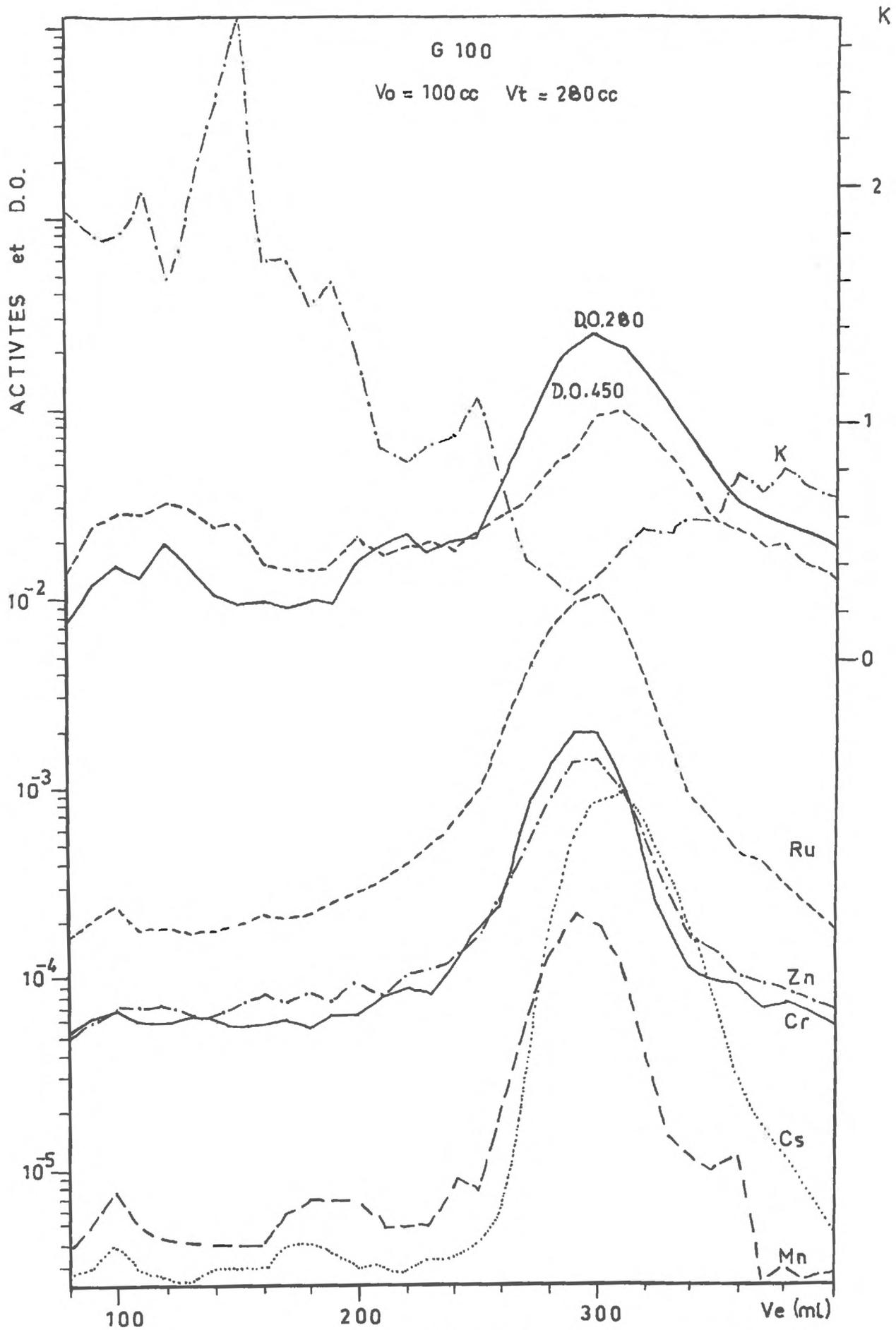


FIGURE 27

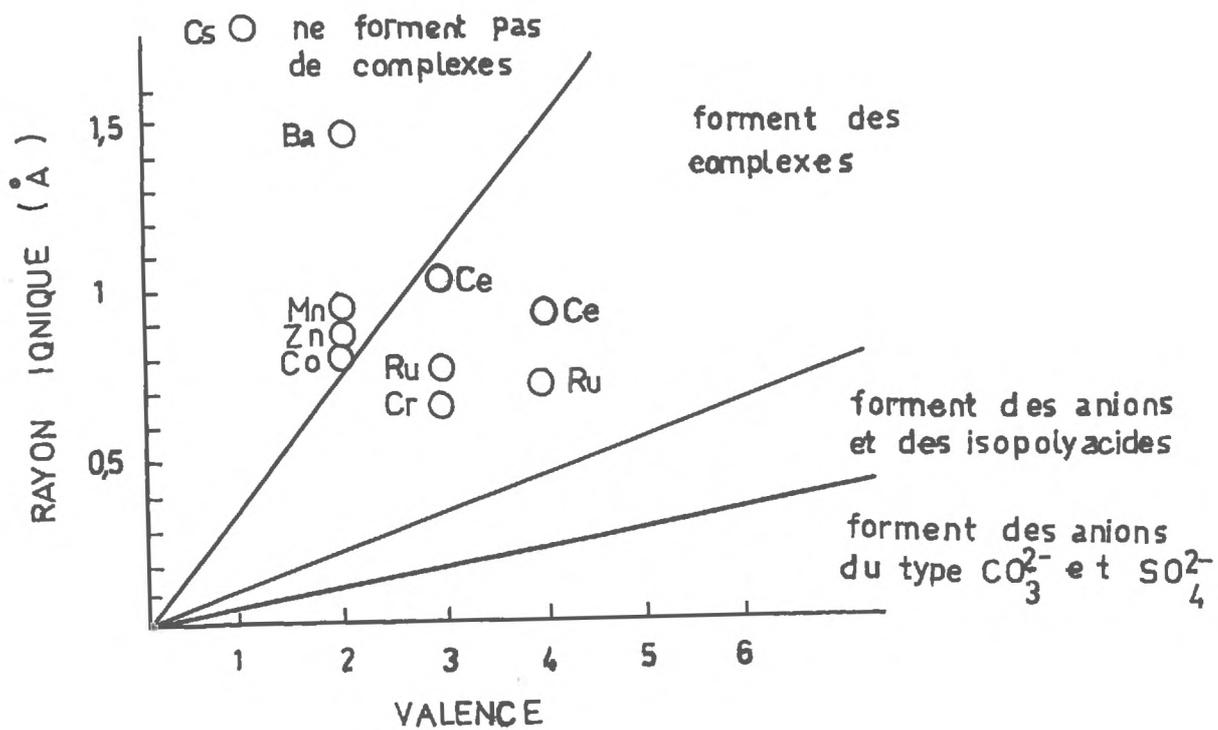


FIGURE 28

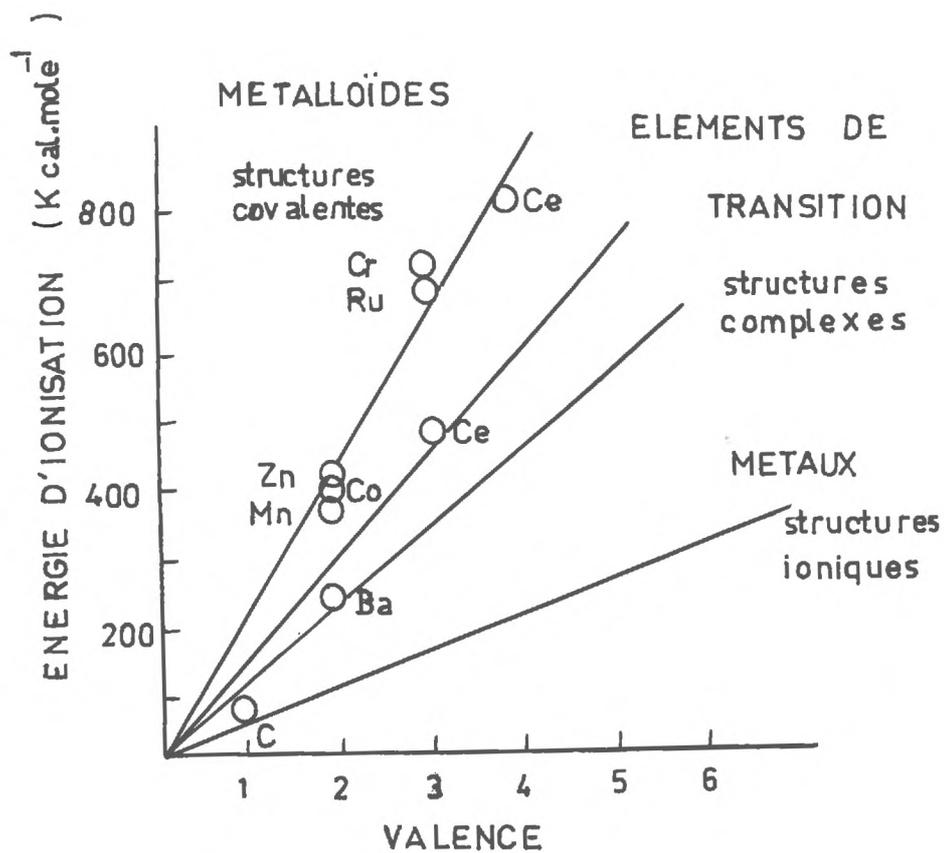


FIGURE 29

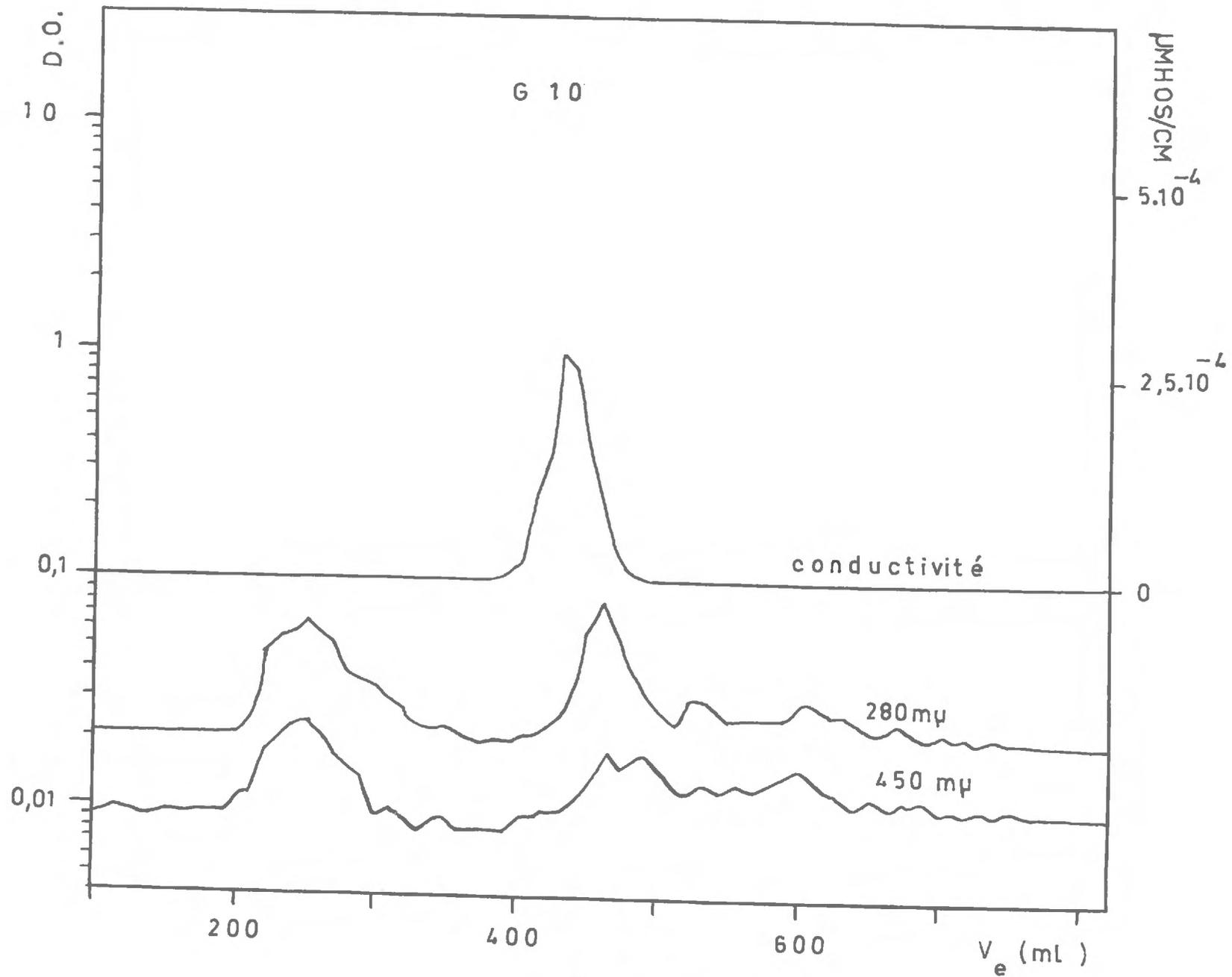


FIGURE 30

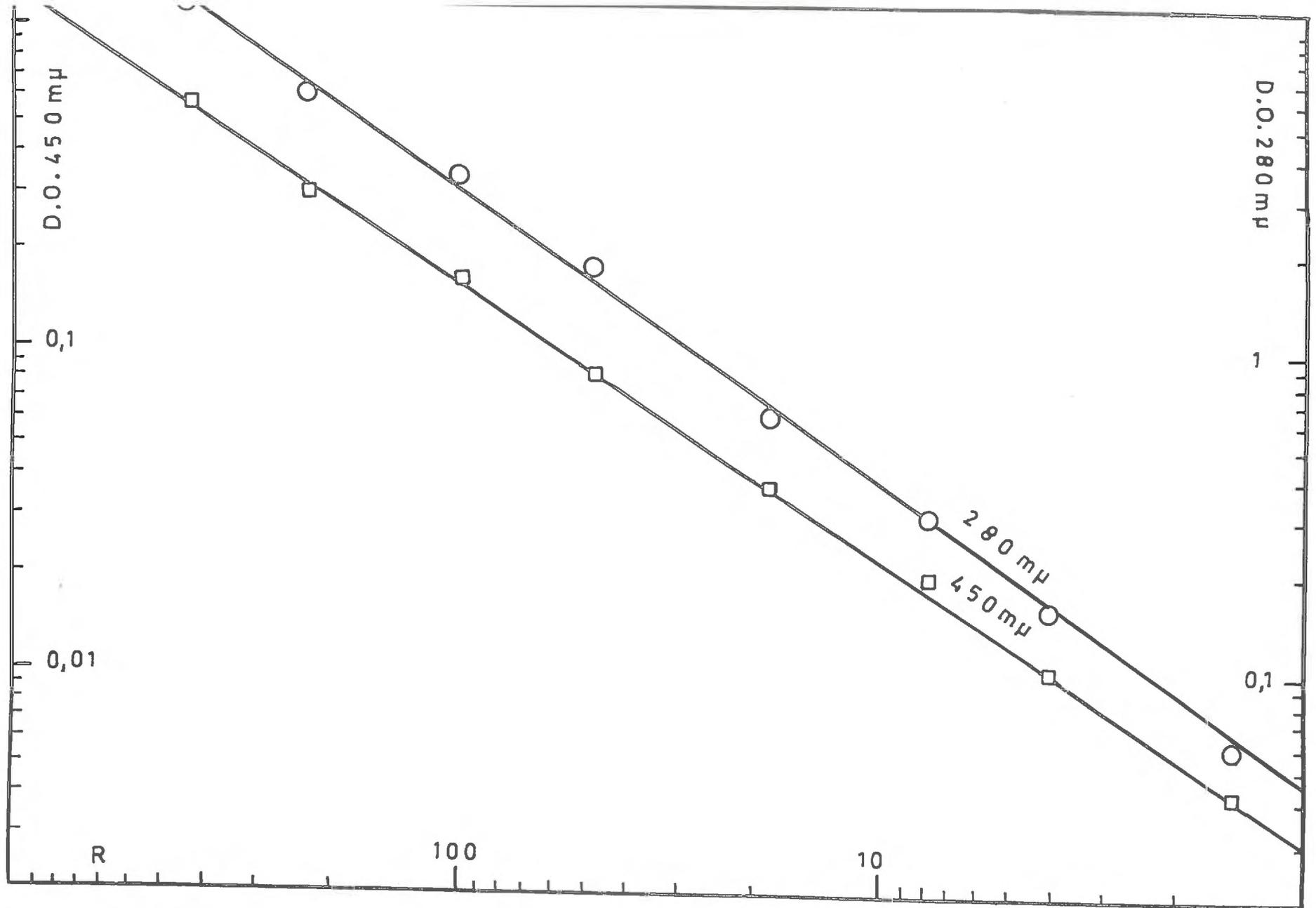
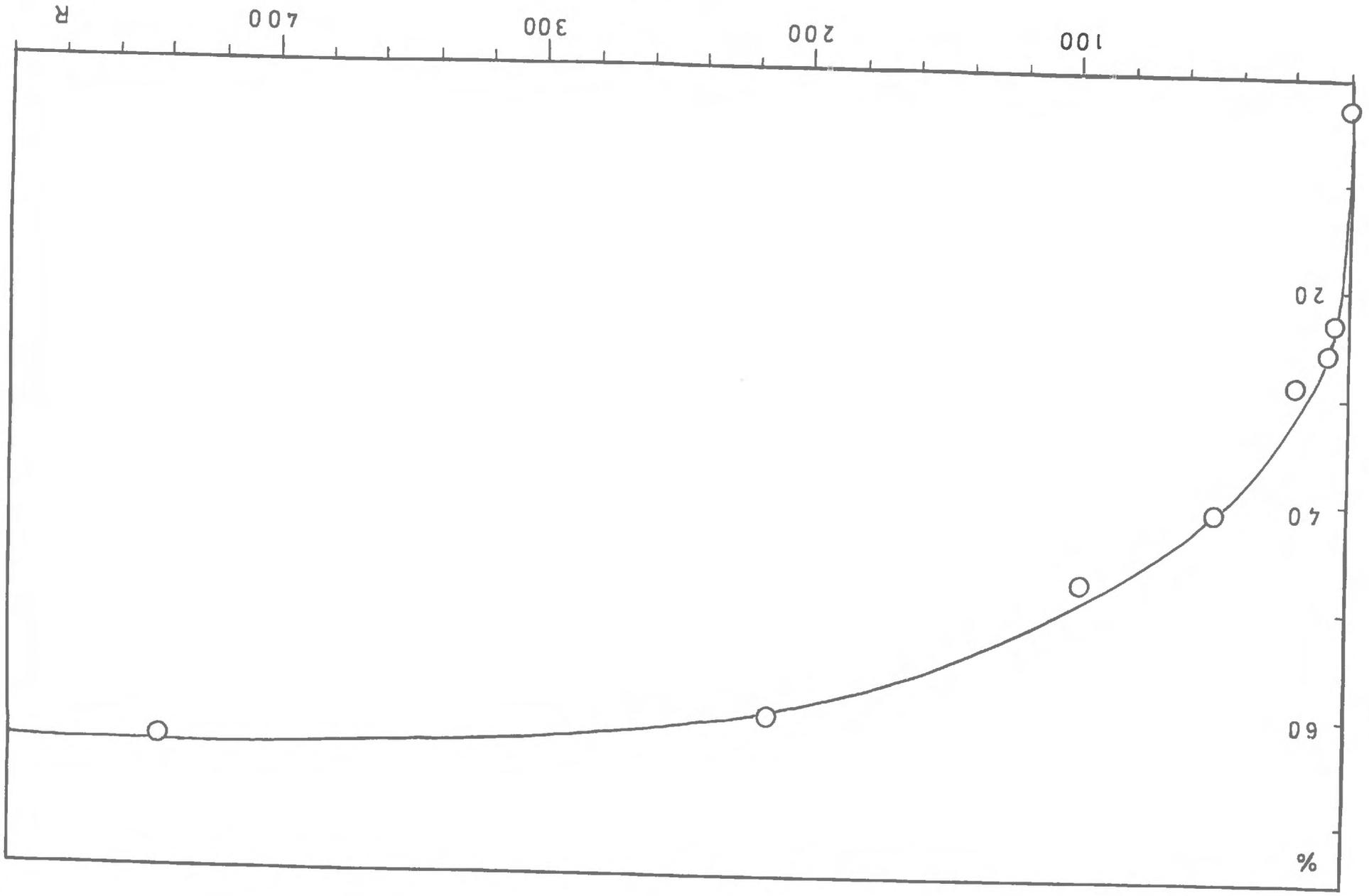


FIGURE 31

FIGURE 32



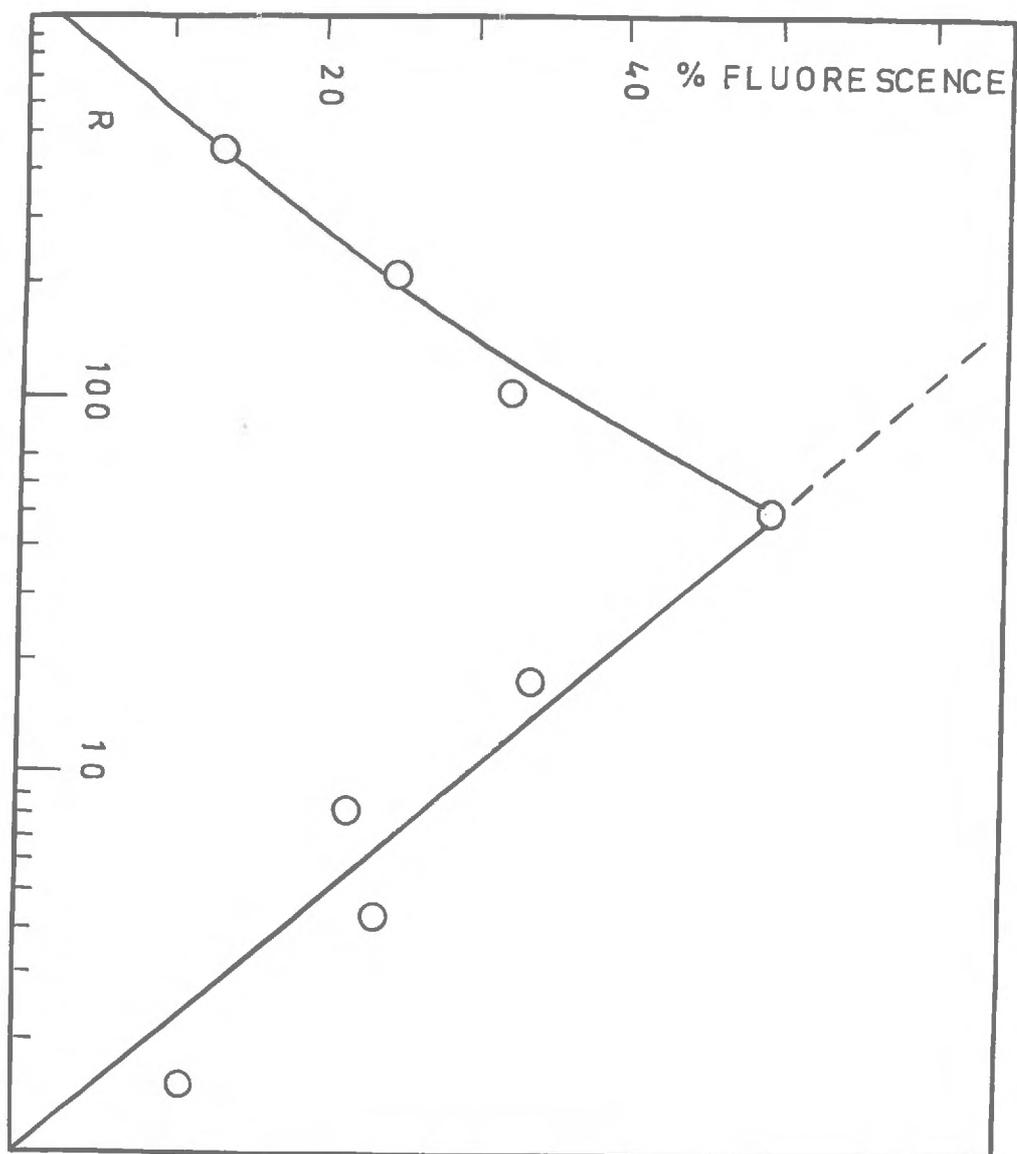


FIGURE 33

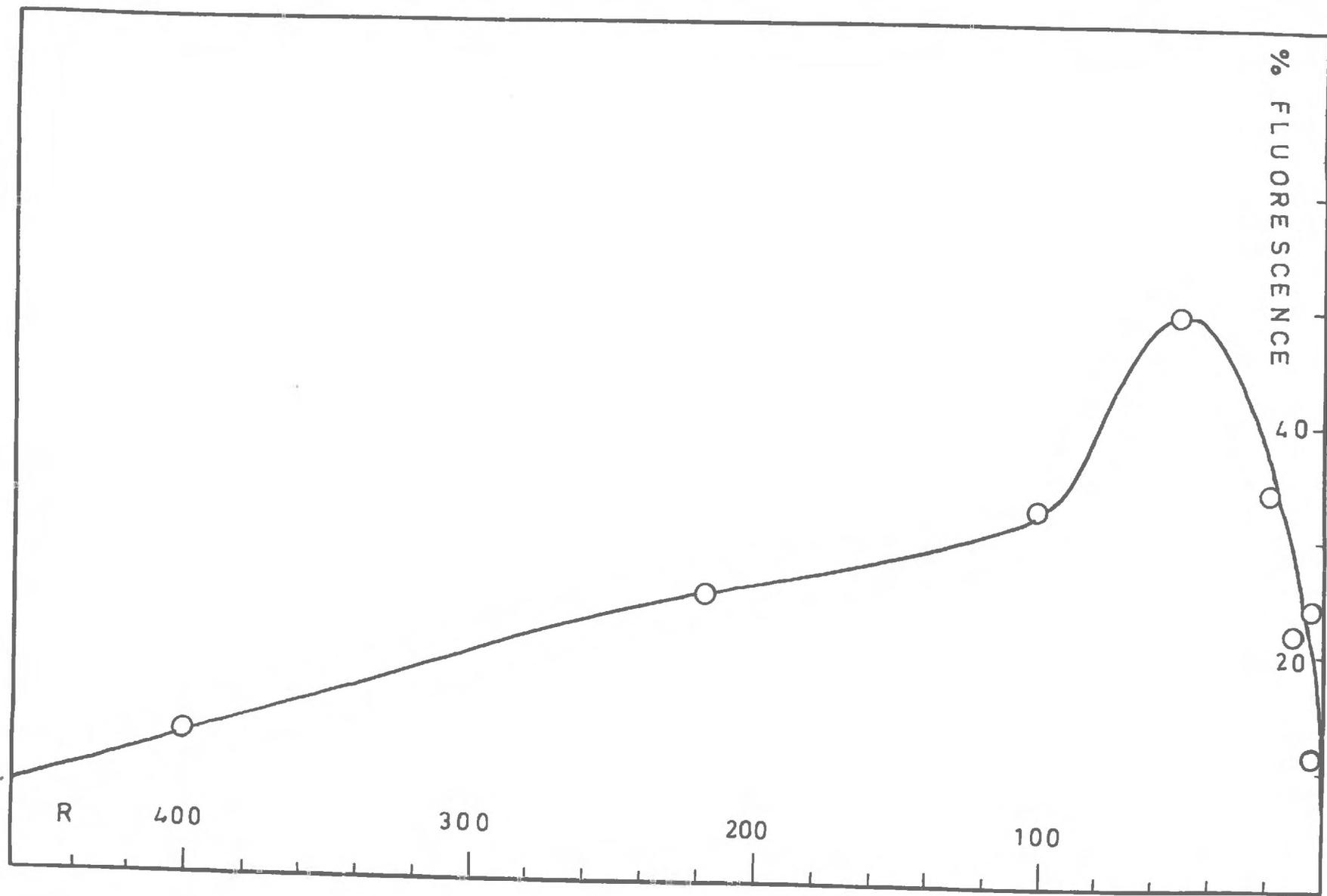
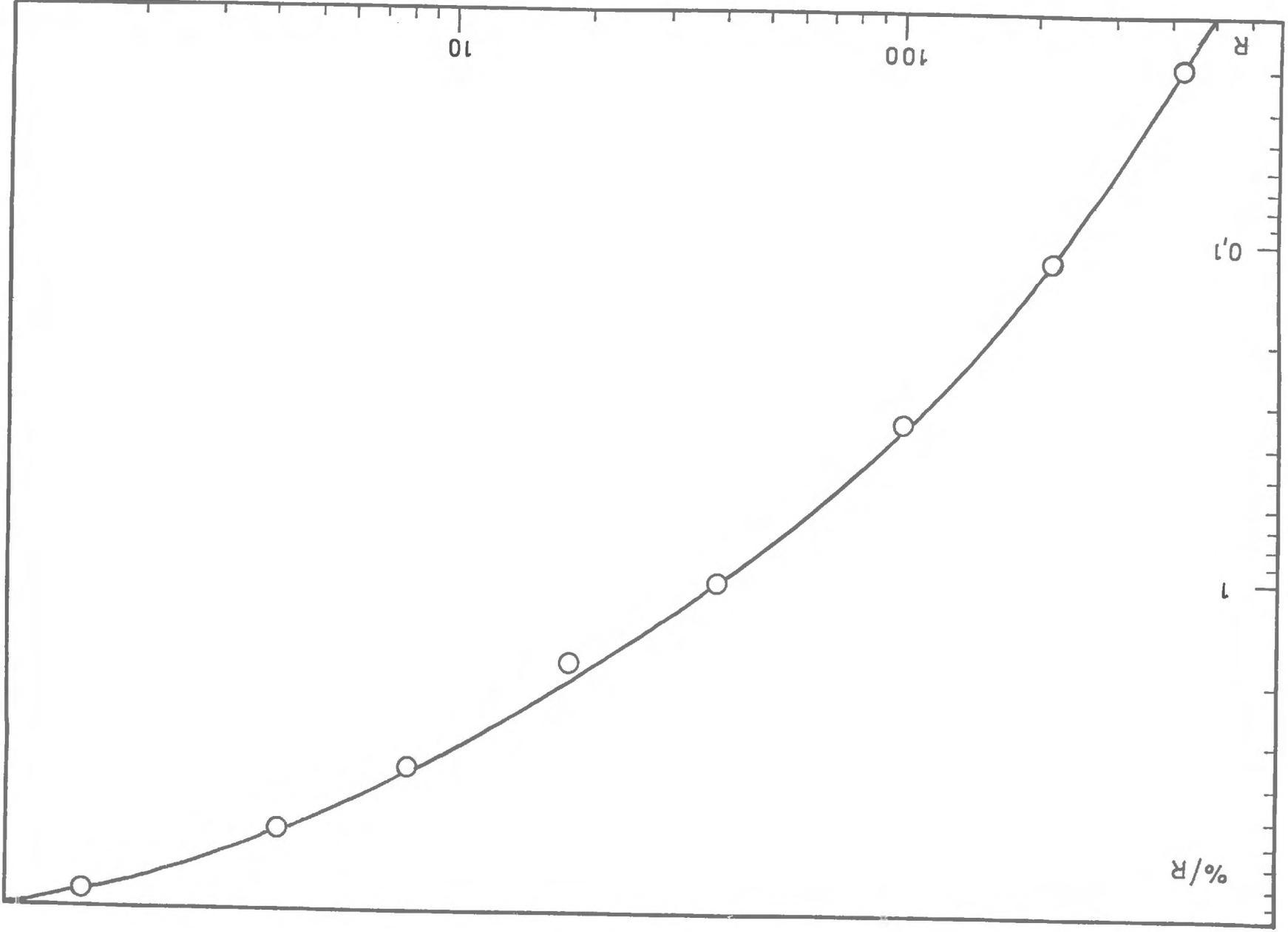


FIGURE 34

FIGURE 35



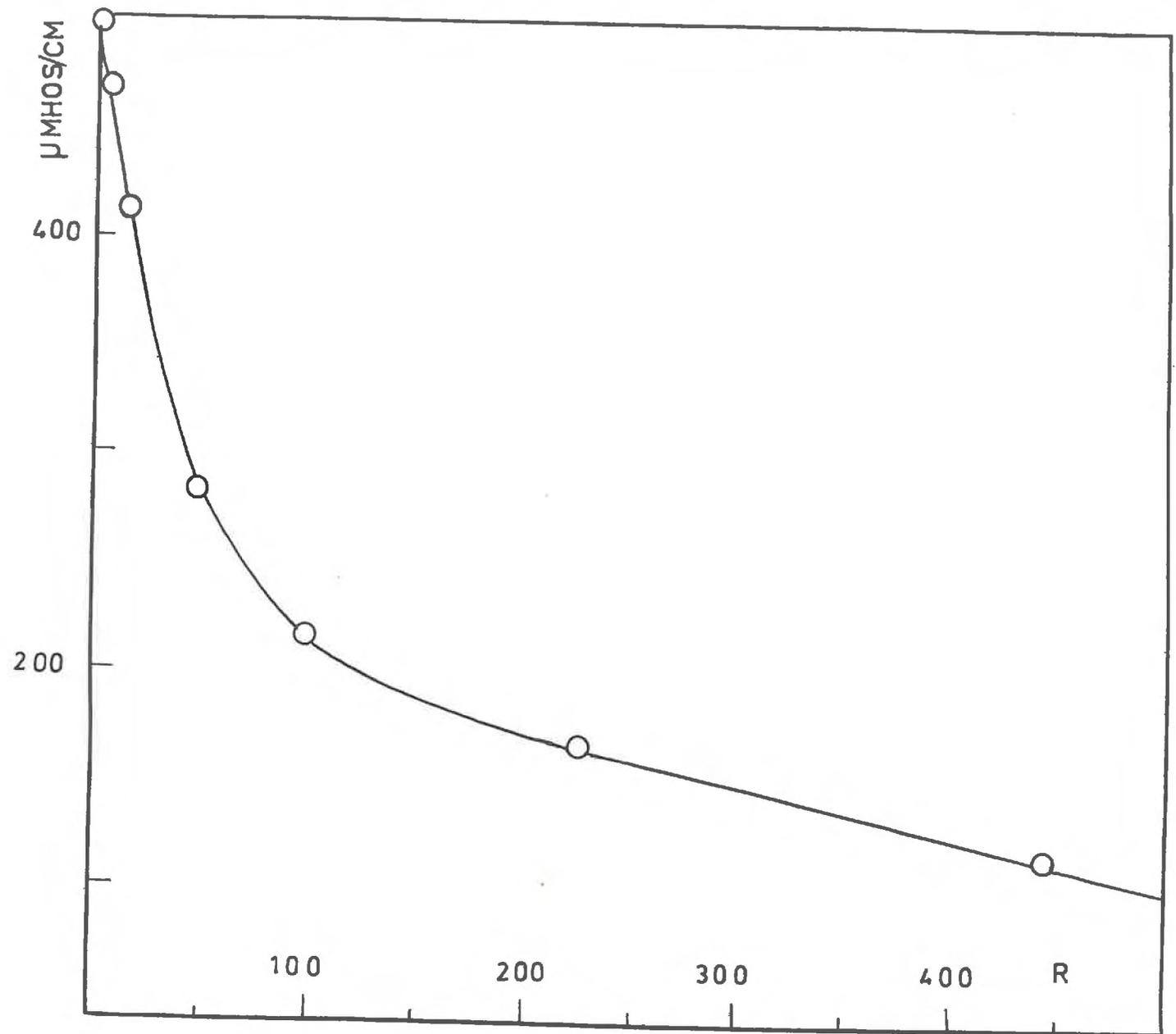


FIGURE 36

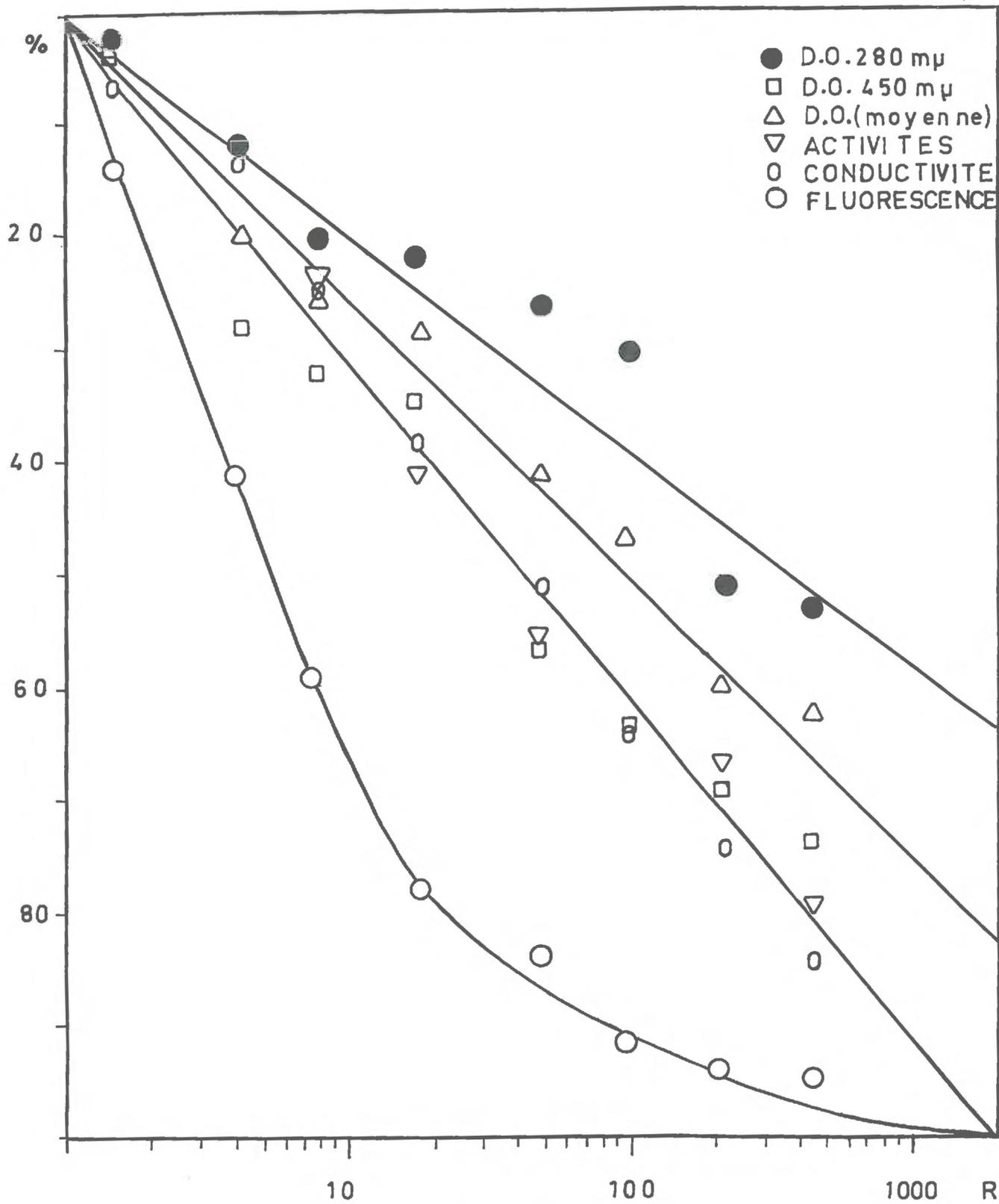


FIGURE 37

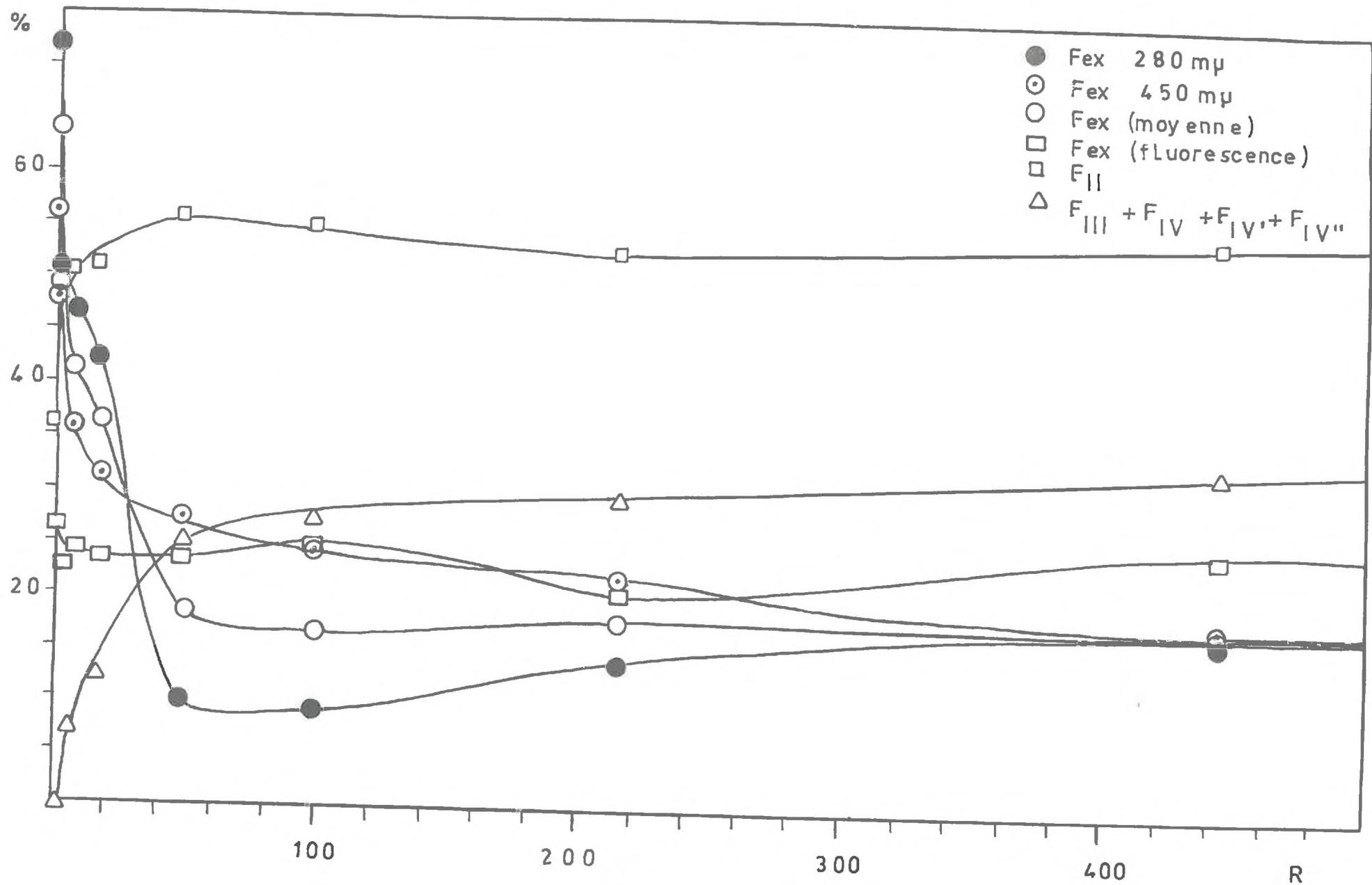


FIGURE 38

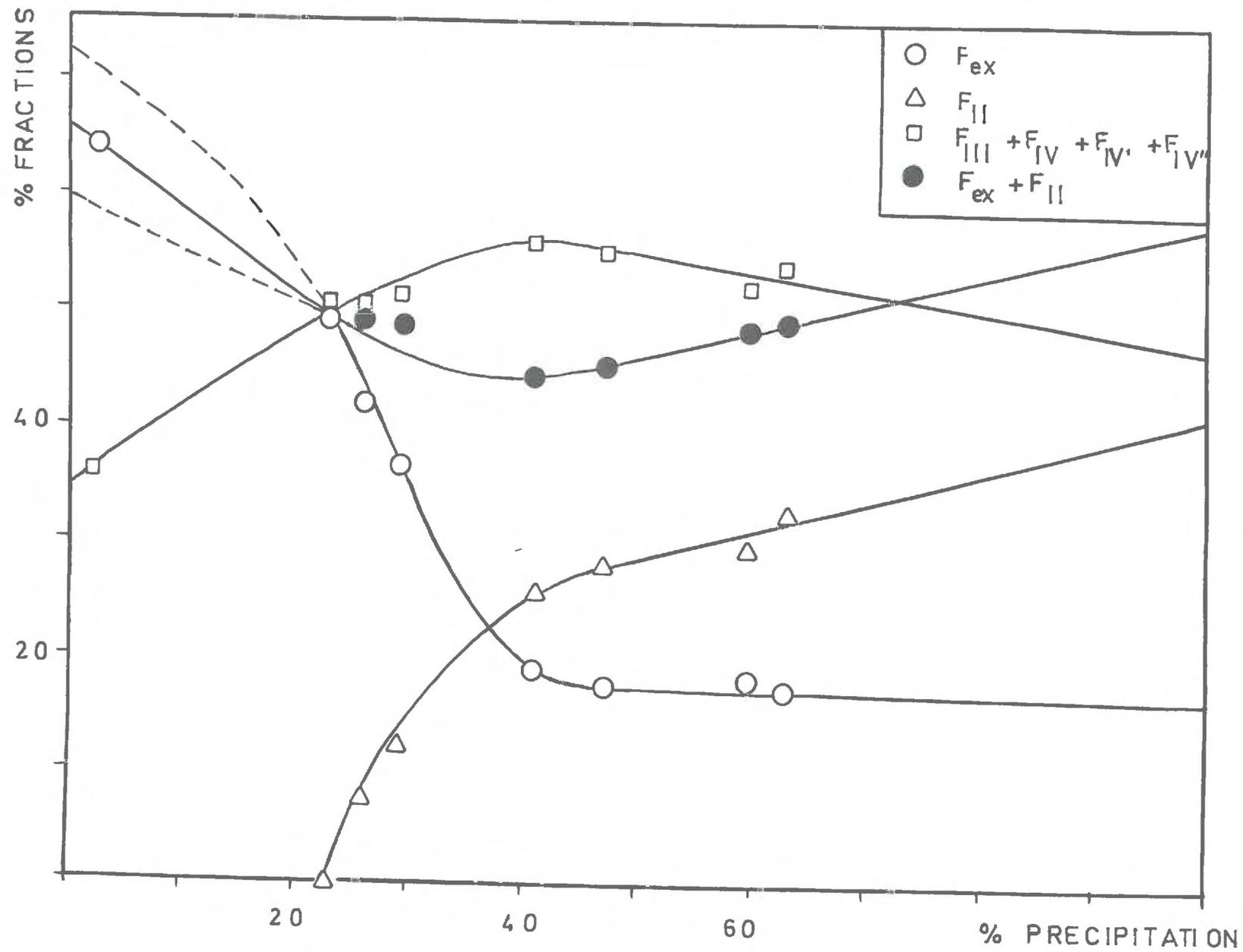


FIGURE 39

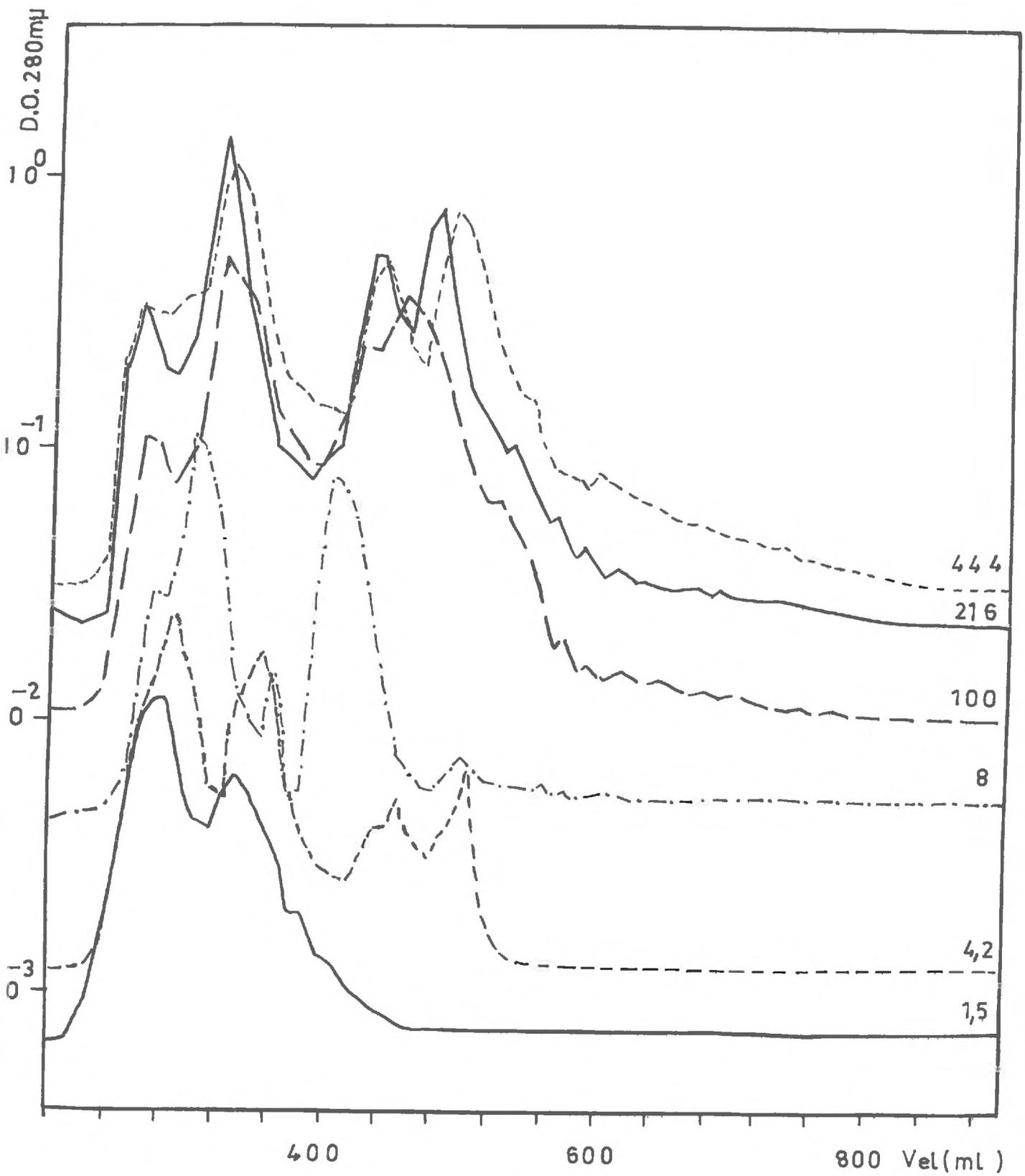


FIGURE 40

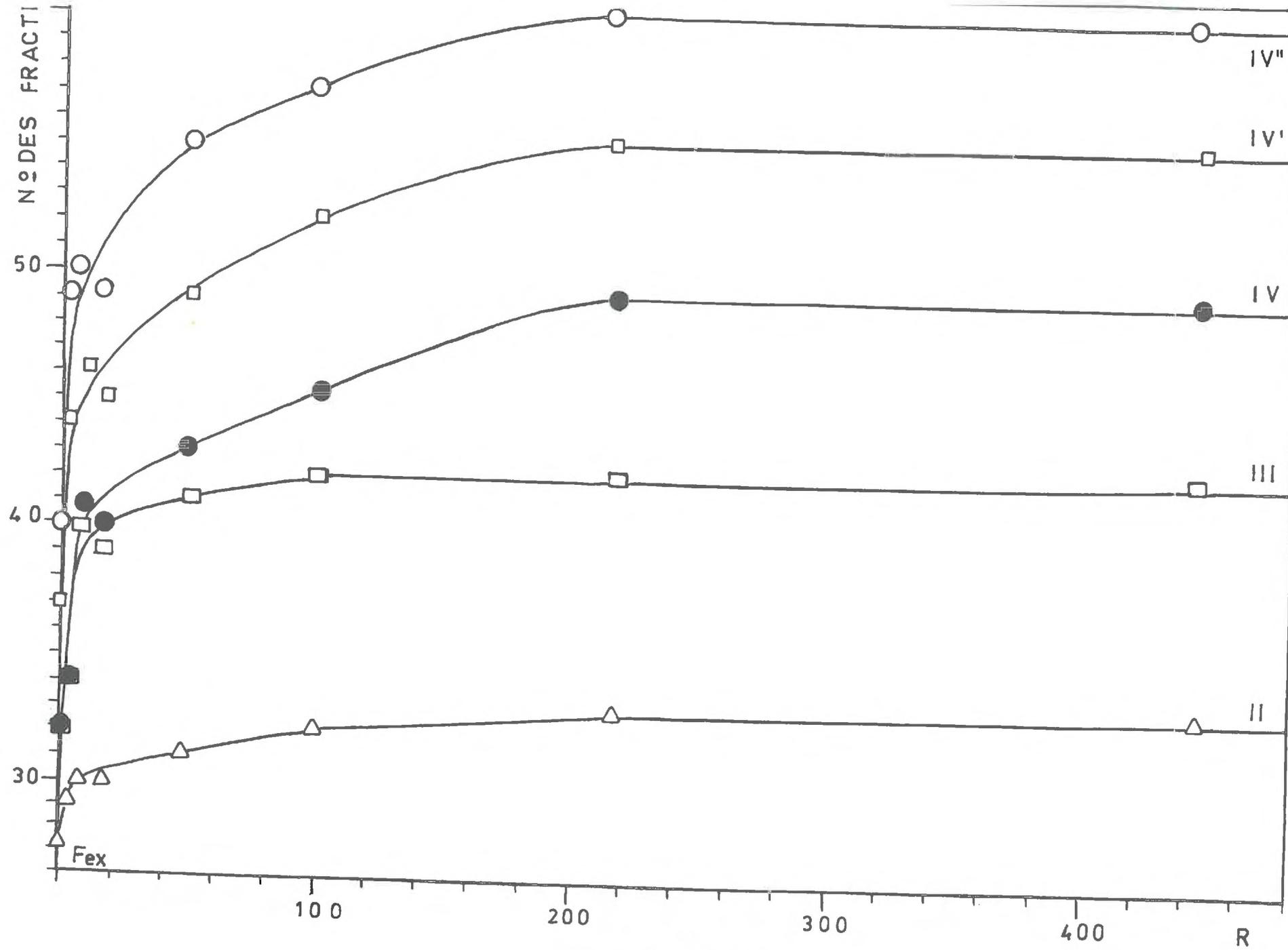


FIGURE 41

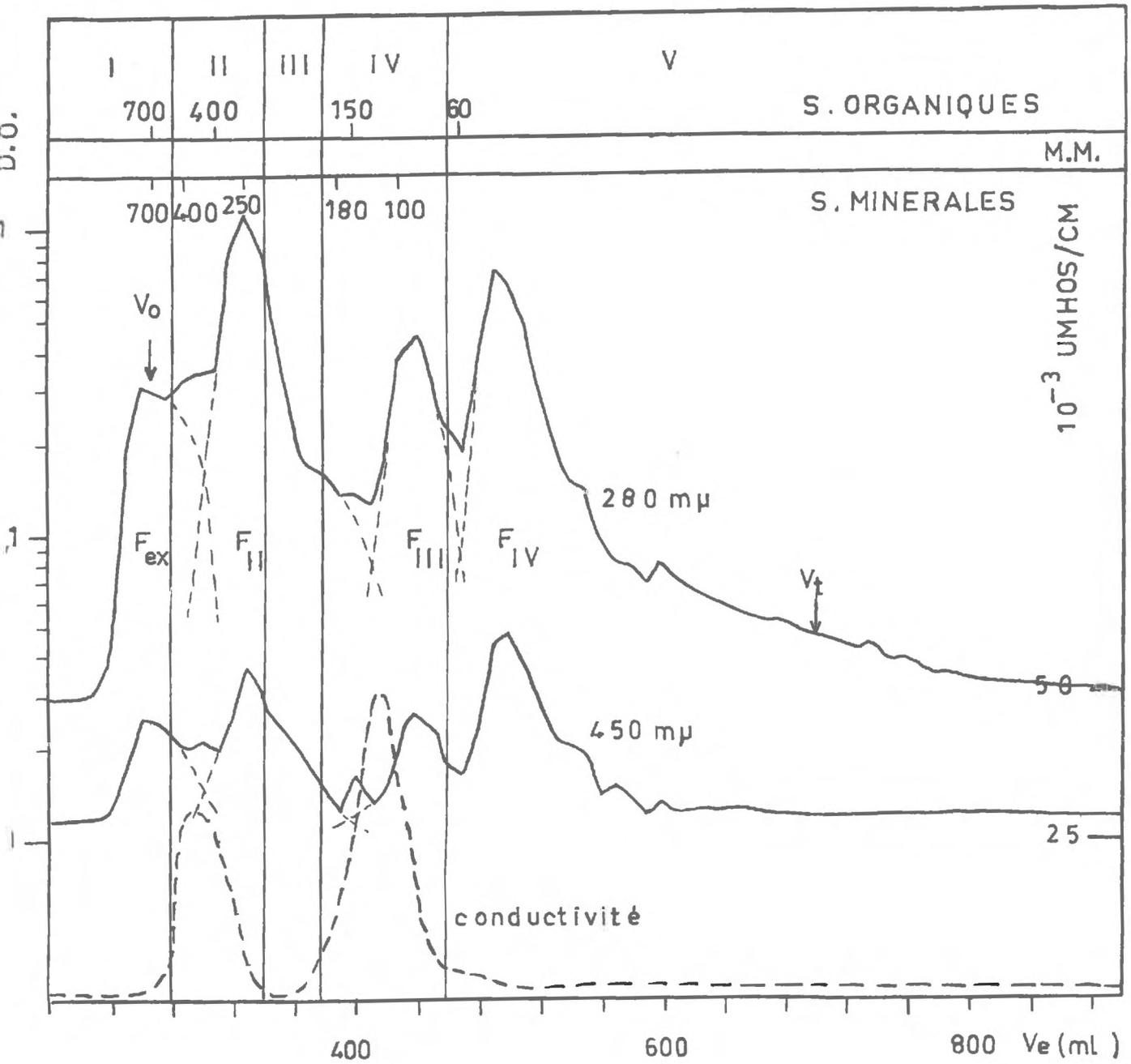


FIGURE 42

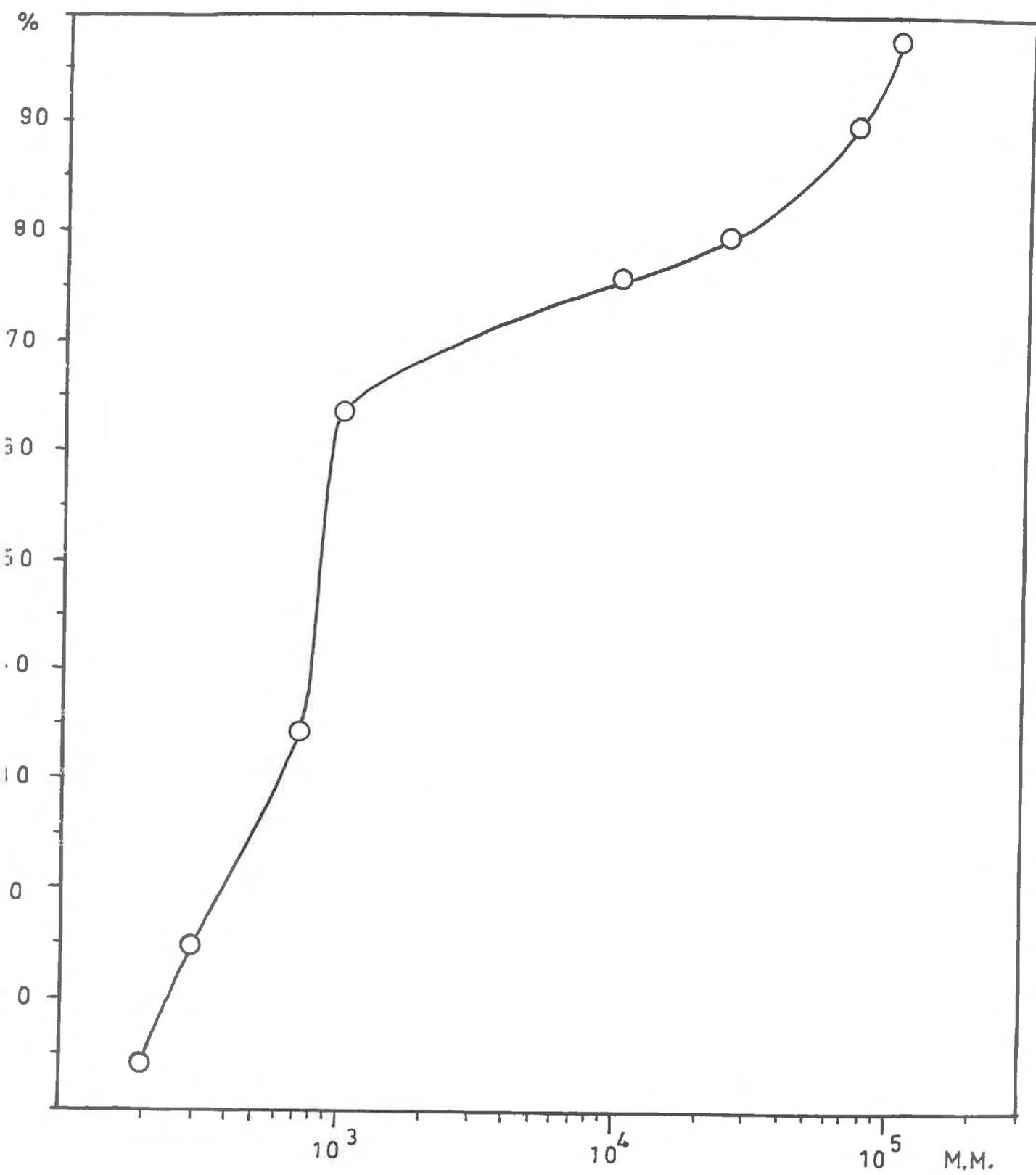


FIGURE 43 A

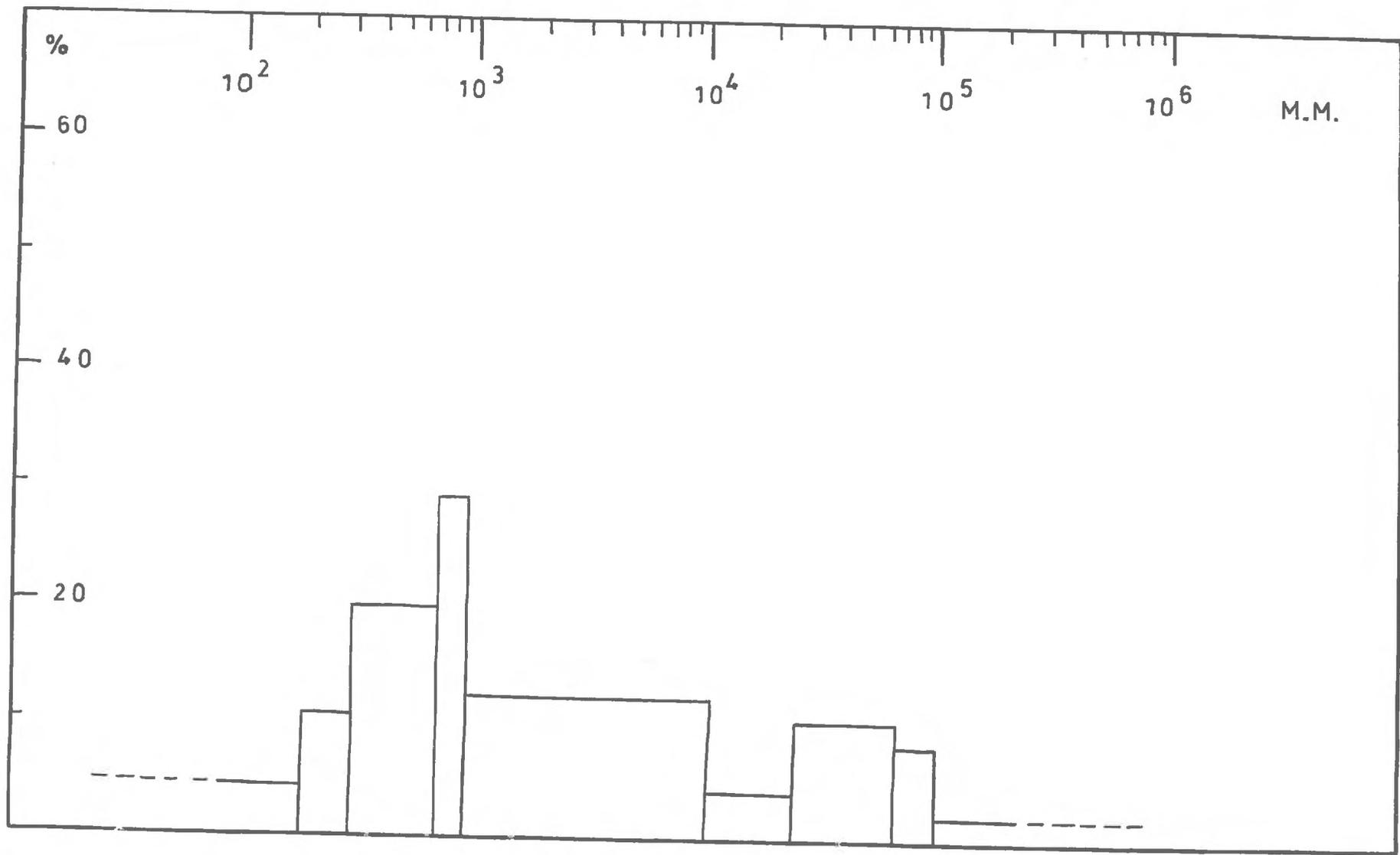


FIGURE 43B

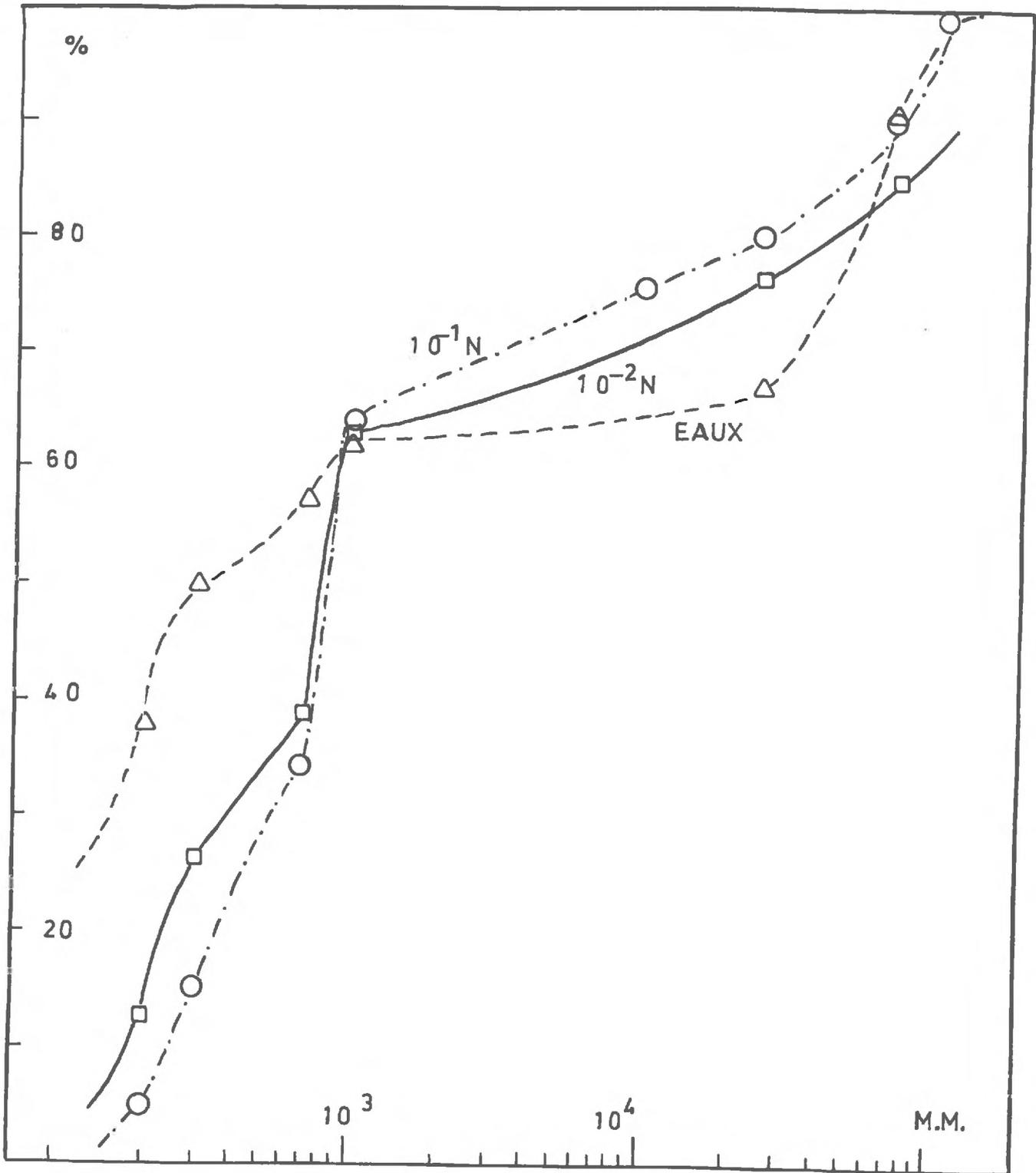


FIGURE 44

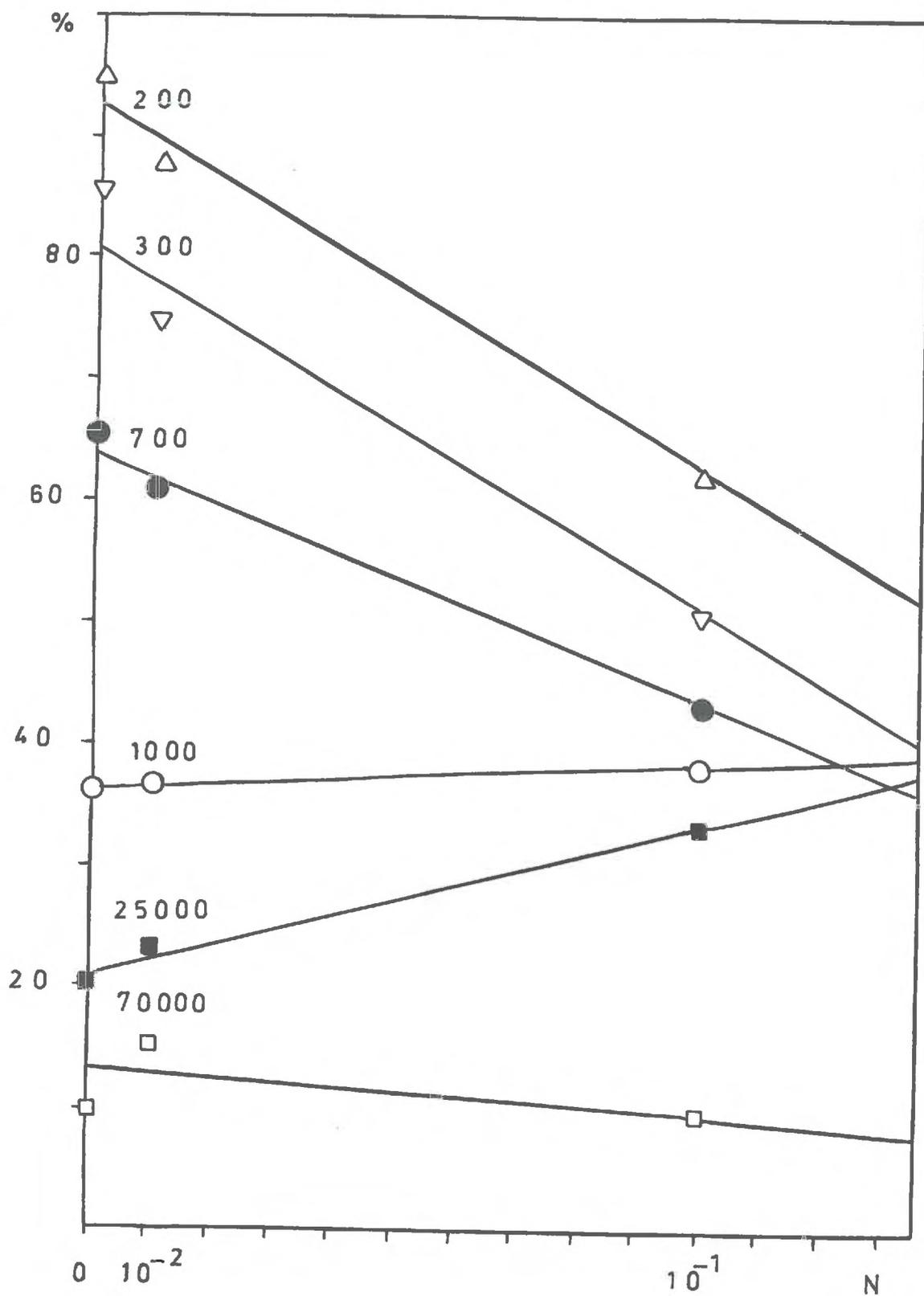


FIGURE 45

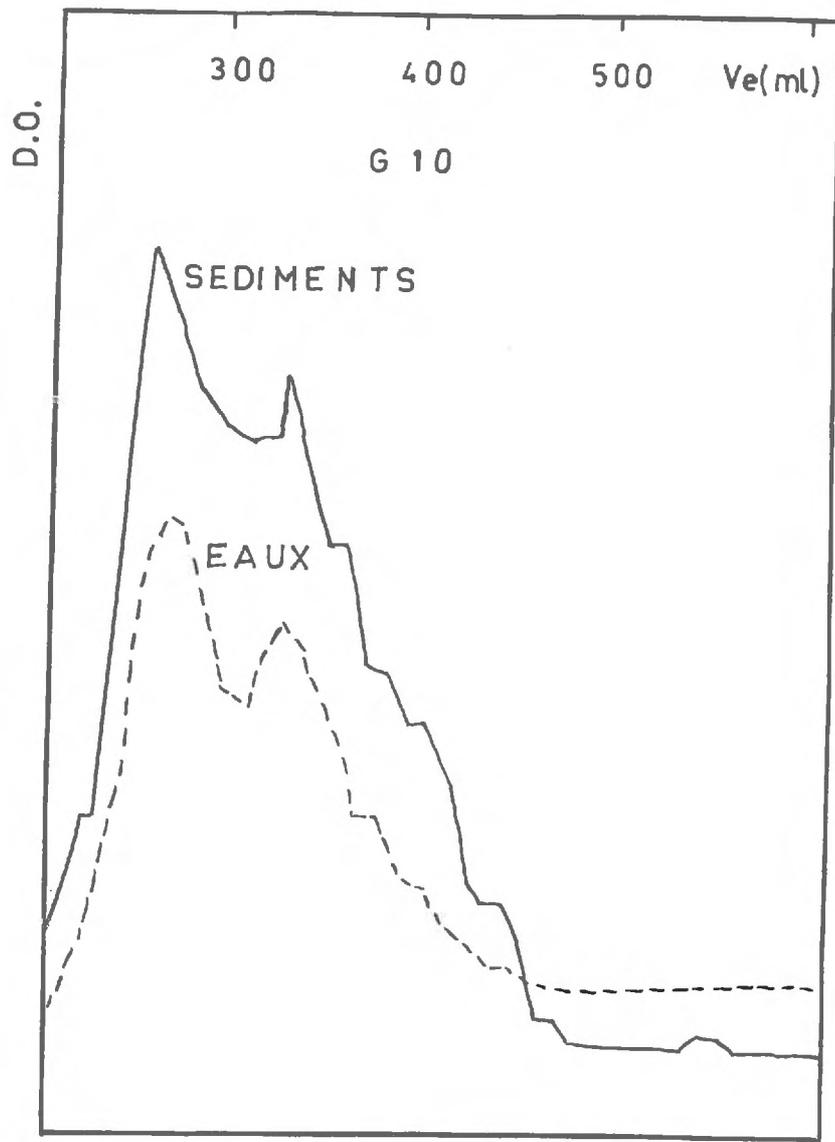


FIGURE 46

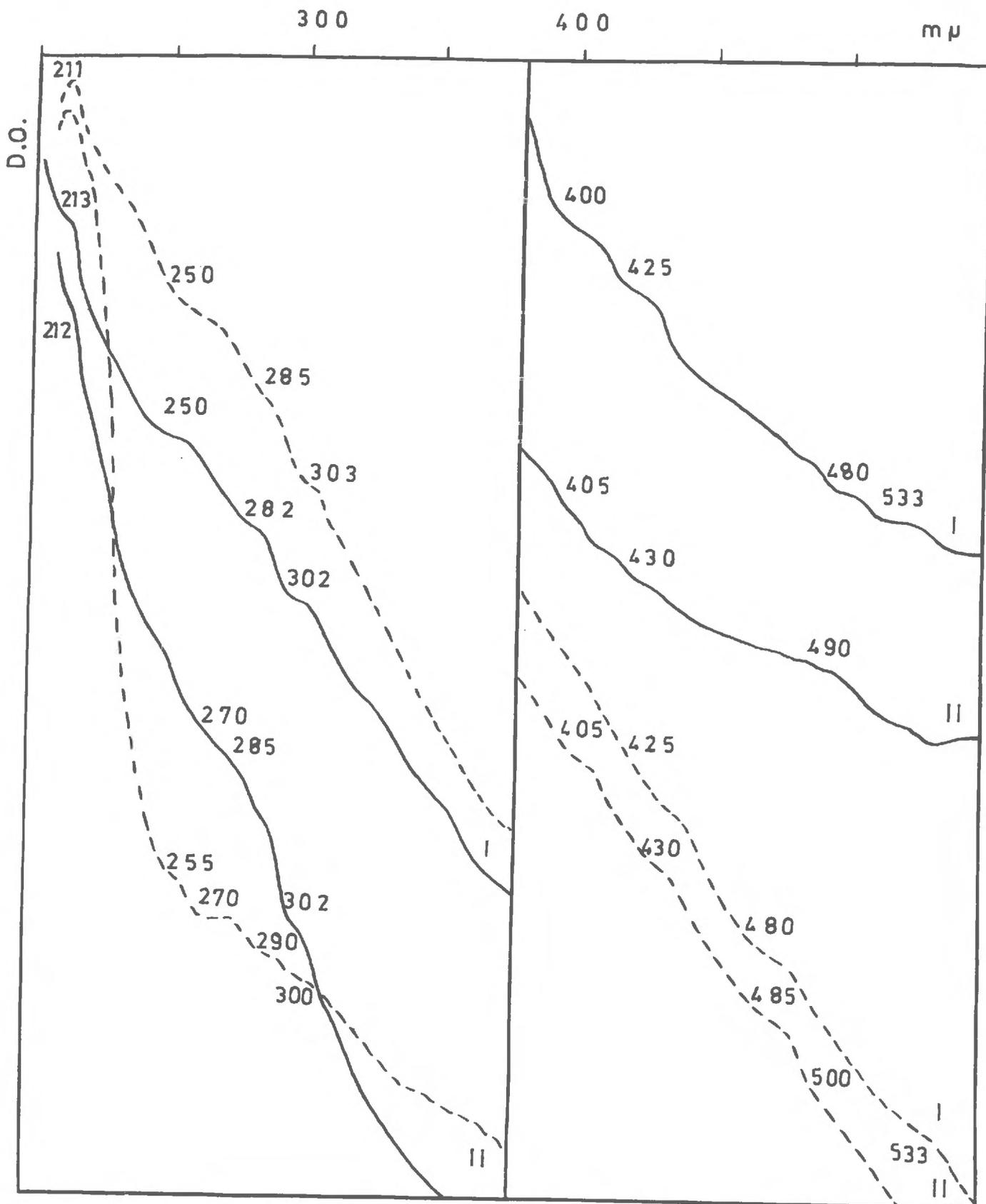
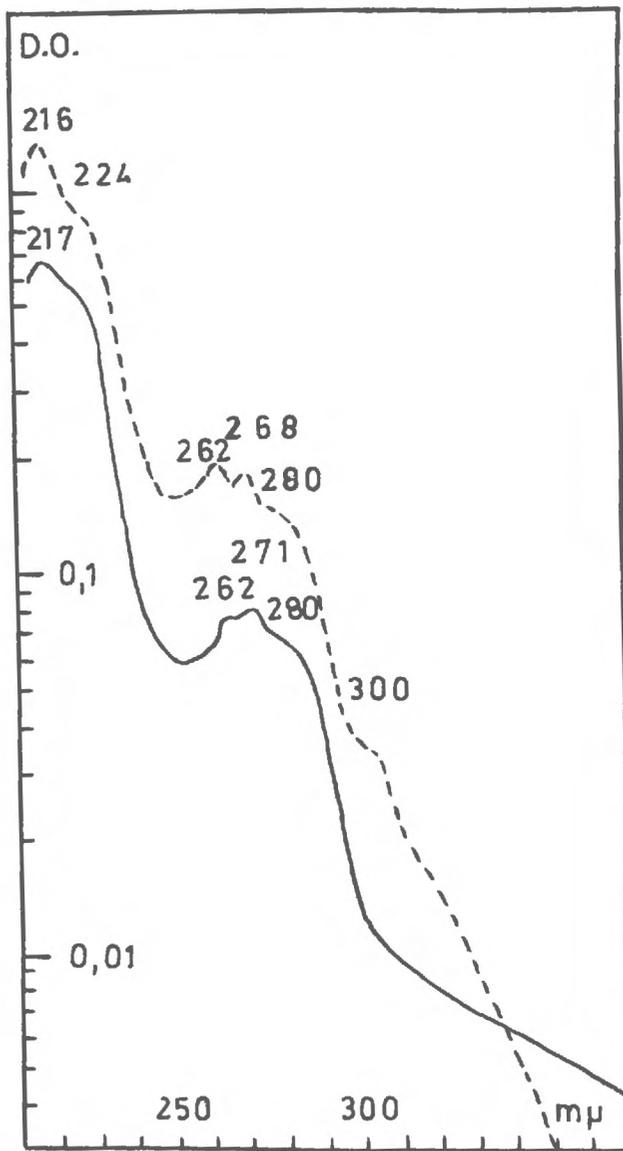
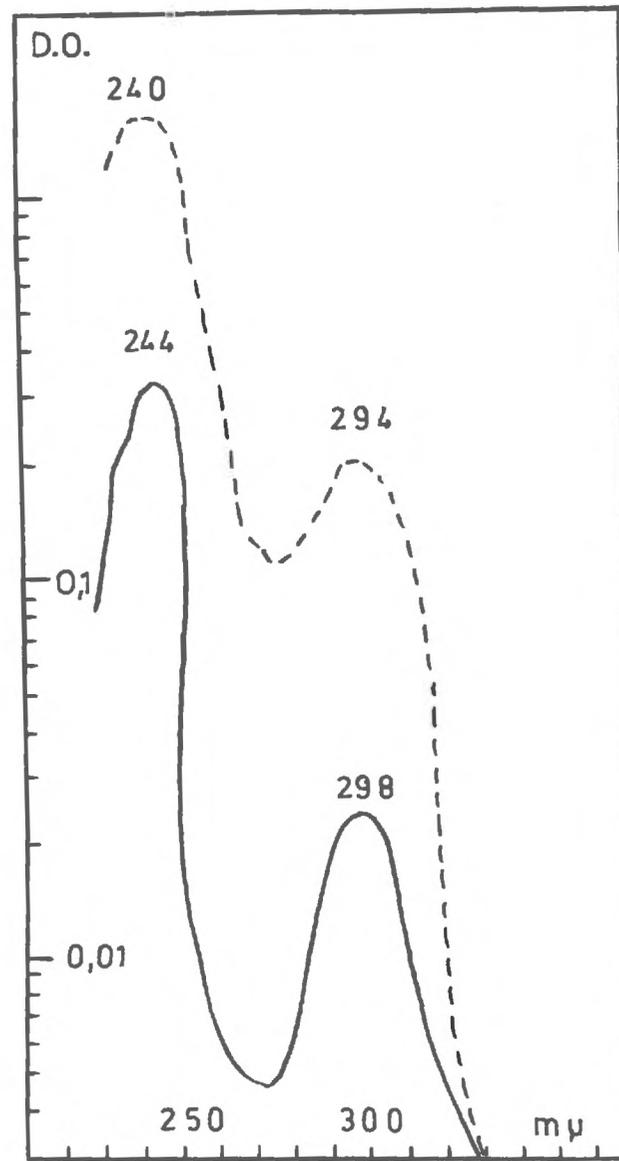


FIGURE 47



A / éthanol



B / éthanol + NaOH

FIGURE 48

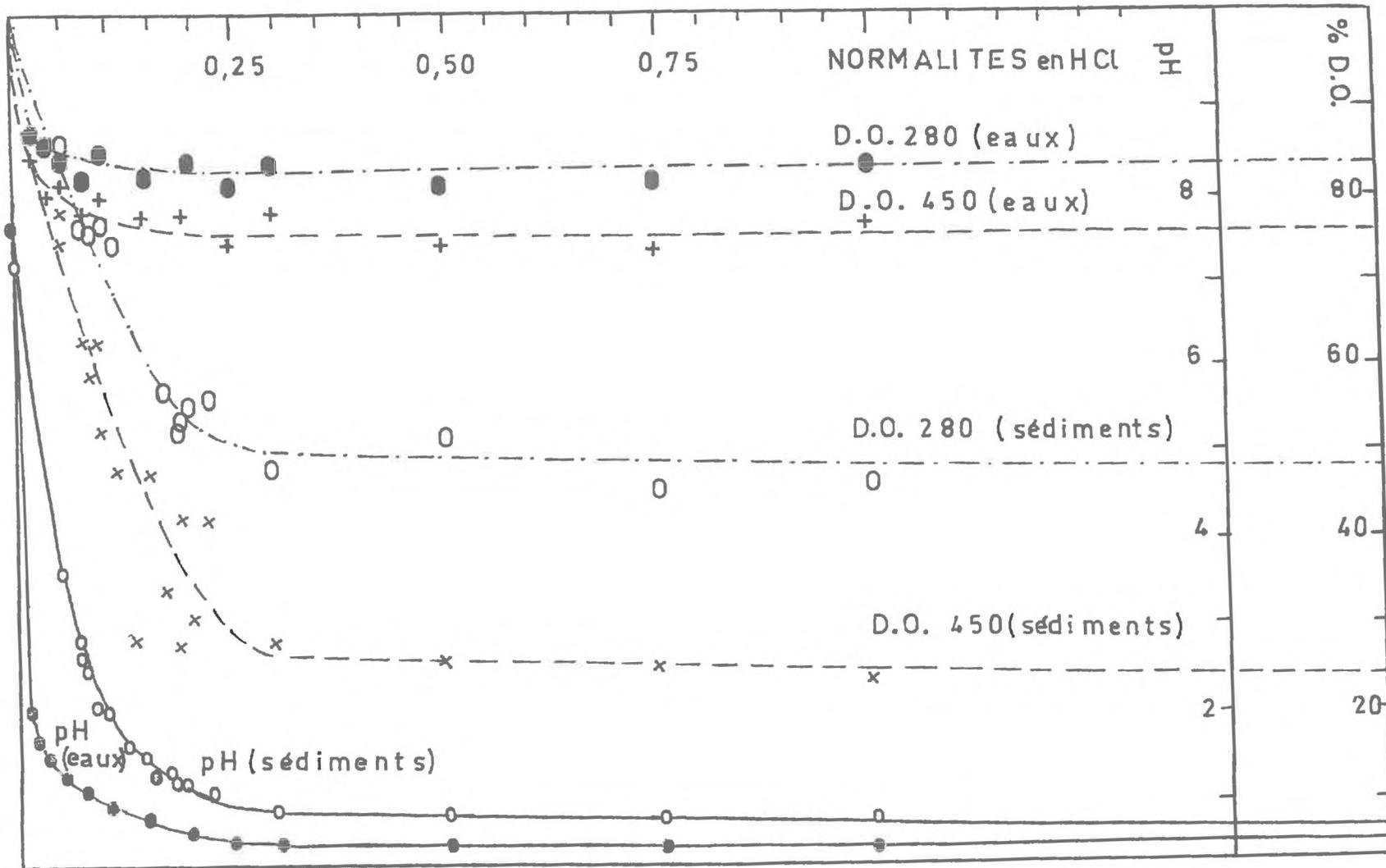


FIGURE 49