

## Rapport - Projet 30-02-708

L'année 2005 a été un très bon cru pour notre projet récurrent sur la spéciation des éléments traces dans le milieu naturel car, non seulement nous avons obtenu pour la première fois des spectres EXAFS de très bonne qualité au seuil du plomb, mais de plus les résultats scientifiques sont novateurs. Cette prouesse expérimentale a été rendue possible grâce à la désormais grande stabilité du spectromètre X, liée pour partie à la stabilisation de l'optique du monochromateur et à la durée de vie du faisceau X en mode uniforme (environ 60 heures).

Nous avons, en particulier, profité de la visite de Yoshio Takahashi, collègue géochimiste japonais spécialiste des nodules Fe-Mn des fonds océaniques, pour comparer la spéciation du plomb dans des nodules de sol et marins diagénétiques et hydrogènes. Les nodules océaniques étudiés ont été abondamment caractérisés au laboratoire (analyses des terres rares, diffraction des rayons X, mesures isotopiques...), et sont représentatifs des dépôts métallifères qui pavent les océans. La Figure 1 compare les spectres EXAFS de l'un d'entre eux enregistrés à SPRING8 et sur FAME, avec des temps d'acquisition comparables (10 heures). La supériorité des données qu'il est aujourd'hui possible d'acquérir sur FAME est clairement démontrée par cette étude comparative.

Pratiquement aucune différence statistiquement significative n'a été observée entre les nodules océaniques d'origine diagénétique et hydrogène (Fig. 2). Par contre, la fréquence est plus élevée que celle du spectre mesuré sur un nodule Fe-Mn de sol (PBLRi71, Fig. 3), et cette différence se reflète uniquement dans la distance Pb-O (Fig. 4), celle-ci étant plus courte dans l'échantillon de sol. L'analyse des spectres a montré que le plomb était toujours divalent, ce qui infirme l'hypothèse d'une oxydation  $Pb^{2+} \Rightarrow Pb^{4+}$  à la surface de l'oxyde de manganèse couplée à une réduction  $Mn^{4+} \Rightarrow Mn^{2+}$ . L'ordre chimique et structural dans la seconde sphère de coordination (paires Pb-Mn) est par contre semblable dans les échantillons marins et continentaux. La relaxation du site Pb dans les échantillons marins est donc limitée à la première sphère de coordination, ce qui laisse entrevoir la possibilité d'une signature cristallographique de l'origine des nodules. L'hypothèse de paires Pb-Cl en plus des paires Pb-O dans les échantillons marins sera testée.

Les spectres du plomb adsorbé sur deux birnessites synthétiques ont été enregistrés comme références (Fig. 5). Dans les deux références, le polyèdre de coordination moyen du plomb partage des arêtes (sites de bordure des feuillet) et des sommets (sites interfoliaires à l'aplomb des sites foliaires lacunaires) avec les octaèdres de manganèse du feuillet  $MnO_2$ , mais dans des proportions qui varient avec le rapport Pb/Mn. La Figure 6 montre que le nombre de liaisons par sommets augmente avec le rapport Pb/Mn, c'est-à-dire avec le taux de recouvrement ( $Pb/Mn = 0.001$  dans  $\delta-MnO_2-2$  et  $Pb/Mn = 0.05$   $\delta-MnO_2-1$ ). L'existence de liaisons par arêtes dans nos échantillons synthétiques était inattendue, car dans une étude récente (Villalobos et al., 2005, ES&T, 39, 569-576) seules les liaisons par sommets ont été détectées. Comme les complexes de surface à partage d'arête sont les seuls détectés dans les échantillons naturels (Fig. 4), il est important de comprendre l'origine de cette différence (effet du pH, de la force ionique?) par une étude plus systématique du système Pb- $MnO_2$ .

En 2005, nous avons publié un article de 28 pages sur ce programme de recherche. Le résumé est copié à la fin du rapport. Les résultats obtenus à ce jour ont été présentés dans plusieurs communications orales invitées, dont quatre plénières.

### Conférences plénières:

- 2006** Manceau A.: Probing the structure of natural nanoparticles with micrometer-sized X-ray beams. *Winter Meeting of the Mineralogical Society of Great Britain*. January 5-6, Bath, UK.
- 2005** Lanson B. et Manceau A.: Structure determination of natural and synthetic nanocrystalline phyllosulfates. *13th International Clay Conference*. August 21-27, Tokyo.
- Manceau A.: Unlocking metal sequestration in soil nanoparticles. *13th International Clay Conference*. August 21-27, Tokyo.
- Manceau A.: Illuminating the complex world of environmental materials with bright synchrotron light. *2005 UK Synchrotron Radiation User Meeting*. September 13-14, Daresbury, UK.

### Conférences invitées (Keynotes)

- 2005** Manceau A.: Unlocking metal sequestration in soil nanoparticles. *Symposium on 'Application of Synchrotron Science to Environmental Chemistry', Canadian Chemistry Conference Annual Meeting*. May 28 - June 1. Saskatoon, Canada.
- Manceau A.: Bridging the gap between fundamental and applied research in environmental science at 3rd generation synchrotrons. *Symposium on 'The Birth of a Dream: A Synchrotron Light Source in Canada. A Symposium in Honour of G. M. Bancroft', Canadian Chemistry Conference Annual Meeting*. May 28 - June 1. Saskatoon, Canada.
- Manceau A.: Utilisation du rayonnement synchrotron pour l'étude de la spéciation des éléments traces (Ni, Zn, Pb...) dans le milieu naturel. *Colloque du Groupe Français des Argiles*, Paris, 18-19 Mai.

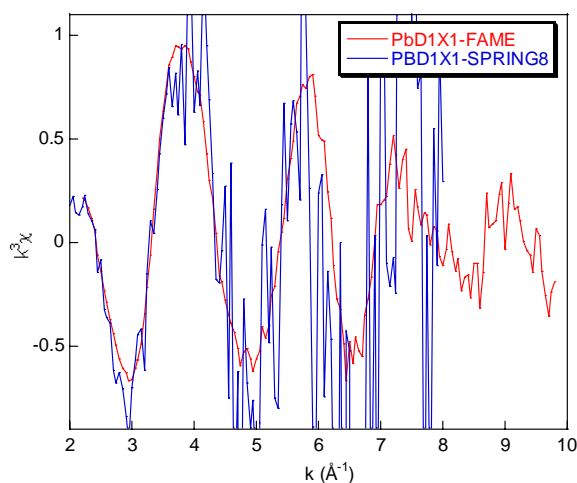


Figure 1

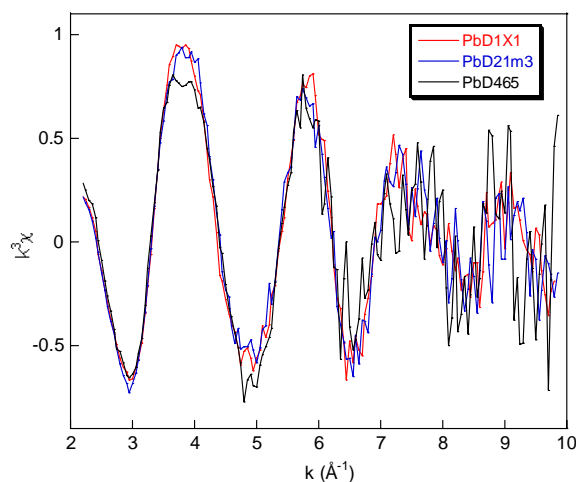


Figure 2

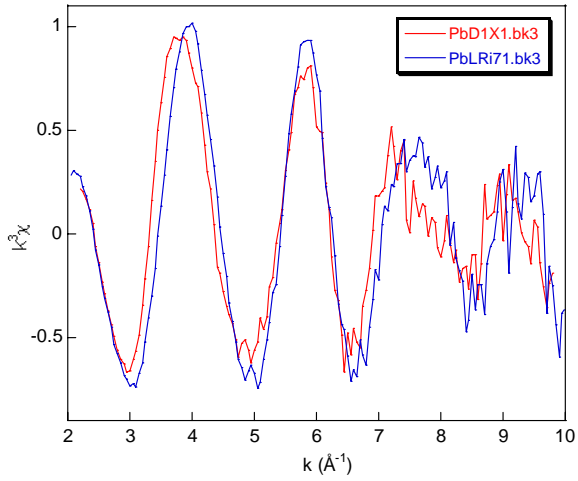


Figure 3

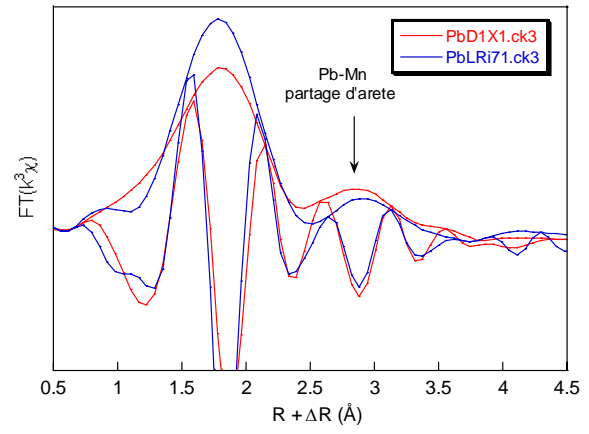


Figure 4

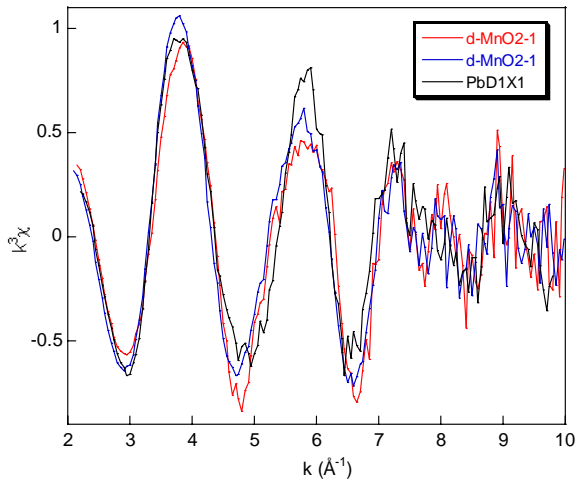


Figure 5

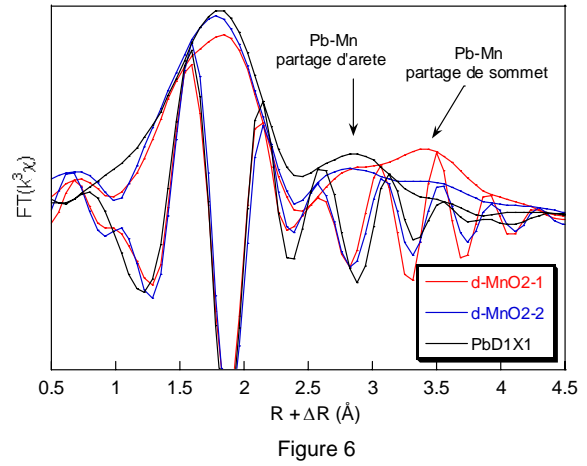


Figure 6



## Natural speciation of Mn, Ni, and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction

ALAIN MANCEAU,<sup>1,\*</sup> CATERINA TOMMASEO,<sup>1</sup> SOPHIE RIHS,<sup>2</sup> NICOLAS GEOFFROY,<sup>1</sup> DANIEL CHATEIGNER,<sup>3</sup> MICHEL SCHLEGEL,<sup>4</sup> DELPHINE TISSERAND,<sup>1</sup> MATTHEW A. MARCUS,<sup>5</sup> NOBUMICHI TAMURA,<sup>5</sup> and ZUENG-SANG CHEN<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Environmental Geochemistry Group, Maison des Géosciences, Univ. J. Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

<sup>2</sup>Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg, France

<sup>3</sup>CRISMAT-ENSICAEN, Bd. Maréchal Juin, 14050 Caen, France

<sup>4</sup>DEN/DPC/SCP, Centre d'études nucléaires de Saclay, BP 11, 91191 Gif sur Yvette, France

<sup>5</sup>Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, One Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720, USA

<sup>6</sup>Department of Agricultural Chemistry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan

(Received November 11, 2004; accepted in revised form March 16, 2005)

**Abstract**—The natural speciation of Mn (0.19 g/kg), Ni (46 mg/kg), and Zn (42 mg/kg) in the argillic horizon (120 cm depth, pH = 5.6) of an Ultisol from a paddy soil in northern Taiwan was investigated by advanced X-ray synchrotron techniques. Microchemical associations were imaged by synchrotron-based X-ray microfluorescence, host minerals were identified by standard and micrometer-resolved X-ray diffraction, and the local coordination environment of Mn, Ni, and Zn was probed using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy on a powdered sample and a soil thin section, and polarized EXAFS spectroscopy on a highly textured self-supporting clay film from the <2 μm fraction of the soil. Manganese was concentrated in Fe-Mn soft mottles (44.4 g/kg) as turbostratic hexagonal birnessite and lithiophorite having Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> atomic ratios of ~20% and 50%, respectively. Quantitative analysis of high-order scattering paths of the EXAFS spectrum for natural and synthetic (Al<sub>0.67</sub>Li<sub>0.32</sub>)(Mn<sub>0.68</sub><sup>4+</sup>Mn<sub>0.32</sub><sup>3+</sup>)O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> lithiophorite revealed that Mn<sup>3+</sup> and Mn<sup>4+</sup> are ordered in the [(Mn<sub>0.68</sub><sup>4+</sup>Mn<sub>0.32</sub><sup>3+</sup>)O<sub>2</sub>]<sup>0.32-</sup> layer. A structural model is proposed, in which Mn<sup>4+</sup> and Mn<sup>3+</sup> are ordered similarly to Al and Li in the [(Al<sub>0.67</sub>Li<sub>0.32</sub>)(OH)<sub>2</sub>]<sup>0.32+</sup> layer, with Mn<sup>3+</sup> cations being surrounded by six Mn<sup>4+</sup>, and Mn<sup>4+</sup> cations by three Mn<sup>3+</sup> and three Mn<sup>4+</sup>. Similar cation ordering in the manganese and aluminum layers likely provides a more homogeneous local balance of the excess and deficit of charges in each layer and increases the stability of lithiophorite. Ni (*r* = 0.70 Å) substitutes for Mn (*r*(Mn<sup>4+</sup>) = 0.54 Å, *r*(Mn<sup>3+</sup>) = 0.65 Å) in the manganese layer in the natural lithiophorite. In contrast, Zn (*r* = 0.74 Å) fills vacant sites in the gibbsitic layer of natural lithiophorite, in a similar manner as lithium (*r* = 0.74 Å) in synthetic lithiophorite. The partitioning of Ni and Zn between the two layers is a result of the general preference of Ni, whose size is intermediate between those of Mn<sup>3+</sup> and Li<sup>+</sup>, for slightly smaller sites. In contrast with nickel, which is detected only where there is lithiophorite, the Zn-lithiophorite association found in Fe-Mn mottles is not representative of the bulk soil. The combined use of X-ray diffraction, and powder and polarized EXAFS spectroscopy revealed that Zn is predominantly bound to hydroxy-Al interlayers sandwiched between 2:1 vermiculite layers in the fine soil matrix. The incorporation of Zn in the gibbsitic layer of both lithiophorite and vermiculite helps increase the stability of these minerals by providing positive charge to balance the negative charge from the 2:1 phyllosilicate layer and the [(Mn<sub>0.68</sub><sup>4+</sup>Mn<sub>0.32</sub><sup>3+</sup>)O<sub>2</sub>]<sup>0.32-</sup> layer of lithiophorite. This binding environment for zinc is probably the main mechanism by which zinc is sequestered in acidic to near-neutral aluminum-rich clayey soils. Copyright © 2005 Elsevier Ltd