

## Rapport du projet 30-02-933

### Pourquoi le cuivre de la bouillie bordelaise n'est-il pas toxique pour la vigne?

Alain Manceau

La moitié du temps de faisceau attribué en 2009, soit 6 sessions sur 12, a été utilisée au premier semestre 2009 pour caractériser par EXAFS polarisé l'état du cuivre dans la fraction argileuse d'un sol de Bourgogne. La mesure était difficile car, (a), la teneur en Cu dans l'échantillon était de 50 ppm, (b), l'amplitude du signal normalisé  $k^3\chi(k)$  était égale à environ 2 (Fig. 1a) du fait du désordre structural induit par la distorsion Jahn-Teller de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et à la présence d'atomes légers en second et troisième voisins (Al et Si), (c), le rapport Fe/Cu était très élevé du fait du recouvrement (coating) des plaquettes d'argiles par des oxydes de fer.

Trois spectres d'excellente qualité, à l'égard de l'ensemble de ces difficultés, ont été enregistrés à  $\alpha = 10^\circ$ ,  $35^\circ$  et  $80^\circ$  (Fig. 1a). La figure 1b compare le spectre expérimental mesuré à  $35^\circ$  au spectre reconstruit par régression linéaire des mesures aux trois angles. La précision de la mesure, estimée par l'écart normalisé des deux spectres, est de 3.5 %. Comme on peut le voir sur la figure 1c, la régression linéaire de données de polarisation expérimentales a un peu le même effet qu'un filtrage du bruit par ondelette ou par une fonction Butterworth. Ces mesures étaient encore impossibles il y a deux ans, et le sont désormais grâce à l'installation sur le second cristal d'un capteur piezzo électrique asservi sur I0. La très grande stabilité du spectromètre FAME que procure ce système rend possible la mesure sur de longues durées (ici de 8 à 12 heures selon l'angle) de faibles variations d'absorbance de l'échantillon, soit par mesure directe, soit par détection de fluorescence comme dans le cas présent.

Conformément au projet 2009, nous mesurerons au second semestre la spéciation moyenne du cuivre sur les échantillons bruts (fractions < 2 mm) de trois parcelles. Ces mesures seront effectuées à 10K pour éviter de réduire le cuivre sous faisceau.

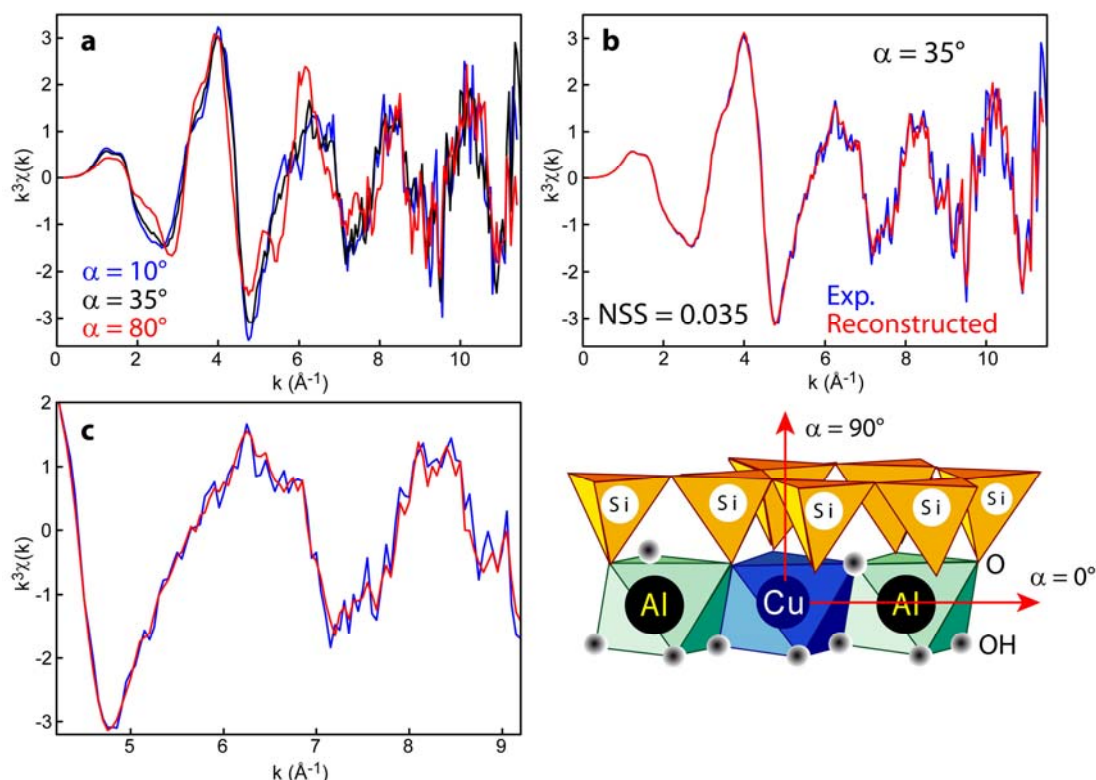


Fig. 1. EXAFS polarisé d'un film orienté de la fraction <2  $\mu\text{m}$  d'un vignoble de Bourgogne.

\*\*\*\*\*

Vu que l'attribution du temps de faisceau dépend en partie de la valorisation des résultats antérieurs par l'équipe proposante, je crois utile d'indiquer qu'en date du 16/09 les deux articles suivants :

Manceau A., Lanson M., Geoffroy N. (2007) Natural speciation of Ni, Zn, Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 95-128.

Takahashi Y., Manceau A., Geoffroy, N., Marcus M.A., Usui, A. (2007) Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 984-1008

se classent respectivement en 10<sup>i</sup>ème et 12<sup>i</sup>ème position des articles les plus cités dans ce journal depuis leur année de parution (sur un total de 349 articles publiés en 2007).

\*\*\*\*\*

### **Articles soumis en 2009 qui incluent des résultats de mesures sur FAME:**

*L'article suivant a été soumis à Geochimica et Cosmochimica Acta. Cet article rassemble l'ensemble des résultats obtenus dans les projets 30-02 756 (2006) et 30-02 881 (2007).*

#### **The Nature of Cu Bonding to Natural Organic Matter**

*Alain Manceau et Anthony Matynia*

#### **ABSTRACT**

Copper biogeochemistry is largely controlled by its bonding to natural organic matter (NOM) for reasons not well understood. Using XANES and EXAFS spectroscopy, along with supporting thermodynamic equilibrium calculations and structural and steric considerations, we show evidence for a five-membered Cu(malate)<sub>2</sub>-like ring chelate at 100-300 ppm Cu concentration, and a six-membered Cu(malonate)-like ring chelate at higher concentration. A "structure fingerprint" is defined for the 5.0 - 7.0 Å<sup>-1</sup> EXAFS region which is indicative of the ring size and number (i.e., mono- vs. bis-chelate), and the distance and bonding of axial oxygens (O<sub>ax</sub>) perpendicular to the chelate plane formed by the four equatorial oxygens (O<sub>eq</sub>) at 1.94 Å. The stronger malate-type chelate is a C<sub>4</sub> dicarboxylate, and the weaker malonate-type chelate a C<sub>3</sub> dicarboxylate. The malate-type chelate owes its superior binding strength to an -OH for -H substitution on the β carbon, thus offering additional binding possibilities. The two new model structures are consistent with the majority of carboxyl groups being clustered and α-OH substitutions common in NOM, as shown by recent infrared and NMR studies. The high affinity of NOM for Cu(II) is explained by the abundance and geometrical fit of the two types of structures to the size of the equatorial plane of Cu(II). The weak binding abilities of functionalized aromatic rings also is explained, as malate-type and malonate-type structures are present only on aliphatic chains. For example, salicylate is a monocarboxylate like malate, but it forms a less favorable six-membered chelate instead of a five-membered because the OH substitution is in the α position. Similarly, phthalate is a dicarboxylate forming an unfavorable highly strained seven-membered chelate.

Five-membered Cu(II) chelates can be anchored by a thiol α-SH substituent instead of an alcohol β-OH, as in thio-carboxylic acids. This type of chelate is seldom present in NOM, but forms rapidly when Cu(II) is photoreduced to Cu(I) at room temperature under the X-ray beam. When the sample is wet, exposure to the beam can reduce Cu(II) to Cu(0). Chelates with an α-amino substituent were not detected, suggesting that malate-like β-OH dicarboxylates are stronger ligands than amino acids, in agreement with the strong electronegativity of the COOH clusters. However, aminocarboxylate Cu(II) chelates may form after saturation of the strongest sites, and could be observed in NOM fractions enriched in proteinaceous material. Overall, our results support the following propositions:

- The most stable Cu-NOM chelates are formed with closely-spaced carboxyl groups and hydroxyl donors in the  $\alpha$  position; oxalate-type ring chelates are not observed.
- Cu(II) bonds carboxylic oxygens to the heuristic distance of  $1.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , compared to  $1.97 \text{ \AA}$  in water. This shortening increases the ligand field strength, and hence the covalency of the Cu-O<sub>eq</sub> bond and stability of the chelate.
- The chelate is further stabilized by the bonding of axial oxygens with intra- or intermolecular carboxyl groups.
- Steric hindrances in NOM are the main reason for the absence of Cu-Cu interactions, which otherwise are common in carboxylate coordination complexes.

*L'article suivant a été soumis à Environmental Science & Technology. Cet article présente les résultats du projet 30-02 818 (2006).*

### **Natural Attenuation of Zinc Pollution in Smelter-Affected Soil**

M. Vespa, A. Manceau, M. Lanson

#### **ABSTRACT**

Previous synchrotron X-ray microprobe measurements of Zn speciation in contaminated soils have identified phyllosilicate as the main sequestration phase. The emphasis now is focused on comparing the nature and properties of neoformed and native phyllosilicate species to understand natural attenuation processes. Refined structural characterizations of the two types of Zn-containing phyllosilicate in smelter-affected agricultural soils were obtained using X-ray microscopic techniques, including fluorescence, absorption (EXAFS), and diffraction, combined with polarized EXAFS spectroscopy. The unpolluted and polluted species are both dioctahedral smectites, but the first which contains minor Zn (ca. 40 mg/kg) is aluminous and Fe-free and the second, which contains 490 mg/kg Zn at 0.5 km and 230 mg/kg Zn at 3 km downwind from the smelter, is ferruginous with an average Fe/Al atomic ratio of  $1.1 \pm 0.5$ . The Zn<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in the neoformed smectite are derived from the weathering of ZnS, ZnO, FeS<sub>2</sub>, and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles in fly ash. These cations diffuse away from their particulate sources and co-precipitate with Al and Si in the soil clay matrix. Zinc sequestration in the octahedral sheet of smectite is potentially irreversible, because phyllosilicates are stable over a large pH range and the neoformed species is analogous to the native species which formed over time during pedogenesis.