

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Programme Committee Proposal Number
N° Projet Comité de Programme

ESRF : 30.02.609

ESRF : 4907

CRG : 033

PROJECT TITLE : TITRE DU PROJET :

Développement d'une procédure de quantification des espèces chimiques contenues dans des matrices naturelles hétérogènes

LIGNE :	FAME			
INSTRUMENT :	PETITS ANGLES	<input type="checkbox"/>	EXAFS	X
	7 CERCLES	<input type="checkbox"/>	G M	<input type="checkbox"/>
	F I P	<input type="checkbox"/>	S U V	<input type="checkbox"/>

NUMBER OF RUNS USED: 15 shifts en 2003

NOMBRE DE SESSIONS EFFECTUEES :

STARTING DATE: Novembre 2002

DATE DE DEMARRAGE :

AUTHORS : AUTEURS : A. Manceau, N. Geoffroy, M.A. Marcus

EXPERIMENTAL REPORT
RAPPORT D'EXPERIENCE

Rappels des objectifs

Les évolutions les plus sensibles en matière de recherches sur les polluants métalliques et métalloïdes au cours de la dernière décennie portent de plus en plus sur l'évaluation et la gestion du risque pour la santé et le développement durable des êtres vivants, en tentant notamment de différencier les effets liés à la concentration et à la forme chimique des polluants. Pour répondre aux préoccupations de la société en matière de santé publique, l'effort de recherche s'est focalisé jusqu'à présent sur l'étude des sols et des sédiments fortement contaminés par certaines activités industrielles, en particulier par le traitement des métaux non ferreux. Des avancées majeures sur la compréhension de la forme physico-chimique, de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux ont été obtenues récemment grâce notamment au développement d'un savoir-faire méthodologique et à l'émergence de techniques analytiques de pointe (notamment micro-SXRF-XRD-EXAFS, EXAFS polarisé, et analyse des données en composantes principales) adaptés aux caractéristiques chimiques, structurales et texturales des matériaux présents dans les formations superficielles.

Ces acquis ouvrent des perspectives nouvelles pour l'étude des métaux dans le milieu naturel et dans les sites moins fortement anthropisés où les concentrations pondérales sont souvent d'un à deux ordres de grandeur inférieures à celles mesurées dans les friches industrielles. Nous souhaitons saisir cette opportunité pour améliorer notre compréhension des processus d'immobilisation et de séquestration des métaux dans les formations superficielles (principalement dans les sols).

Démarche scientifique

Pour réaliser cet objectif, deux approches complémentaires sont mises en œuvre.

. **Thème 1.** Les formes naturelles de rétention des métaux dans les sols sont déterminées à l'échelle micrométrique en combinant la micro-fluorescence X, la diffraction X et la spectroscopie EXAFS. Ces techniques très performantes permettent d'identifier chacune des formes de l'élément trace au sein de la matrice multi-phasique et multi-élémentaire, cependant elles ne renseignent pas sur l'importance relative de chacune des phases porteuses au sein de la matrice. La spéciation moyenne de l'élément dans le volume est alors obtenue en enregistrant le spectre de poudre sur FAME.

. **Thème 2.** L'alternance de conditions oxydantes et réductrices dans les sols temporairement inondés conduit à la formation de nodules ferro-manganésifères de taille millimétrique enrichis en éléments traces. L'analyse chimique de ces nodules par ICP-MS révèle une grande variabilité chimique inter-nodulaire, et donc une certaine variabilité minéralogique. Par exemple, les teneurs en fer, manganèse et métaux mesurées séparément sur 10 nodules isolés d'un sol de Porto Rico et d'une rizière de Taïwan sont les suivantes :

Porto Rico : [Fe] = 37650 (σ = 8490); [Mn] = 79980 (σ = 13160) ; [Zn] = 93 (σ = 45); [Ni] = 50 (σ = 27) mg/kg.

Taïwan : [Fe] = 57526 (σ = 21213); [Mn] = 25592 (σ = 17716) ; [Zn] = 76 (σ = 51); [Ni] = 67 (σ = 31) mg/kg.

Cette échelle d'hétérogénéité peut être mise à profit pour identifier la nature des phases porteuses à partir de l'analyse EXAFS de nodules individuels avec un faisceau X de taille millimétrique et du traitement des spectres ainsi obtenus par analyse en composantes principales. Le micro-EXAFS (ALS) est alors utilisé pour identifier, idéalement, chacune des espèces à l'intérieur des nodules, l'EXAFS résolu à l'échelle millimétrique (FAME) est utilisé pour identifier et quantifier les proportions des espèces dans des nodules individuels, et enfin l'EXAFS de poudre (moyenne d'un grand nombre de nodules) est utilisé pour obtenir la spéciation moyenne dans le volume.

Difficultés techniques rencontrées

Trois principaux problèmes techniques ont été rencontrés lors de nos sessions expérimentales : variation en température du monochromateur, non-linéarité de I0 et instabilité du faisceau sur l'échantillon. Si ces problèmes ne nous ont pas empêché d'acquérir des données de qualité sur des échantillons semi-dilués, comme ceux étudiés dans les projets N° 034 (Kirpichtchikova), 040 (Panfili) et 045 (Tommaseo), ils ont par contre fortement entravé l'avancement de ce projet (N° 033) car les acquisitions sont longues (signal dominé par la fluorescence parasite du fer et du manganèse) et nécessitent une grande stabilité du faisceau sur l'échantillon lorsque ce dernier est hétérogène (nodules Fe-Mn). Quelques exemples de problèmes rencontrés sont présentés dans les Figures 1 à 4.

Résultats

Malgré ces difficultés, quelques spectres de bonne qualité ont été enregistrés aux seuils du zinc, de l'arsenic et du plomb sur des échantillons naturels extrêmement dilués (~100 – 200 ppm), et deux articles ont été soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

. Thème 1

+ Spéciation du zinc dans un sol de l'Ohio (Fig. 5)

Ce sol a été sélectionné en raison de sa faible perméabilité (forte teneur en argile) et de sa différenciation texturale comme le montrent les cartes de fluorescence X (Fig. 5a). Le but était en particulier de valider, ou d'infirmer, l'existence de plusieurs espèces Zn dans les sols, en particulier la lithiophorite Zn et la smectite hydroxy-Al (argile 'à pilier'). Des mesures de micro-SXRF-XRD-

EXAFS ont été réalisées à l'ALS et le spectre de poudre a été mesuré sur FAME. La comparaison du spectre de fluorescence X ponctuel (Fig. 5e), enregistré dans une zone enrichie en Zn, et du spectre moyen (Fig. 5f), obtenu sur une pastille de poudre du sol, illustre l'ampleur de la difficulté à mesurer le spectre EXAFS moyen d'un élément très dilué (128 ppm) dans une matrice naturelle de sol. Bien que le flux intégré soit environ 100 fois supérieur sur FAME ($\sim 10^{12}$ ph/s sur FAME vs. 10^{10} ph/s sur 10.3.2 à l'ALS), les spectres micro-EXAFS et de poudre ont un rapport signal/bruit comparable (Fig. 5d). Ceci provient du fait que le rapport atomique Zn/Fe dans le volume est de 10^{-3} ([Fe]=10.2 % ; [Zn]=128 ppm), ce qui correspond à un rapport signal/bruit à l'entrée du détecteur d'environ 1:700 après optimisation avec des filtres d'Al. Comme le montre la carte de fluorescence X de la Figure 5a, de larges zones (en vert sur la carte) sont riches en fer mais dépourvues de zinc. Par conséquent, le détecteur est saturé par le signal diffusé et la fluorescence des régions ferrifères.

Titre: Zn speciation in a soil of the Ohio River basin by combining x-ray fluorescence, absorption and diffraction

Auteurs: Alain Manceau, Matthew A. Marcus, Nobumichi Tamura, Olivier Proux, Nicolas Geoffroy, Bruno Lanson

Résumé :

The recent combined use of synchrotron-based x-ray fluorescence (SXRF), diffraction (XRD), and absorption (EXAFS) with a x-ray spot size down to five micrometers allows us to peer noninvasively into the heterogeneous world of soils and sediments and, specifically, to probe with unprecedented uniqueness the speciation of trace metals in spite of their low concentration in the bulk sample, and the nature of the host minerals. In the present study, this new three-pronged analytical approach has been used to speciate zinc in a clayey acidic soil (pH 4.5 – 5.0) from a high terrace of the Ohio River having a Zn concentration of 128 mg/kg. The studied sample was chosen because it presents a differentiated fabric under the optical microscope with traces of localized manganiferous, ferriferous and argillaceous accumulations. The high chemical and textural heterogeneity of this soil offers an opportunity to pinpoint new Zn species and to assess the existence of some species proposed in the literature from the least-squares fitting analysis of bulk averaged EXAFS spectra. As many as five Zn species were identified on a point basis: phyllosilicate, lithiophorite, zinc sulfide, zinc chromite, and Zn-sorbed ferrihydrite or Zn-phosphate, the results being less definitive for these two last species. *Bulk EXAFS spectroscopy applied to the powdered soil material indicated that Zn is predominantly tied up by phyllosilicates, all other species amounting to less than about 10-20 % of total zinc.* The role of lithiophorite in the sequestration of zinc in soils had been inferred in the literature, but the firm identification of this species in this study serves as an excellent demonstration of the capabilities of combined micro-SXRF/XRD/EXAFS measurements for probing the microworld of trace metals in heterogeneous natural matrices. The micro-EXAFS spectrum collected in a pure phyllosilicate spot could not be simulated assuming a single Zn structural environment. Two distinct octahedrally-coordinated crystallographic sites (i.e., two EXAFS components) were considered: one site located within the phyllosilicate structure (isomorphic cationic substitution in the octahedral sheet) and another in the interlayer region in the form of a Zn-sorbed hydroxy-Al interlayered species. The exact nature of this second subspecies is less certain and, in the future, collecting the individual EXAFS spectrum of this component is important to definitively establish its existence.

+ Spéciation de Mn, Fe, Zn et As dans un nodule Fe-Mn de la mer Baltique (Fig. 6)

Titre: Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule

Auteurs: Matthew A. Marcus, Alain Manceau and Michael Kersten

Résumé:

The speciation of Mn, Fe, As and Zn in a fast-growing (0.02mm/yr), shallow-marine ferromanganese nodule has been examined by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and X-ray absorption spectroscopy. This nodule exhibits alternating Fe-rich and Mn-rich layers reflecting annual variations in water chemistry. Fe occurs as two-line ferrihydrite. The As is strictly associated with Fe and is mostly pentavalent, with an environment similar to that of As sorbed on or coprecipitated with synthetic ferrihydrite. The Mn is in the form of turbostratic birnessite with some trivalent manganese in the layers and no detectable corner-sharing octahedral in interlayers. This species is similar to the one found in soils, although it was formed under different conditions. The Zn is found on the rim of the nodule, associated with Mn. The Zn is sorbed on birnessite layers

in completely tetrahedral coordination. This Zn species is similar to one found in soils, suggesting common structural principles, despite the differing formation conditions in these systems.

. Thème 2

Les Figures 7a et 7b comparent deux spectres enregistrés au seuil K du zinc, et deux autres au seuil L3 du plomb, obtenus sur deux nodules distincts. Les spectres du zinc et du plomb sont différents dans chaque nodule, ce qui valide notre hypothèse concernant la variabilité inter-nodulaire de la forme des éléments métalliques. Ce résultat est très encourageant et nous incite à poursuivre dans cette voie. Nous espérons que le faisceau délivré par le nouveau monochromateur (Si(220)) sera suffisamment stable pour enregistrer des spectres de meilleure qualité sur tout un ensemble de nodules provenant d'un même lieu (variabilité spatiale), et sur des nodules de différentes provenances géographiques (variabilité géographique).

Publications du responsable de projet consécutives à des expériences réalisées en partie ou en totalité sur FAME et CRG-IF (2002 – 2004)

- 2004** Manceau A., Marcus M. A., Tamura N., Proux O., Geoffroy N., Lanson B.: Zn speciation in a soil of the Ohio River basin by combining x-ray fluorescence, absorption and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, soumis.
- Marcus M. A., Manceau A., Kersten M. : Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, soumis.
- 2003** Isaure M.P., Manceau A., Laboudigue A., Tamura N., Marcus M.A.: Zn speciation in a soil contaminated by the deposition of a dredged sediment by synchrotron x-ray techniques. *Journal de Physique*, 107, 657-660.
- Kirpichtchikova T., Manceau A., Lanson B., Marcus M.A., Jacquet T.: Speciation and mobility of Zn, Cu and Pb in a truck farming soil contaminated by sewage irrigation. *Journal de Physique*, 107, 695-698.
- Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., MacDowell A.A., Geoffroy N., Sposito G., Padmore H.A.: Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi basin. *Environmental Science & Technology*, 37, 75-80.
- Sarret G., Schroeder W.H.; Marcus M.A., Geoffroy N., Manceau A.: Localization and speciation of Zn in mycorrhized roots by X-ray fluorescence and EXAFS spectroscopy. *Journal de Physique*, 107, 1193-1196.
- 2002** Isaure M.P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C., Trocellier P., Lamble G., Hazemann J.L., Chateigner D.: Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ PIXE, μ SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1549-1567.
- Manceau A., Marcus M.A., Tamura N.: Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*, P. Fenter, M. Rivers, N.C. Sturchio, S. Sutton Eds. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington, DC., vol. 49, 341-428.
- Manceau A., Lanson B., Drits V.A.: Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part 3. Results from powder and polarized EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2639-2663.
- Sarret G, Saumitou-Laprade P., Bert V., Proux O., Hazemann J.L., Traverse A., Marcus M.A., Manceau A.: Forms of Zn accumulated in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Plant Physiology*, 130, 1815-1826.

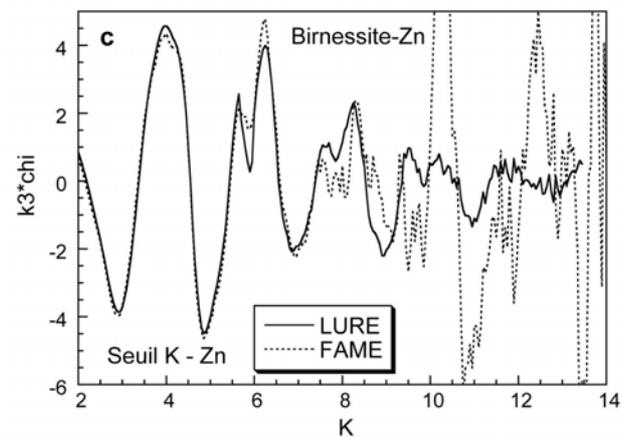
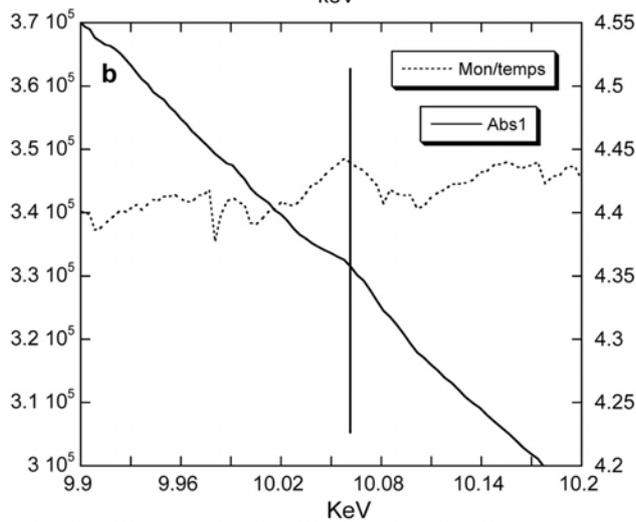
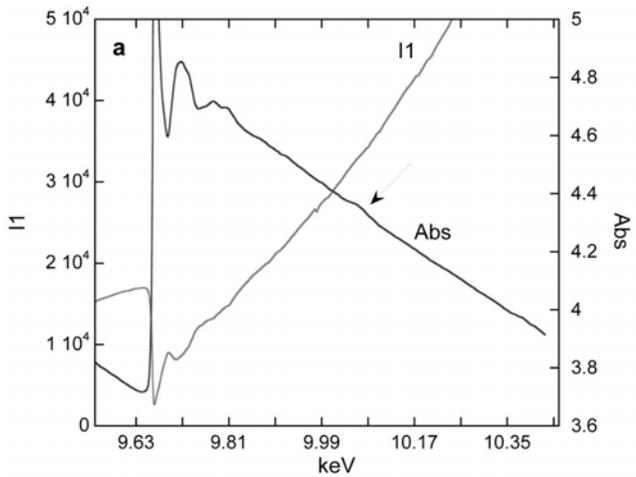


Fig. 1

Figs. 1-4. Non-linéarité de I0 qui se traduit par des oscillations de grande amplitude à $k > 8-9 \text{ \AA}^{-1}$.
 Fig.1: Birnessite-Zn de référence enregistrée en transmission au LURE et sur FAME. Fig. 2-4: Spectres d'échantillons naturels très dilués.

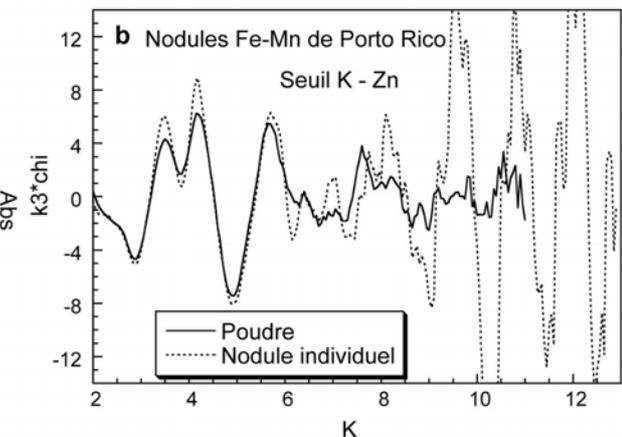
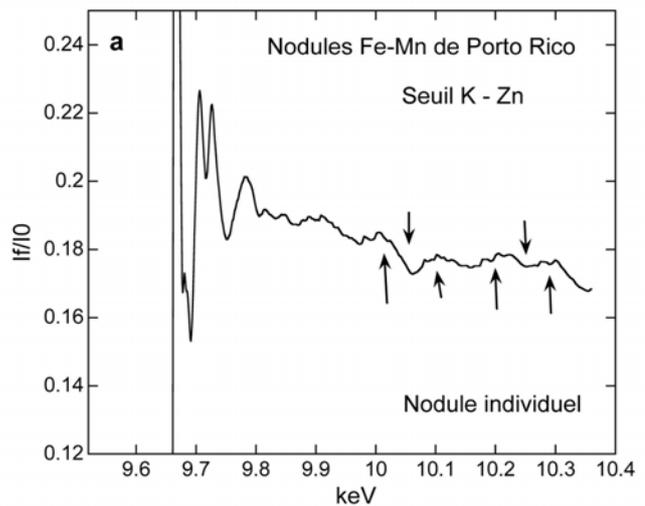


Fig. 2

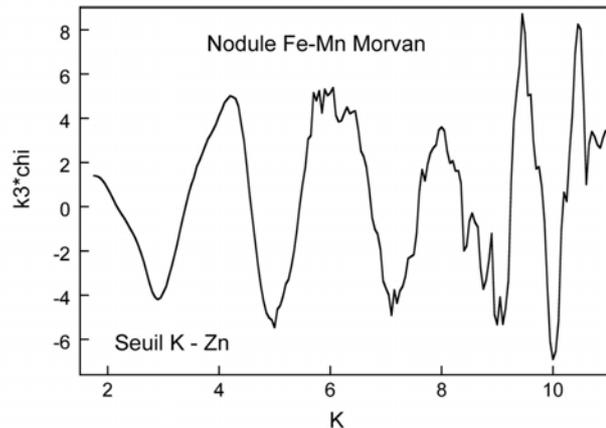


Fig. 3

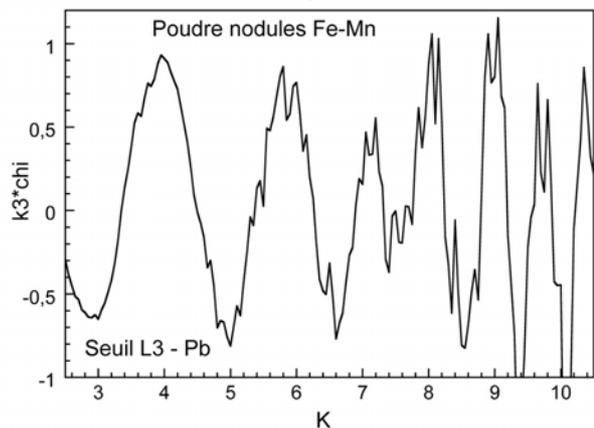


Fig. 4

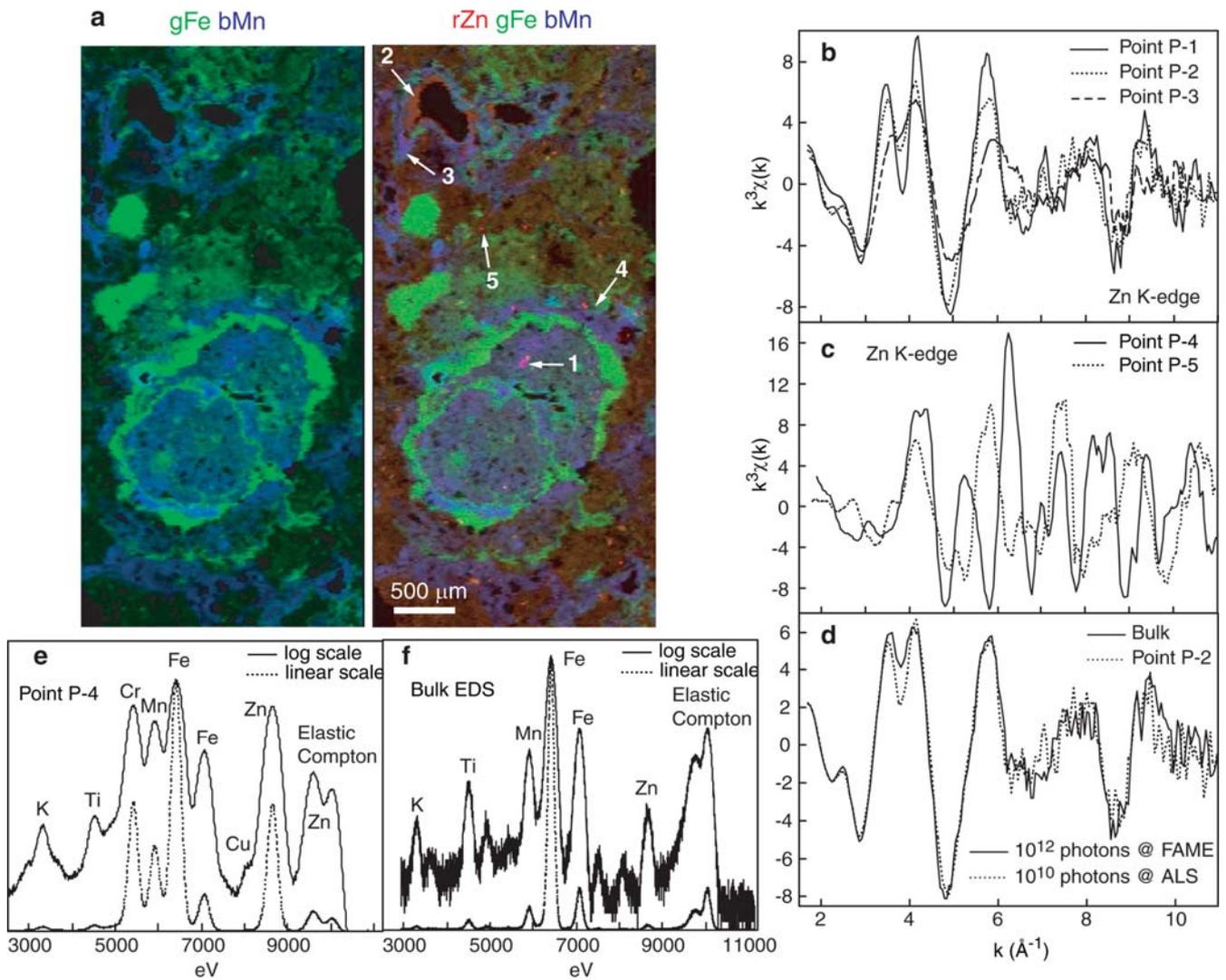


Fig. 5. Image bi-couleur (RG) et tri-couleur (RGB) de la distribution du fer (vert), du manganèse (bleu) et du zinc (rouge) dans un sol de l'Ohio contenant à l'état naturel 128 ppm de zinc. Le zinc est présent dans la fraction fine argileuse, comme indiqué par la teinte brune du fond matriciel. Les grains rouges d'une dizaine de microns sont de la sphalerite (ZnS) et de la chromite zincifère (ZnCr₂O₄) (points P-4, P-5). L'aiguille violette (association Zn-Mn) est de la lithiophorite Zn (point P-1). Le dépôt rougeâtre autour du pore (cavité racinaire) est un dépôt d'argile d'illuviation. b-c) Spectres μEXAFS. d) Comparaison du spectre μEXAFS au point P-2 et du spectre de poudre enregistré sur FAME. e-f) Spectre de fluorescence X au point P-4 ('hot spot') et du sol tout entier.

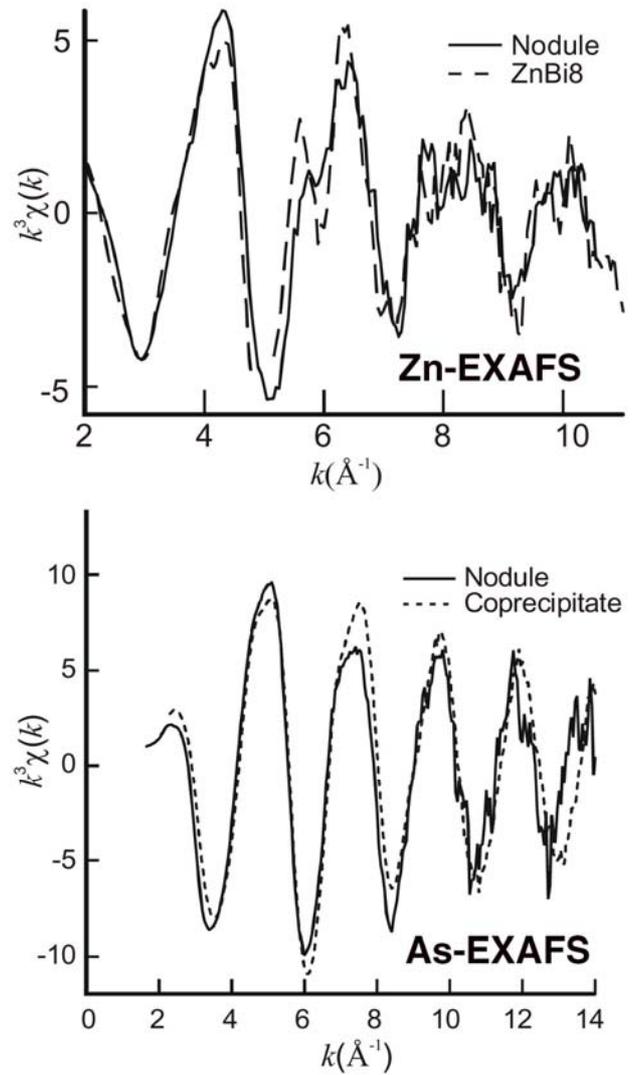
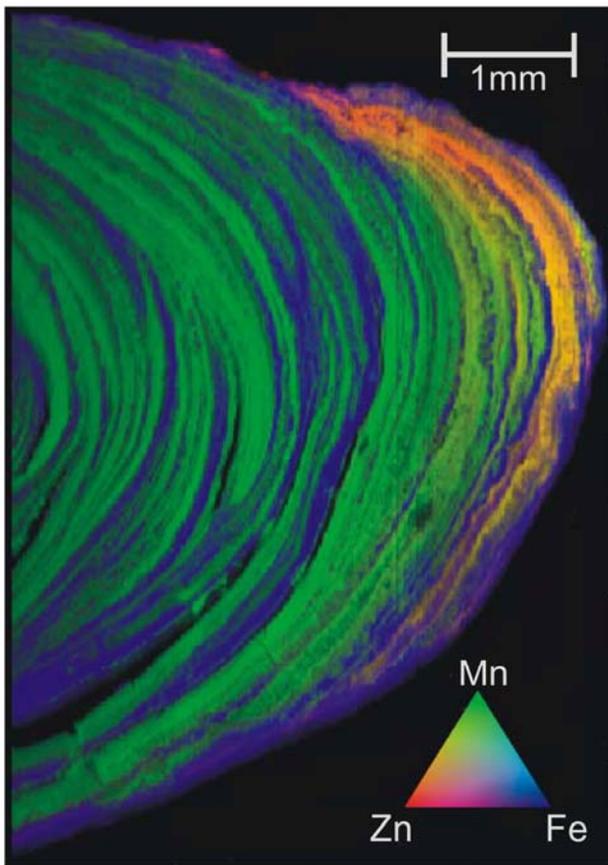


Fig. 6. Distribution du zinc, du fer et du manganèse dans un nodule Fe-Mn de la mer Baltique (étudié comme analogue des concrétions Fe-Mn en milieu continental), et spectres EXAFS aux seuils de Zn et d'As enregistrés sur FAME.