



HAL
open science

Etude des mécanismes de fractionnement isotopique du bore lors de son interaction avec les acides humiques et les oxydes de fer et de manganèse.

Emmanuel Lemarchand

► **To cite this version:**

Emmanuel Lemarchand. Etude des mécanismes de fractionnement isotopique du bore lors de son interaction avec les acides humiques et les oxydes de fer et de manganèse.. Géologie appliquée. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT: . tel-00011610

HAL Id: tel-00011610

<https://theses.hal.science/tel-00011610>

Submitted on 23 Feb 2006

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

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

THESE

Présentée à
L'Université Paul-Sabatier de Toulouse III

En vue de l'obtention du

DOCTORAT de L'Université Paul-Sabatier
Spécialité : GEOCHIMIE expérimentale.

Par Emmanuel LEMARCHAND

**Etude des mécanismes de fractionnement
isotopique du bore lors de son interaction
avec les acides humiques et les oxydes de
fer et de manganèse**

Directeurs de thèse :
Jacques SCHOTT
Jérôme GAILLARDET

Soutenue publiquement le 29 Septembre 2005.

Membres du Jury :

Marc Benedetti	Rapporteur	Professeur, Université Paris 7
Jean-Louis Dandurand	Président	Professeur, Toulouse 3
Jérôme Gaillardet	Directeur de thèse	Professeur, Université Paris 7
Christophe Lecuyer	Rapporteur	Professeur, Université Lyon 1
Estelle Rose-Koga	Examinatrice	Chargée de Recherche, Clermont-Ferrand
Jacques Schott	Directeur de thèse	Directeur de Recherche, Toulouse

Travail réalisé au Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie
14 avenue Edouard Belin
31400 Toulouse.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je tiens à remercier tout ceux qui m'ont aidé et soutenu, de près ou de loin, durant toutes ces années.

Mes premiers remerciements vont bien entendu à mes deux directeurs de thèse, Jacques Schott et Jérôme Gaillardet, pour m'avoir accordé leur confiance et leur soutien depuis le début.

Je suis très reconnaissant envers Jacques Schott d'avoir toujours été présent aux moments nécessaires, particulièrement pendant la phase de rédaction, tout en me laissant une grande liberté d'action, ce qui était une preuve de confiance que j'apprécie pleinement aujourd'hui. Son expérience et sa grande connaissance de la chimie des solutions et des interactions solides/solutions m'ont été d'une aide précieuse dans la modélisation et l'interprétation de mes résultats expérimentaux. Je le remercie chaleureusement de ces cinq années.

Ce travail n'aurait eu de sens sans l'expertise de Jérôme Gaillardet concernant l'ensemble de la géochimie du bore, des analyses à la vision globale des grands cycles. Il a su me faire prendre rapidement conscience des enjeux de mon travail, et sa vision de naturaliste m'a été d'un grand secours. Je le remercie de son accueil à l'IPGP, des nombreuses discussions, pas seulement scientifiques, que nous avons pu avoir à ces occasions et d'avoir toujours su garder un œil vigilant sur mon travail malgré l'éloignement géographique.

J'ai eu la chance de bénéficier de l'aide de nombreuses autres personnes qui chacune à leur niveau ont participé à ce travail.

Je remercie Gleb Pokrovski de l'accueil qu'il m'avait réservé à Orléans lorsque j'étais allé travailler dans son ancien laboratoire afin qu'il m'enseigne la méthodologie des titrages potentiométriques. Son aide et ses conseils dans ce domaine (entre autres) sont toujours précieux.

Oleg Pokrovsky m'a lui grandement aidé dans l'élaboration des protocoles des expériences d'adsorption. Comme son frère, ces conseils et sa connaissance scientifique m'auront évité bien des erreurs. Je l'en remercie grandement.

Pas de bonne thèse sans bonnes mesures, en particulier en isotopie. A ce titre, je suis très reconnaissant envers Damien Lemarchand d'avoir pris de son temps alors qu'il était lui-même en phase de rédaction de sa thèse pour m'enseigner la chimie de purification du bore et l'utilisation délicate de ce bon vieux Cosmetix. Sa connaissance de la géochimie du bore m'a aussi été très utile, et son mémoire, toujours à porté de ma main.

Les conseils et discussions échangés avec Benjamin Chetelat sur le bore, et avec Alexandre Gelabert sur la modélisation m'ont également été d'un grand secours. Je remercie aussi Priscia Oliva pour m'avoir fait partager sa grande connaissance des sols.

La plupart des mesures nécessaires à la réalisation de ce travail n'auraient pas été réalisables sans l'aide des nombreux techniciens et ingénieurs, et parfois d'autres chercheurs.

Je pense tout particulièrement à Josseline Escalier, véritable « mère » pour les thésards du LMTG, qui en plus d'avoir réalisé une grande partie des mesures de majeurs, de m'avoir plus qu'aidé dans la mise au point des mesures de concentration de bore par colorimétrie et de m'avoir toujours fournie le matériel et les produits dont j'avais besoin, trouvait le temps d'un conseil technique, d'un système D, et de faire partager sa bonne humeur (et son Banyuls).

Je remercie également Carole Causserand pour les mesures de COD et de cations, pour mes commandes de produits du dernier moment, et pour sa disponibilité.

Je remercie Remi Freydier pour la mise au point des mesures de concentration du bore par ICP-MS. Une grande partie des analyses a également été réalisée avec Frédéric Candaudap que je remercie également.

Ces mesures par ICP-MS n'auraient été possibles sans l'aide du personnel de la salle blanche : Michel Valladon (dont les connaissances chimiques m'ont été bien utiles), Carole Boucayrand (toujours serviable), et Sébastien Gardoll (dont les compétences informatiques ont aussi été mises souvent à contribution).

Je remercie Pierre Brunet de son aide pour la mise au point et la réalisation des mesures isotopiques du bore sur le TIMS de Toulouse. Ces mesures n'auraient pu se faire sans les conseils de Jean-Louis Birck, les compétences informatiques de Sébastien Gardoll, et l'accord de Catherine Jeandel. Je remercie également Catherine Jeandel de m'avoir laissé réaliser une partie de mes séparations sur colonne dans sa salle blanche.

Je remercie également Jean-Claude Harrichourry pour les mesures BET et Michel Thibaut pour les DRX et les ATG.

Enfin, un certain nombre de mesures ont été effectuées hors de ce laboratoire. Les analyses d'infrarouge DRIFT ont été réalisées par Odile Barres au LEM, INPL-ENSG à Vandoeuvre-les-Nancy. Les spectres de RMN de ^{11}B en solution ont été réalisés par Marc Vedrenne au Module de Haute Technologie de l'Université Paul Sabatier et enfin, la RMN MAS de ^{11}B sur les acides humiques a été réalisée par Lionel Montagne à l'ENS chimie de Lille. Je les remercie tous trois de leur aide.

Je dois également remercier tous ceux qui ont eu à me supporter dans leur bureau : Boris, Alex, Najatte, Célia, Marie, et tous ceux qui étaient à la cave.

Encore plus patients ont été ceux qui ont accepté de me loger quand j'étais à Paris ou en transit entre deux appartements : Anne, Sandrine, Sandrine (il y en eu 2), Sid, Gus, Nadège, Anne-Marie.

Certains ont même accepté de cohabiter avec moi : Gus (sacré toi !), Guillaume, Steph et Ed, Nadège, Arnaud, Christelle et John, Anne-Marie, et les hôtes de passage.

Le comble du courage revient à Steph qui en acceptant de partager ma vie a eu à supporter tous mes changements d'humeur en particulier sur la fin. Je ne la remercierai jamais assez pour tout ce qu'elle a du subir.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont fait passé de bons moments au sein du laboratoire, et en dehors, à Toulouse comme à Paris. Ils sont bien trop nombreux, les amis comme la famille, pour que je les cite tous, mais qu'ils sachent que ce sont tous ces moments passés avec eux qui m'ont permis de garder l'esprit sein jusqu'au bout.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
Contexte général de l'étude	3
Géochimie isotopique du bore	4
Le cycle géochimique du bore	6
L'adsorption du bore dans les sols	8
Buts et méthodologie de l'étude	9
Organisation du manuscrit	9
CHAPITRE I : METHODOLOGIE	11
I-A Protocoles expérimentaux	13
I-A-1 Produits, synthèse et purification	13
<i>I-A-1-1 Produits courants</i>	13
<i>I-A-1-2 Acide humique (Aldrich)</i>	13
<i>I-A-1-3 Goethite (BASF)</i>	14
<i>I-A-1-4 Oxyde de manganèse</i>	15
I-A-2 Expérimentation	16
<i>I-A-2-1 Complexation en solution du bore par les molécules organiques</i>	16
<i>I-A-2-2 Adsorption du bore sur les phases solides</i>	16
I-A-2-2-1 Adsorption en fonction du pH	16
I-A-2-2-2 Isothermes d'adsorption	17

I.B Mesures	19
I-B-1 Potentiométrie	19
<i>I-B-1-1 Titrations potentiométriques des complexes du bore en solution</i>	19
<i>I-B-1-2 Titrations acido-basiques des surfaces solides</i>	21
I-B-2 Spectroscopie	23
<i>I-B-2-1 Résonance magnétique nucléaire de ¹¹B</i>	23
<i>I-B-2-2 Spectroscopie Infrarouge</i>	26
I-B-3 Mesures de concentration	28
<i>I-B-3-1 Mesures de concentrations du Bore</i>	28
I-B-3-1-1 ICP-MS.	28
I-B-3-1-2 Colorimétrie.	30
I-B-3-1-3 Dilution isotopique.	31
<i>I-B-3-2 Mesures de concentrations des autres éléments</i>	32
I-B-4 Mesures de la composition isotopique du bore	32
<i>I-B-4-1 Chimie de purification du bore</i>	32
<i>I-B-4-2 Mesures par P-TIMS</i>	33
I-C Modélisation	33
I-C-1 Modélisation de l'adsorption	33
I-C-2 Modélisation des fractionnements isotopiques	36
CHAPITRE II : COMPLEXATION DU BORE PAR LES MOLÉCULES ORGANIQUES EN SOLUTION	39
<hr/>	
II-A Résumé de l'article	41
II-A-1 Caractérisation des complexes formés par RMN de ¹¹B	41
II-A-2 Calcul des constantes de complexation du bore avec les ligands organiques et spéciation du bore en fonction du pH en présence de ces ligands	41

II-B Article: Etude expérimentale des complexes organiques du bore par potentiométrie et RMN de ¹¹B	44
RESUME	44
1. INTRODUCTION	45
2. MÉTHODES	46
2.1. Produits	46
2.2. Etude des complexes par RMN de ¹¹B	46
2.3. Détermination des constantes de complexation	47
<i>2.3.1. Mesures</i>	47
<i>2.3.2. Calculs</i>	48
3. RESULTATS	51
3.1. Complexation du bore avec le catéchol	51
3.2. Complexation de l'acide borique avec l'acide salicylique	53
3.3. Complexation de l'acide borique avec l'acide tartrique	56
3.4. Complexation de l'acide borique par l'acide citrique	56
3. DISCUSSION	60
CONCLUSION	64
BIBLIOGRAPHIE	65

CHAPITRE III : FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU BORE LORS DE SON ADSORPTION SUR UN ACIDE HUMIQUE

III-A Résumé de l'article	71
III-A-1 Préparation et caractérisation de l'acide humique	71
III-A-2 Adsorption du bore sur l'acide humique floculé	71
III-A-3 Fractionnement isotopique du bore lors de son adsorption sur l'acide humique	73
III-B Article: Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed	75

ABSTRACT	75
1. INTRODUCTION	75
2. EXPERIMENTAL	76
2.1. Materials	76
2.2. Humic acid titration	76
2.3. Boron sorption experiments	76
<i>2.3.1. Boron sorption as function of pH</i>	76
<i>2.3.2. Boron sorption isotherm</i>	77
2.4. Solution analysis	77
2.5. Determination of boron isotopic ratio and concentration	77
2.6. ¹¹B MAS NMR Spectroscopy	77
2.7. Modeling	77
<i>2.7.1. Speciation calculations</i>	77
<i>2.7.2. Isotopic calculations</i>	78
3. RESULTS	78
3.1 Humic acid titrations	78
<i>3.1.1 Experimental results</i>	78
<i>3.1.2. Modeling of protons binding</i>	78
3.2 Adsorption results	79
<i>3.2.1 pH dependent adsorption</i>	79
<i>3.2.2 Adsorption isotherm</i>	81
3.3 ¹¹B NMR	82
3.4 Isotopic fractionation	82
4. MODELING	82
4.1. Adsorption	82
4.2 Isotopic fractionation	84
<i>4.2.1. No specific isotope fractionation induced by sorption</i>	84
<i>4.2.2. Sorption dependent isotope fractionation</i>	84
5. DISCUSSION	85
6. CONCLUDING REMARKS AND GEOCHEMICAL IMPLICATIONS	86
ACKNOWLEDGMENTS	88
REFERENCES	88

CHAPITRE IV : FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU BORE LORS DE SON ADSORPTION SUR LES OXYDES METALLIQUES

IV-A Résumé de l'article	93
IV-A-1 Préparation et caractérisation des oxydes métalliques	93
IV-A-2 Adsorption du bore à la surface des oxydes	93
IV-A-3 Fractionnements isotopiques du bore lors de son adsorption sur les oxydes métalliques	95
IV-B Article: Boron isotopic fractionation related to boron sorption on goethite and birnessite and the structure of surface complexes formed	97
ABSTRACT	97
INTRODUCTION	98
2. MATERIALS AND METHODS	100
2.1. Materials	100
2.2. Adsorption Experiments	101
<i>2.2.1. pH dependent boron sorption experiments</i>	101
<i>2.2.2 Boron adsorption isotherms</i>	101
2.3. Solution analysis	102
2.4. Determination of boron isotopic ratio	102
2.5. Diffuse-Reflectance Infrared Fourier-Transformed (DRIFT) spectroscopy	103
2.6. Modeling	104
<i>2.6.1. Speciation calculations</i>	104
<i>2.6.2. Isotopic calculations</i>	104
3. RESULTS	105
3.1 Adsorption results	105
<i>3.1.1 pH dependent adsorption</i>	105
<i>3.1.2 Adsorption isotherms</i>	107
3.2 DRIFT spectroscopy	109
3.3 Isotopic fractionation	110

3.3.1 <i>Goethite</i>	110
3.3.2 <i>Birnessite</i>	111
4. MODELING	112
4.1. Adsorption modeling	112
4.1.1. <i>Goethite</i>	112
4.1.2. <i>Birnessite</i>	113
4.2 Isotopic modeling	115
4.2.1 <i>Goethite</i>	115
4.2.2. <i>Birnessite</i>	115
5. DISCUSSION	117
5.1 Boron isotopic fractionation and the structure of boron surface complexes	117
5.2 The critical influence of the boric acid-borate isotopic fractionation factor	119
5.3 Application to natural systems	121
6. CONCLUSION	123
ACKNOWLEDGMENTS	124
APPENDIX A. Chemical reactions used in the FITEQL modeling.	125
BIBLIOGRAPHY	126

CHAPITRE V : IMPLICATIONS DES RESULTATS DE CETTE ETUDE SUR LA GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU BORE

V-A Les mécanismes de fractionnement isotopiques du bore lors des réactions solides/solution	135
V-A-1 Comportement isotopique du bore lors de la dissolution des minéraux	135
V-A-2 Comportement isotopique du bore lors de la coprécipitation.	136
V-A-3 Comportement isotopique du bore lors de l'adsorption sur les phases solides	138

V-B Quantification des fractionnements isotopiques du bore	
 dus à son interaction avec les sols	142
V-B-1 Mise en équation	143
V-B-2 Applications aux systèmes naturels	144
VB-3 Limites de cette modélisation	148
CONCLUSION GENERALE	151
<hr/>	
Références bibliographiques	157
Liste des figures	169
Liste des tableaux	175

INTRODUCTION GENERALE

Contexte général de l'étude.

Parmi les grandes questions environnementales auxquelles les scientifiques doivent répondre, figure au premier rang l'évolution à court, moyen et très long terme des émissions de CO₂ dans l'atmosphère consécutives à la combustion des énergies fossiles. La prédiction de l'avenir impliquant la compréhension du passé, les efforts se sont amplifiés dans la reconstruction des paléoclimats et l'impact sur ces derniers des concentrations de CO₂ atmosphérique. Une telle recherche implique bien entendu de comprendre le cycle du carbone et de posséder les outils adéquats pour déterminer sa concentration dans l'atmosphère il y a plusieurs millions d'années. Les paramètres contrôlant la concentration atmosphérique du CO₂ au travers des âges géologiques sont bien identifiés. Emis par l'activité volcanique, la concentration de CO₂ est régulée sur les échelles de temps géologiques d'une part par l'altération des roches silicatés, et d'autre part par des échanges gazeux entre l'atmosphère et l'océan. Ces échanges avec l'océan entraînent des variations de la valeur du pH de celui-ci. Un moyen indirect pour connaître les valeurs passées des teneurs de CO₂ dans l'atmosphère serait donc de pouvoir retracer les variations temporelles du pH de l'océan.

De nombreuses études récentes proposent l'utilisation des isotopes du bore comme traceur du paléo-pH océanique (Hemming and Hanson, 1992; Gaillardet and Allègre, 1995; Hemming et al., 1995; Sanyal et al., 1996; Lemarchand et al., 2000; Pearson and Palmer, 2000; Sanyal et al., 2000; Lecuyer et al., 2002; Lemarchand et al., 2002). Il a en effet été observé que le bore dissous subit un fractionnement isotopique dépendant du pH lors de sa coprécipitation avec les carbonates marins (Hemming and Hanson, 1992; Sanyal et al., 1996). La connaissance de la variation de fractionnement isotopique du bore en fonction du pH lors de sa coprécipitation devrait donc permettre de reconstituer les anciens pH océaniques en analysant sa composition isotopique dans les carbonates marins, à condition de connaître la composition isotopique du bore de l'eau de mer au sein de laquelle le carbonate a précipité. Le problème posé est alors de contraindre l'évolution de la composition isotopique du bore dans l'océan au travers des ères géologiques. Pour cela, il est nécessaire de maîtriser l'ensemble du cycle externe du bore et donc de comprendre l'ensemble des processus géochimiques qui régissent ses échanges entre les différents réservoirs.

Géochimie isotopique du bore.

Le bore est un élément léger qui possède deux isotopes stables, ^{10}B et ^{11}B , dont les abondances naturelles respectives sont égales à 20 et 80 %. La composition isotopique du bore est généralement exprimée par rapport au standard international NIST, SRM 951 selon l'équation suivante.

$$\delta^{11}\text{B} (\text{‰}) = 1000 \times \left[\frac{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right] \quad (1)$$

La grande différence relative de masse (10%) entre ses deux isotopes permet au bore des fractionnements isotopiques importants lors des processus physiques et chimiques. Il s'ensuit une large gamme de compositions isotopiques dans les différents réservoirs terrestres, allant de -30‰ dans certaines évaporites, jusqu'à +60‰ dans les lacs salés. La composition isotopique moyenne de la croûte continentale est d'environ -7‰, celle de l'océan, plutôt homogène, est de +39,6‰ (Figure 1).

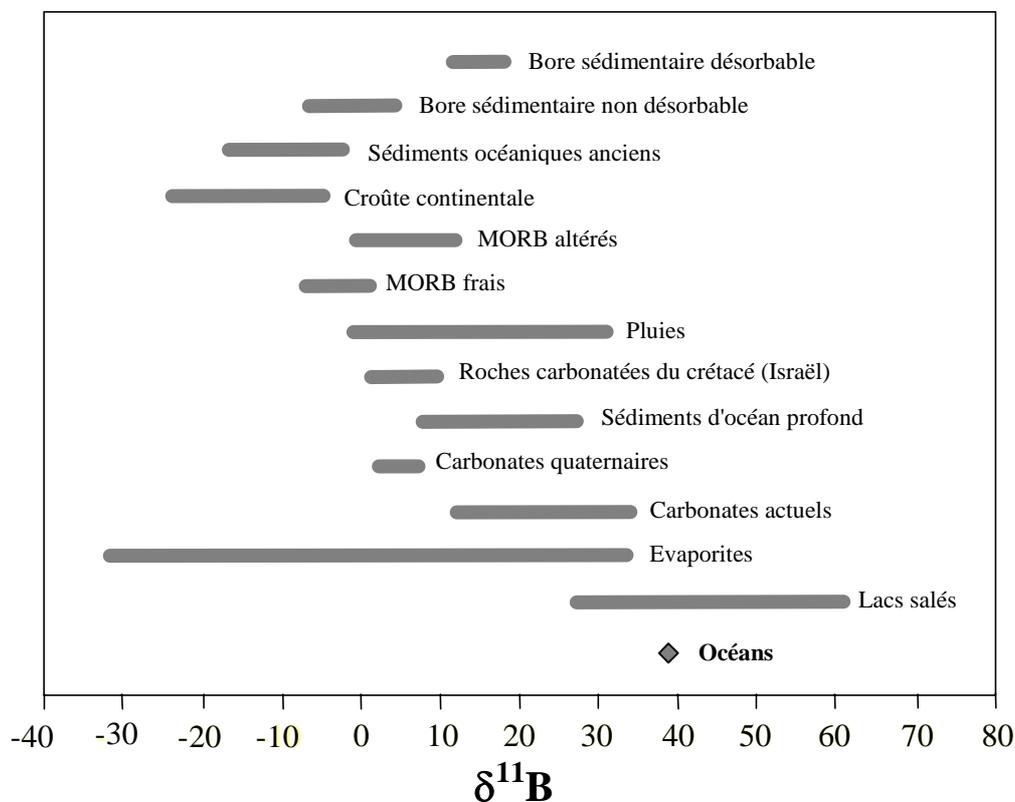


Figure 1 : Compositions isotopiques du bore dans les principaux réservoirs terrestres.

D'un point de vue chimique, le bore n'a qu'un seul degré d'oxydation (+3). Dans la nature il est systématiquement lié à 3 ou à 4 atomes d'oxygène. En solution aqueuse, il forme un couple acide/base entre l'acide borique $B(OH)_3$ et l'ion borate $B(OH)_4^-$. L'équilibre entre ces deux espèces se fait selon la réaction :



A force ionique nulle, à 25°C, et à pression atmosphérique, le pKa de l'acide borique est égal à 9,23. La spéciation du bore en solution est donc très simple, l'acide borique est majoritaire jusqu'à pH~9, puis l'ion borate prédomine aux pH supérieurs.

Il existe également entre ces deux espèces un échange isotopique, l'ion borate étant plus riche en ^{10}B que l'acide borique, qui se fait selon la réaction :



La constante d'équilibre de cette réaction, notée α_{IV-III} dans tout le reste du manuscrit, donne le facteur de fractionnement isotopique entre les deux espèces.

$$\alpha_{IV-III} = \frac{\left[\frac{^{10}B(OH)_3}{^{11}B(OH)_3} \right] \times \left[\frac{^{11}B(OH)_4^-}{^{10}B(OH)_4^-} \right]}{\left(\frac{^{11}B}{^{10}B} \right)_{B(OH)_4^-}} = \frac{\left(\frac{^{11}B}{^{10}B} \right)_{B(OH)_4^-}}{\left(\frac{^{11}B}{^{10}B} \right)_{B(OH)_3}} \quad (4)$$

La valeur communément admise pour α_{IV-III} est de 0,981 (Kakihana et al., 1977), ce qui signifie que la différence isotopique entre l'ion borate et l'acide borique est égale à :

$$\Delta_{IV-III} = \left(\delta^{11}B \right)_{B(OH)_4^-} - \left(\delta^{11}B \right)_{B(OH)_3} = 1000 \ln(\alpha_{IV-III}) = -19.2 \text{ ‰}. \quad (5)$$

Ce résultat est en accord qualitatif avec les calculs de mécanique quantique qui prédisent que l'isotope lourd se fixe dans l'élément le plus fortement lié, c'est-à-dire ici l'acide borique (Criss, 1999). Cette valeur, bien qu'utilisée dans la quasi-totalité des études sur les isotopes du bore est aujourd'hui mise en doute par plusieurs études. Les valeurs proposées vont de 0,983 (Sanchez-Valle, 2003) à moins de 0,970 (Liu and Tossel, 2005; Zeebe, 2005).

Dans les solides, le bore est le plus généralement lié à quatre oxygènes, ce qui entraîne en dessous de pH 9 un fractionnement isotopique par rapport à la solution riche en acide borique trigonal. Les mécanismes qui régissent les fractionnements isotopiques lors des interactions solide/solution sont encore mal connus. Par exemple, lorsque le bore est coprécipité dans les carbonates, on admet généralement que seul l'ion borate est incorporé dans le réseau solide, ce qui se manifeste par une composition isotopique du carbonate égale à celle de l'ion borate dans la solution en équilibre avec le solide (Hemming et al., 1995; Sanyal

et al., 1996). Cette hypothèse, à l'origine de la théorie du paléo-pHmètre naturel pourrait être remise en cause par les nouvelles valeurs calculées de α_{IV-III} , sans toutefois compromettre les calculs de paléo-pH étalonnés sur des cultures expérimentales. Les fractionnements isotopiques du bore entre solide et solution se manifestent également par un enrichissement général des eaux de surface en ^{11}B par rapport aux roches et une grande variation des rapports isotopiques du bore dans les roches suivant leur mode de formation. La signature isotopique du bore dans les eaux continentales est donc un traceur de sources potentiellement intéressant pour contraindre l'altération continentale. Cependant, le comportement isotopique du bore lors de l'altération des roches et de son transport vers l'océan n'est pas encore bien connu. En particulier, l'impact des sols et des particules en suspension dans les rivières n'est pas encore contraint, ce qui a en partie motivé notre étude.

Comme nous pouvons le voir, les mécanismes de fractionnement isotopique du bore ainsi que son cycle externe global sont encore mal contraints. Pourtant l'utilisation des isotopes du bore, que ce soit comme traceur du pH ou de l'altération, exige de comprendre les mécanismes fondamentaux qui gouvernent ses fractionnements isotopiques ainsi que l'ensemble de son cycle externe.

Le cycle géochimique du bore.

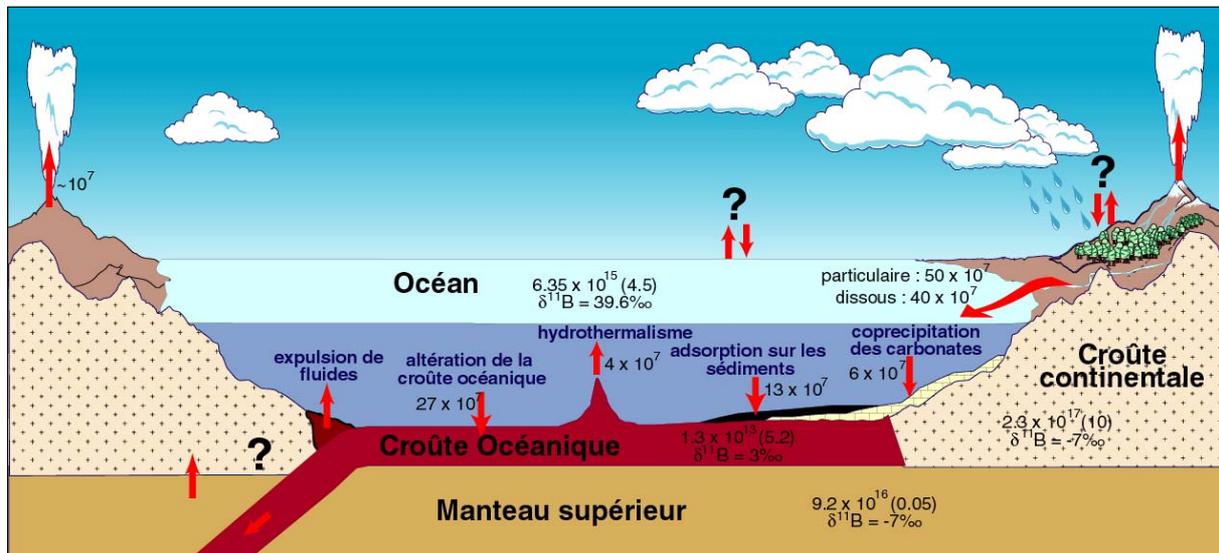


Figure 2 : Cycle géochimique du bore, d'après (Lemarchand, 2001). Les masses sont exprimées en kg, les flux en kg/an, les concentrations, entre parenthèses, en ppm.

Pour comprendre l'ensemble du cycle du bore (Fig. 2), il faut garder constamment à l'esprit qu'il s'agit d'un élément incompatible, c'est-à-dire qu'il a tendance à se concentrer dans la phase aqueuse, et que cette dernière est enrichie en isotope lourd par rapport au solide, avec un fractionnement isotopique qui diminue lorsque la température augmente. Ceci implique que le bore est extrait du manteau d'une part par rejet gazeux au niveau des volcans, mais aussi par fusion partielle sans fractionnement isotopique significatif. La composition isotopique moyenne du bore du manteau, comme celle de la croûte continentale est de -7 ‰. Par extraction continue du bore du manteau vers la croûte continentale, celle-ci se trouve aujourd'hui fortement enrichie par rapport au manteau supérieur. Alors que la concentration de bore dans le manteau supérieur est certainement inférieure à 0,1 ppm (Ryan and Langmuir, 1993; Chaussidon and Jambon, 1994; Ryan et al., 1996), la croûte continentale en contient 10 ppm en moyenne. La concentration du bore dans la croûte continentale est cependant très hétérogène. Alors qu'elle n'est que de 1,5 ppm à la base de la croûte, elle avoisine les 15 ppm dans la croûte supérieure (Leeman et al., 1992). Au sein de la croûte supérieure, le bore est principalement concentré dans certains minéraux comme les tourmalines et les minéraux formés lors des séquences ultimes d'évaporation d'eaux salées, dans lesquels sa concentration peut dépasser 10 000 ppm. Le bore est également relativement concentré dans certaines argiles et micas qui en contiennent de 50 à 100 ppm.

Le bore est ensuite extrait de la croûte continentale par l'érosion et l'altération. Lors de son transport dans les rivières et les fleuves, une partie du bore est adsorbé sur les particules en suspension et certainement dans les sols. Alors que la composition isotopique du bore dans les matières en suspension et les sédiments de fond est relativement homogène, avec des compositions isotopiques allant de -10 à +5 ‰ (Chetelat, 2001), les compositions isotopiques du bore dissous dans les fleuves montrent une gamme de variation bien plus importante, allant de -6 à + 40 ‰ (Lemarchand et al., 2002b). La concentration du bore dissous dans les fleuves est aussi très variable, allant de 0,1 à 34 ppb (Lemarchand et al., 2002b). Outre les différentes sources lithologiques, le bore des rivières peut aussi provenir des eaux météoriques avec des concentrations de quelques centaines de ppt à quelques ppb, ou des sources hydrothermales dans lesquelles le bore est généralement beaucoup plus concentré.

Le bore ainsi transporté par les rivières se concentre ensuite dans l'océan où il vient s'ajouter aux apports des dorsales océaniques. La concentration et la composition isotopique du bore dans l'océan sont relativement homogènes. Le bore y est beaucoup plus concentré que dans les rivières avec une concentration de 4,5 ppm, et la valeur moyenne de sa composition isotopique est de 39,6 ‰. Cette valeur, supérieure à celles de la plupart des autres réservoirs

terrestres (Figure 1), s'explique par l'ensemble des réactions solide/solution qui ont lieu soit durant son transport dans les rivières et les fleuves, soit au sein même de l'océan. En plus de l'adsorption sur les sédiments des rivières, qui appauvrit le flux continental dissous en ^{10}B , le bore subit un fractionnement isotopique en s'adsorbant sur les argiles marines (Palmer et al., 1987), en coprécipitant dans les carbonates (Hemming et al., 1995; Sanyal et al., 1996), et par piégeage lors de l'altération à basse température de la croûte océanique (Spivack and Edmond, 1987; Smith et al., 1995). Une partie du bore piégé dans la croûte océanique retourne ensuite au manteau au niveau des zones de subductions, mais l'expulsion de fluides dans les prismes d'accrétion rejette l'autre partie dans l'océan.

Il reste un certain nombre de composantes inconnues ou tout au moins mal contraintes dans le cycle global du bore. Nous citerons, en particulier, les rôles de la végétation, de l'atmosphère et des sols.

L'adsorption du bore dans les sols.

L'influence des sols sur la composition isotopique des eaux continentales est encore très mal connue. Cependant, l'étude de la composition des eaux de rivières himalayennes montre qu'en tenant uniquement compte des mélanges entre les différentes sources de bore, on n'arrive pas à recalculer la composition isotopique du bore mesurée dans ces rivières (Rose et al., 2000). Afin d'arriver à un bilan équilibré, les auteurs de cette étude suggèrent que les phénomènes d'adsorption dans les sols soient responsables du décalage isotopique observé.

Si les données relatives à l'adsorption du bore dans les sols sont assez nombreuses, notre connaissance sur les fractionnements isotopiques que peuvent engendrer ces réactions d'adsorption est très limitée. Plusieurs études ont montré que le bore s'adsorbe fortement sur les différents types d'argiles (Sims and Bingham, 1967; Keren et al., 1981; Keren and Mezuman, 1981; Keren and Gast, 1983; Goldberg and Glaubig, 1986; Palmer et al., 1987), et l'une d'entre elles (Palmer et al., 1987) a montré que l'adsorption du bore sur les argiles s'accompagne d'un fractionnement isotopique dépendant du pH. A notre connaissance, il s'agit là de la seule étude expérimentale pouvant nous renseigner sur l'impact de l'adsorption sur la composition isotopique des solutions interstitielles des sols. D'autres ont fourni de nombreux renseignements concernant l'adsorption du bore sur d'autres composants des sols, comme les oxydes métalliques (Sims and Bingham, 1968; MacPhail et al., 1972; Goldberg and Glaubig, 1985; Goldberg and Glaubig, 1988; Su and Suarez, 1995; Goldberg et al., 2000; Peak et al., 2003), ou la matière organique (Gu and Lowe, 1990; Lehto, 1995; Schmitt-

Kopplin et al., 1998; Goldberg et al., 2000). D'une manière générale, ces études montrent que l'adsorption de B dépend du pH, suivant une courbe en cloche avec un maximum entre pH 8 et 10. Les études spectroscopiques montrent que le bore forme sur les oxydes des complexes où il est en coordinance tétraédrique ou trigonale (Su and Suarez, 1995; Peak et al., 2003), alors qu'il ne semble former que des complexes tétraédriques lorsqu'il est fixé par la matière organique naturelle (Schmitt-Kopplin et al., 1998).

Buts et méthodologie de l'étude.

Le but de notre étude est double. D'une part, nous avons cherché à contraindre les fractionnements isotopiques induits par l'adsorption du bore sur d'autres composants des sols (matière organique et oxydes métalliques) que les argiles déjà étudiées par (Palmer et al., 1987). Le deuxième but de nos expériences est d'améliorer notre compréhension des mécanismes qui gouvernent les fractionnements isotopiques lors des interactions solides/solution.

Nous avons choisi de travailler sur un acide humique, une goethite et une birnessite. Les résultats devraient permettre de mieux contraindre le rôle de la matière organique et des oxydes métalliques des sols sur le cycle du bore. Nous avons tout d'abord réalisé des expériences d'adsorption du bore en fonction du pH. Pour cela nous avons préparé à différents pH des suspensions du solide à étudier que nous avons laissé s'équilibrer avec du bore en quantité et composition isotopique parfaitement connues. Après avoir séparé le solide de la solution, nous avons mesuré la concentration et la composition isotopique du bore dissous. Des mesures spectroscopiques sont venues compléter ces expériences nous permettant ainsi de déterminer la structure du bore fixé par la matière organique et les oxydes métalliques. Enfin, nous avons modélisé les courbes d'adsorption du bore en fonction du pH, ainsi que les fractionnements isotopiques qui en découlent, et nous avons essayé d'établir un lien entre les résultats de cette modélisation et la structure des complexes surfaciques du bore.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres, trois sont écrits sous forme d'articles (chapitres II, III et IV), dont deux en anglais (chapitres III et IV).

Le premier chapitre est consacré à la description de l'ensemble des méthodes d'expériences, de mesures et de calculs que nous avons mis en œuvre dans ce travail.

Viennent ensuite trois chapitres consacrés à l'exposé des résultats de cette thèse.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons une étude par potentiométrie et RMN de ^{11}B de la réactivité du bore avec quelques molécules organiques simples présentant les mêmes fonctions chimiques que celles que l'on trouve dans la matière organique naturelle. Les résultats de cette étude nous ont permis de clarifier la façon dont la matière organique des sols est susceptible de complexer et de fractionner les isotopes du bore.

L'étude du fractionnement isotopique du bore par la matière organique naturelle est exposée au chapitre III. Nous avons pu montrer que la complexation du bore par un acide humique entraîne un fractionnement isotopique dépendant du pH de l'ordre de -25 ‰ en milieu acide et neutre. L'approche de modélisation que nous avons adoptée montre également que ce fractionnement isotopique est dépendant de la stéréochimie des complexes formés.

Une étude similaire sur la goethite et la birnessite est présentée au chapitre IV. Nous avons là aussi observé des fractionnements isotopiques, dépendant du pH, lors de l'adsorption du bore. Sur la goethite, ces fractionnements isotopiques varient de -40 à 0 ‰, alors que sur la birnessite les fractionnements isotopiques sont compris entre -15 et +23 ‰. Les fractionnements isotopiques mesurés ont pu être mis en relation avec la nature des complexes surfaciques formés.

Enfin, dans le chapitre V, nous dégageons de cette étude les grandes règles qui régissent les fractionnements isotopiques du bore lors des réactions solide/solution dans les environnements superficiels, et nous essayons de quantifier l'impact des phénomènes d'adsorption dans les sols sur le cycle global du bore.

CHAPITRE I : METHODOLOGIE

I-A Protocoles expérimentaux

I-A-1 Produits, synthèse et purification

I-A-1-1 Réactifs chimiques

La plus grande partie des produits utilisés dans l'ensemble de cette thèse sont des produits courants du laboratoire, l'ensemble des expériences en phase aqueuse étant réalisées dans de l'eau ultrapure (milli-Q, résistivité de 18,2 M Ω .cm).

Le bore a toujours été utilisé sous forme d'acide borique (H₃BO₃) Normapur Prolabo. L'ensemble des expériences a également nécessité l'utilisation de NaCl pour fixer la force ionique des solutions, HCl et NaOH pour ajuster le pH et CaCl₂ afin de permettre la floculation de l'acide humique. Nous avons là aussi utilisé des produits Normapur Prolabo.

Certaines expériences, en particulier celles débouchant sur des mesures isotopiques, nécessitent une très grande pureté des produits et surtout, pour les blancs, une concentration en bore la plus faible possible. Les mesures ICP-MS nous ont montré que l'eau milli-Q du laboratoire contient environ 200 ppt de bore, ce qui est très inférieur aux concentrations utilisées pour nos expériences qui étaient de l'ordre du ppm. Afin d'éviter toute contamination par les réactifs chimiques, nous avons utilisé de l'acide chlorhydrique bidistillé et nous avons purifié la soude par un passage sur la résine Amberlite IRA 743, qui présente la propriété de fixer le bore en milieu basique et de le relâcher en milieu acide. Il suffit donc de verser la soude sur une colonne contenant cette résine et après avoir jeté la première fraction, de recueillir la soude purifiée en sortie de colonne. La résine est ensuite nettoyée par une élution en HCl 0,1N et peut à nouveau resservir.

I-A-1-2 Acide humique (Aldrich)

Afin de réaliser les expériences d'adsorption du bore sur la matière organique, nous nous sommes procurés un humate de sodium de la société Aldrich (catalogue H1, 675-2 lot 15308-059). Cet humate de sodium a été purifié avant utilisation.

L'humate de sodium est d'abord mis en suspension aqueuse à pH 11 et soumis à agitation pendant au moins 12 heures sous un bullage d'azote. Cette suspension est ensuite centrifugée pendant environ 30 minutes à 2800 g. Cette étape permet d'éliminer toutes les parties peu solubles à pH basique, à savoir, les humines qui sont les acides organiques de plus

grande masse moléculaire (>100 000 g/mol) et des phases solides inorganiques comme des argiles, du quartz et des sels de sodium insolubles. La solution surnageante est récupérée, acidifiée à pH 1, puis à nouveau centrifugée. A ce pH, les acides humiques précipitent et les molécules organiques les plus petites, qui constituent les acides fulviques, restent en solution. Cette solution est éliminée et on ne conserve que les acides humiques qui ont précipité. Ces acides humiques sont remis en suspension dans une solution de HCl 0,1N et à nouveau centrifugés. Cette opération est répétée jusqu'à obtention d'une solution surnageante bien claire, c'est-à-dire contenant moins de 25 mg/L de carbone organique dissous. Cette étape permet également d'éliminer les métaux éventuellement fixés sur l'acide humique. L'acide humique restant au fond du tube de centrifugation présente l'aspect d'un gel brunâtre. Il peut ensuite être lyophilisé ou séché à l'étuve à une température n'excédant pas 60°C.

Certains auteurs ajoutent NaF au cours de la purification, ce qui permet de dissoudre les phases silicatées. Toutefois la forte affinité du bore pour l'ion fluorure nous a conduit à éliminer cette étape.

Au terme de cette procédure de purification, on obtient une masse d'acide humique représentant 70 à 80 % de la masse d'humate de sodium introduite au départ. La composition élémentaire de l'acide humique purifié est : C=35,7%, H=3,71%, O=54,4%, N=0,73% et cendres=5,4 %.

Dans nos expériences, nous avons fait flocculer cet acide humique en ajoutant 1500 ppm de calcium sous forme de CaCl₂ à une solution d'acide humique à 10g/L. Les ions calcium créent des ponts entre les molécules d'acides humiques et permettent ainsi d'obtenir une suspension colloïdale, quel que soit le pH de cette suspension.

I-A-1-3 Goethite (BASF)

Nous avons utilisé une goethite de synthèse BASF (Sikovit 10E172) qui a été caractérisée par Prélot (2001) et Prélot et al. (2003b) par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage à haute résolution et analyse chimique à l'ICP-AES. Les diagrammes de rayons X sont conformes avec la structure de la goethite (ASTM 29-713). La composition chimique, déterminée par ICP-AES est FeOOH, 0,25H₂O, et les principales impuretés détectées sont S, Si et Ca (respectivement 2600, 720 et 650 ppm). La dimension moyenne des particules, déterminée par microscopie électronique est égale à 600 x 80 x 80 nm et la surface spécifique (N₂-BET) est égale à 17,9 m²/g. Cette goethite a été lavée une

dizaine de fois à l'eau milli-Q afin de la débarrasser d'un maximum d'impuretés solubles, puis elle a été séchée à l'étuve à 50°C.

I-A-1-4 Oxyde de manganèse

L'oxyde de manganèse a été synthétisé dans le cadre de ce travail en suivant la méthode décrite par Loganathan et al. (1977). Elle consiste à ajouter sous agitation vigoureuse 400 mL d'HCl 9 M à 4 L d'une solution à 0,2 M de KMnO_4 . Le solide précipité est ensuite filtré, lavé plusieurs fois à l'eau Milli-Q, puis séché à 50°C pendant 12 heures. Le solide obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X, analyses chimiques (spectrométrie d'absorption atomique) et analyses thermo-gravimétriques. La surface spécifique mesurée par la méthode N_2 -BET est égale à $29 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$. Le diagramme de rayons X obtenu correspond à une birnessite mal cristallisée, avec des pics de diffraction à 1,41, 2,43, 3,67, 7,25 Å (Figure I-1), et un certain nombre de pics mal définis situés entre 1,4 et 2,3 Å. La teneur en eau du solide, déterminée par analyse thermo-gravimétrique, est égale à $14,25 \pm 1 \%$ massique. Les analyses chimiques ont révélées des teneurs en potassium et en manganèses égales, respectivement, à $41,8 \pm 0,5$ et $497 \pm 5 \text{ mg/g}$. La formule chimique déduite de l'ensemble de ces analyses est : $\text{K}_{0,1}\text{MnO}_{2,2}, 0,9\text{H}_2\text{O}$.

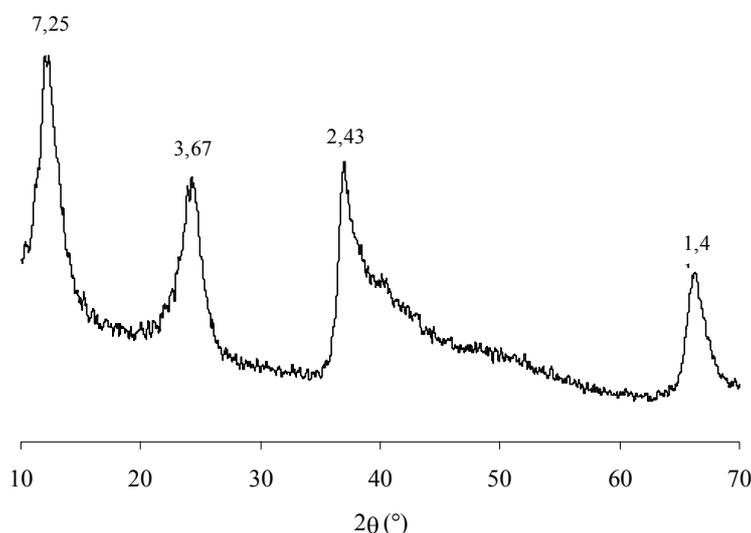


Figure I-1 : Diagramme de rayons X de la birnessite synthétisée dans cette étude. Les chiffres au dessus des pics correspondent aux distances réticulaires en Å

I-A-2 Expérimentation

I-A-2-1 Complexation en solution du bore par les molécules organiques

La première partie de l'étude des interactions du bore avec la matière organique a consisté à caractériser les complexes formés en solution par le bore avec des molécules organiques simples (acide salicylique, catéchol, acide citrique et acide tartrique) présentant les principales fonctions présentes dans la matière organique naturelle. Deux méthodes ont été utilisées lors de cette étude : les titrations potentiométriques et la résonance magnétique nucléaire (RMN) de ^{11}B . La RMN de ^{11}B nous a permis de déterminer le nombre de complexes et la structure des complexes formés, tandis que la potentiométrie nous a permis de déterminer leurs constantes de stabilité. Ces deux méthodes seront détaillées dans le chapitre I.B et les conditions expérimentales de nos essais seront détaillées au chapitre II.

I-A-2-2 Adsorption du bore sur les phases solides

I-A-2-2-1 Adsorption en fonction du pH

La majeure partie de cette thèse a été consacrée aux expériences d'adsorption du bore sur des phases solides et à l'étude du fractionnement des isotopes du bore qui en découle. Nous avons réalisé les expériences d'adsorption sur trois phases différentes, un acide humique, un oxy-hydroxyde de fer -la goethite- et un oxyde de manganèse -la birnessite. Le même le protocole expérimental a été mis en œuvre lors de ces trois séries d'essais.

Après la préparation et la purification du solide (cf. §II.1.1.), celui-ci est mis en suspension. Le pH est ajusté avec de l'acide chlorhydrique bidistillé ou de la soude purifiée sur la résine IRA 743 (cf. §II.1.1.1), tandis que la force ionique est fixée par addition de chlorure de sodium. On ajoute ensuite l'acide borique à la suspension. Les concentrations en bore utilisées ont été respectivement de 1 et 2 ppm pour les expériences avec l'acide humique et les oxydes métalliques. La réaction d'adsorption impliquant des protons de la surface et des hydroxydes du bore en solution, le pH doit être réajusté régulièrement pendant toute la durée de la réaction. On considère que celle-ci est terminée lorsque le pH est stabilisé. La durée nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 24h dans le cas des acides humiques et d'environ

une semaine pour les oxydes métalliques. Afin de s'assurer de l'atteinte de l'équilibre, nous avons systématiquement multiplié par deux les temps de réaction cités ci-dessus.

Au terme de la réaction les phases solides et liquides sont séparées par centrifugation puis filtration à 0,22 µm pour la goethite et la birnessite, et par ultrafiltration à 5000 Daltons dans le cas des acides humiques.

Enfin, la concentration et la composition isotopique du bore sont analysées dans la phase dissoute. La concentration et la composition isotopique du bore adsorbé sont déduites de l'analyse de la partie dissoute grâce au bilan de masse et au bilan isotopique :

$$m_{\text{adsorbé}} = m_{\text{total}} - m_{\text{solution}} \quad (\text{I-1})$$

$$R_{\text{adsorbé}} = (m_{\text{total}} * R_{\text{total}} - m_{\text{solution}} * R_{\text{solution}}) / m_{\text{adsorbé}} \quad (\text{I-2})$$

avec $R = ({}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B})$

I-A-2-2-2 Isothermes d'adsorption

Un paramètre primordial pour la compréhension et la modélisation de l'adsorption du bore à la surface d'un solide est la quantité maximale de bore susceptible d'être adsorbé à la surface du solide. Nous avons réalisé des isothermes d'adsorption du bore sur chaque solide, afin de déterminer les valeurs de ce paramètre.

La réalisation d'une isotherme consiste à mettre le solide en suspension à température, pH, et force ionique constante ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$ et $I=0,15\text{M}$ pour les acides humiques, mais $I=0,1\text{M}$ pour les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse) en présence de bore à différentes concentrations. Lorsque l'équilibre est supposé atteint, le solide est séparé de la phase aqueuse par ultrafiltration pour les acides humiques et par centrifugation pour les oxy-hydroxydes métalliques. Plusieurs lavages successifs à l'acide chlorhydrique permettent d'extraire le bore adsorbé sur la phase solide. On peut donc par la suite mesurer la quantité de bore adsorbé et celle restant en solution par ICP-MS dans le cas des acides humiques et par colorimétrie dans le cas des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse.

Comme le montre la figure I-2 qui représente une isotherme d'adsorption du bore sur l'acide humique, la concentration de bore adsorbé sur le solide augmente avec la concentration de bore jusqu'à un certain seuil qui correspond au nombre maximum de sites disponibles pour l'adsorption du bore. Si nous faisons l'approximation qu'un seul type de site et de complexe de B sont présents à la surface du solide, l'adsorption peut être décrite par l'équation de Langmuir :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} K[B]}{1 + K[B]} \quad (\text{I-3})$$

où Γ représente la concentration de bore adsorbé, Γ_{\max} correspond à la concentration maximale de bore adsorbée, K est la constante d'adsorption, et $[B]$ représente la concentration de bore dissous.

On peut voir sur la figure I-2 que l'équation (I-3) décrit bien les données expérimentales. Dans le cas de l'adsorption du bore sur la goethite et la birnessite, l'isotherme est mieux décrite par une équation de Langmuir à deux termes :

$$\Gamma_B = \frac{\Gamma_1 K_1 [B]}{1 + K_1 [B]} + \frac{\Gamma_2 K_2 [B]}{1 + K_2 [B]} \quad (\text{I-4})$$

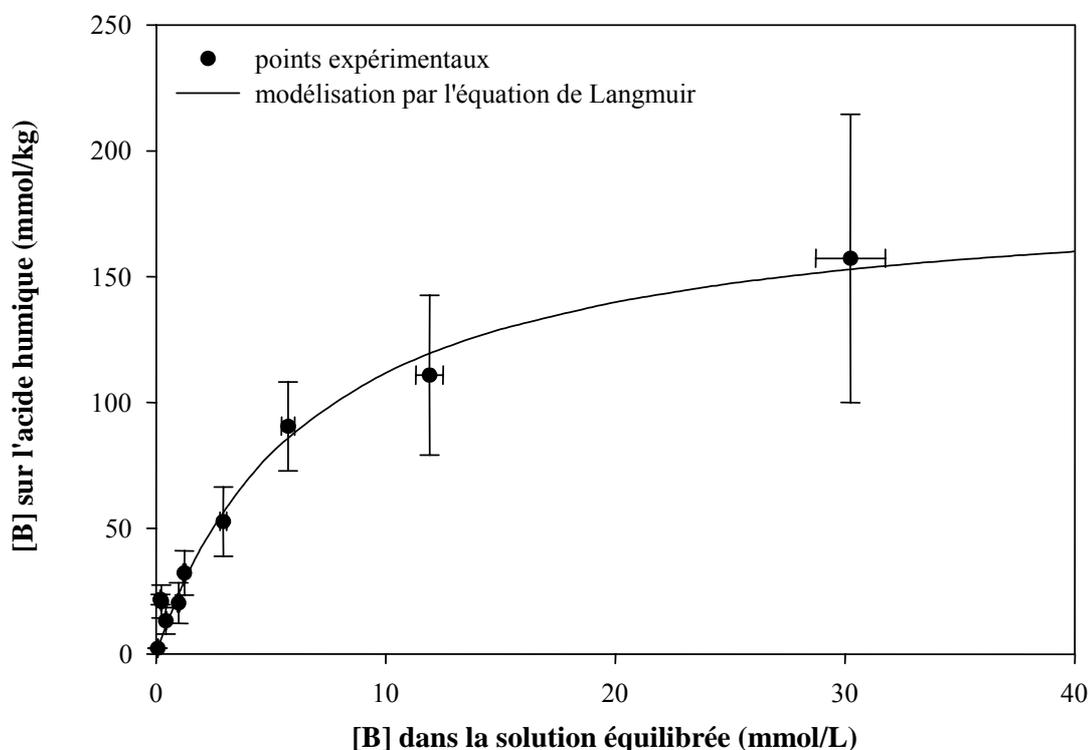


Figure I-2 : Isotherme d'adsorption du bore sur l'acide humique Aldrich à $T=25^{\circ}\text{C}$, $I=0,15\text{M}$ et $\text{pH}=9$.

Nous verrons dans les chapitres 3 et 4 que nos isothermes expérimentales peuvent être toutes décrites par l'équation (I-3) ou (I-4). Compte tenu du fait que l'adsorption du bore à la surface de l'acide humique implique à la fois des sites et des complexes surfaciques de natures différentes, il peut sembler paradoxal qu'une équation de Langmuir à un seul terme permette de reproduire l'isotherme expérimentale. Il faut toutefois remarquer que

contrairement à la surface d'un solide bien cristallisé, qui présente des sites distincts ayant des positions cristallographiques, structures et constantes d'acidité clairement identifiées, les sites présents à la surface d'un acide humique qui peut être facilement déformé sont répartis de façon plus aléatoire et les valeurs de leurs constantes d'acidité peuvent être représentées aussi bien dans le cadre d'une distribution continue que discrète de sites bien distincts. A un pH donné (ici pH=9), on observe donc un complexe « moyen » représentant la répartition du bore à la surface de l'acide humique autour de ce pH.

I.B Mesures

I-B-1 Potentiométrie

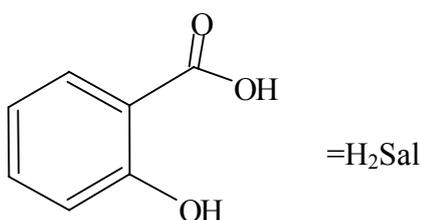
I-B-1-1 Titrations potentiométriques des complexes du bore en solution.

La potentiométrie est fréquemment utilisée pour déterminer la constante d'équilibre d'une réaction chimique en solution qui libère ou consomme des protons. Elle consiste à mesurer, à l'aide d'une chaîne potentiométrique, la variation de pH qui accompagne la réaction chimique étudiée. La constante d'équilibre de la réaction étudiée s'obtient, à l'aide d'un code de calcul de l'équilibre chimique, en la faisant varier de sorte à reproduire par le calcul la valeur de pH mesurée expérimentalement. On peut comprendre le principe de cette méthode avec l'exemple de la complexation du bore par l'acide salicylique.

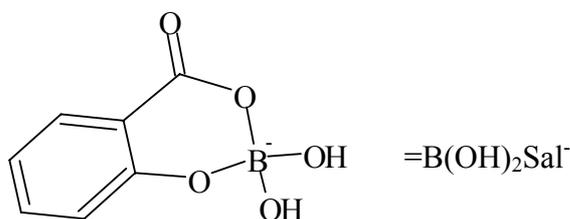
L'acide borique est présent sous la forme $B(OH)_3$ en milieu acide et neutre mais prend la forme anionique $B(OH)_4^-$ en milieu basique selon la réaction :



L'acide salicylique (H_2Sal) qui possède une fonction acide et une fonction phénol a pour structure :



Le pK_a de la fonction acide est égal à 2,97, celui de la fonction phénol est égal à 13,60. L'acide salicylique forme avec l'acide borique un complexe bidendate grâce à ses deux groupes fonctionnels:



En fonction du pH, on peut mettre en évidence les réactions présentées dans le tableau I-1 entre le bore et l'acide salicylique.

On peut voir qu'en milieu acide la complexation libère des protons et abaisse donc le pH, tandis qu'en milieu basique, elle libère des ions hydroxydes et augmente le pH. C'est ce qu'on peut voir sur la figure I-3 qui présente les courbes de titration par la soude de solutions contenant 0,1M d'acide borique et 0,2M d'acide salicylique, calculées sans prendre en compte la complexation (courbe en pointillés), puis en tenant compte de la formation du complexe $B(OH)_2Sal^-$ (courbe en trait plein).

En pratique, on introduit une solution de l'un des deux acides dans une cellule thermostatée à 25°C équipée d'une électrode de pH en verre (Schott Blue Line 12 pH), puis on injecte à intervalle régulier une solution de même pH contenant l'autre acide. La différence entre le pH mesuré et celui calculé sans prendre en compte la complexation peut être attribuée à la complexation bore - acide salicylique. La constante thermodynamique est ensuite ajustée grâce au logiciel de calcul thermodynamique Balance (Akinfiev, 1986).

Tableau I-1 : réactions entre l'acide salicylique et l'acide borique suivant le domaine de pH

pH	Espèces en présence	réaction
<2,97	$B(OH)_3$; H_2Sal	$B(OH)_3 + H_2Sal \longrightarrow B(OH)_2Sal^- + H_2O + H^+$
2,97 – 9,23	$B(OH)_3$; $HSal^-$	$B(OH)_3 + HSal^- \longrightarrow B(OH)_2Sal^- + H_2O$
>9,23	$B(OH)_4^-$; $HSal^-$	$B(OH)_4^- + HSal^- \longrightarrow B(OH)_2Sal^- + H_2O + OH^-$

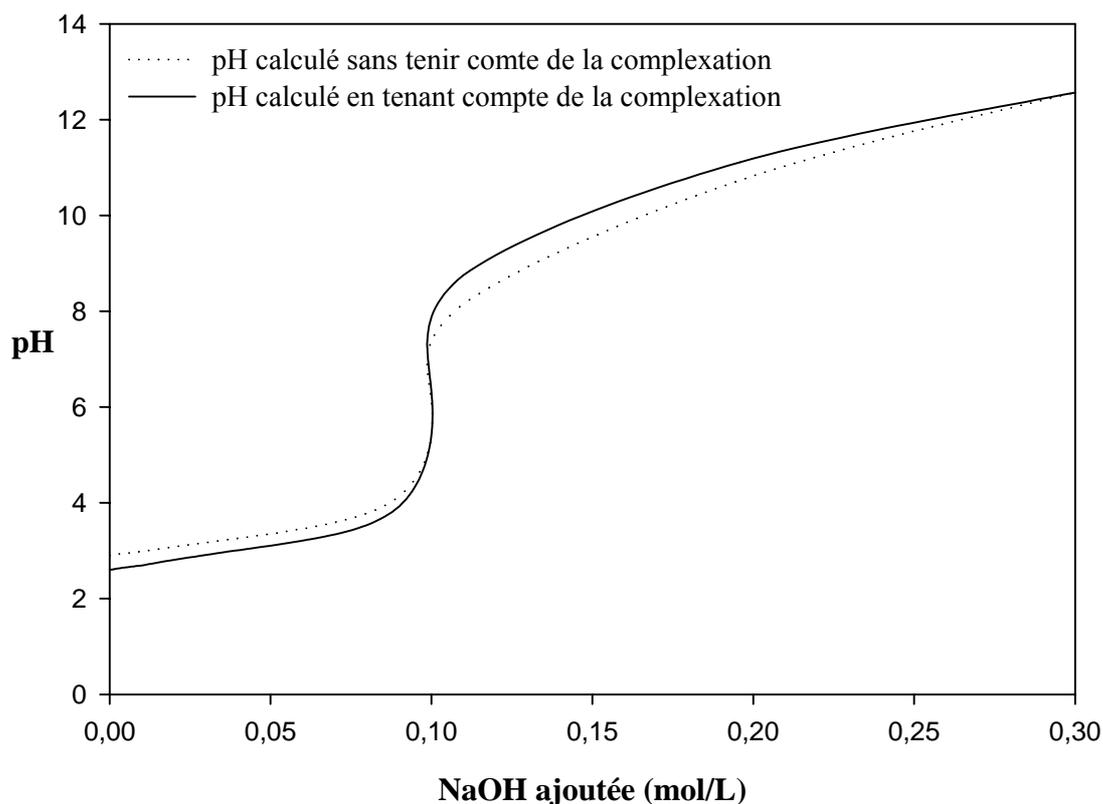


Figure I-3 : Courbe de titration par la soude d'une solution contenant 0.1 M de $B(OH)_3$ et 0.2 M d'acide salicylique calculée sans prendre en compte la complexation du bore par l'acide salicylique (pointillés), puis en prenant en compte cette complexation (trait plein).

I-B-1-2 Titrations acido-basiques des surfaces solides.

La modélisation de la complexation du bore à la surface des solides que nous avons étudié exige de caractériser les sites chimiquement actifs à la surface du solide. Dans le cas des acides humiques comme dans celui des oxy-hydroxydes métalliques, les groupes surfaciques réagissent comme des acides ou des bases selon des réactions qui peuvent être formulées de la manière suivante :



On peut donc accéder aux constantes d'acidité apparentes et à la concentration de chaque site S_xOH présent à la surface du solide grâce à des titrations acido-basiques.

Les titrations ont été effectuées à l'aide d'un titrateur automatique Metler DL 70 ES équipé d'une électrode de verre Metler Toledo DG 114-SC. L'électrode a été calibrée au début et à la fin de chaque titration grâce à des solutions tampons fournies par Merk (pH =

4,01, 6,86 et 9,22 à 25°C). La titration s'effectue sous bullage d'azote dans une cellule de mesure constamment agitée et thermostatée à 25°C.

Le solide à étudier est mis en suspension dans la cellule thermostatée qui contient une solution dont la force ionique a été fixée par l'ajout d'une quantité appropriée de NaCl. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à une valeur comprise entre 2 et 3 par ajout d'une quantité parfaitement connue d'HCl. Puis le titrateur est programmé pour ajouter des quantités consécutives connues de soude de manière à augmenter le pH par sauts successifs n'excédant pas 10 mV (soit environ 0,2 unité de pH). Le titrateur est programmé pour ne relever le pH et rajouter une nouvelle quantité de soude que lorsque le pH de la solution est stable c'est-à-dire lorsque la variation de potentiel de l'électrode n'excède pas 0,6 mV/min, soit environ 0,01 unité de pH/min. La solution de NaCl dans laquelle le solide a été mis en suspension est également titrée afin de pouvoir extraire la consommation de protons uniquement due à la titration de la surface du solide.

Le calcul consiste ensuite à mettre en relation le pH mesuré avec les quantités de HCl et NaOH ajoutées. En chaque point de la titration, nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$T_H^{\text{calc}} = [H^+] - [OH^-] - \sum [S_x O^-] \quad (\text{I-8})$$

où T_H^{calc} (mol/L) est la quantité totale de protons calculée à partir des espèces présentes dans la solution, et $[X]$ (mol/L) est la concentration de l'espèce X.

La valeur expérimentale de la quantité totale de proton est déterminée à partir des concentrations d'acide (HCl) et de base (NaOH) ajoutées :

$$T_H^{\text{exp}} = C_a - C_b + T_H^0 \quad (\text{I-9})$$

où C_a et C_b représentent les concentrations d'acide et de base ajoutées au système à chaque point de la titration, et T_H^0 (mol/L) représente la quantité d'acide et de base initialement présente.

Enfin, les valeurs des constantes d'acidité et du nombre total de chaque site protonable ont été ajustées à l'aide du logiciel FITEQL 3.2 de manière à minimiser la fonction :

$$Y = T_H^{\text{calc}} - T_H^{\text{exp}} \quad (\text{I-10})$$

I-B-2 Spectroscopie

I-B-2-1 Résonance magnétique nucléaire de ^{11}B

La résonance magnétique nucléaire (ou RMN) est une technique de spectroscopie reposant sur l'interaction entre un champ magnétique extérieur et le moment magnétique dû au spin des noyaux. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique et structural du noyau étudié. Appliquée au noyau ^{11}B , cette technique fournit des informations sur le statut chimique du bore.

La technique consiste à provoquer des transitions entre les différents niveaux d'énergie de spin en appliquant un champ alternatif dans un fort champ magnétique statique.

La fréquence de la transition entre les niveaux d'énergie est donnée par :

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{g_I \mu_N B}{h} \quad (\text{I-11})$$

ΔE = énergie de transition entre deux états de spin correspondant à un champ magnétique B donné

B = Champ magnétique appliqué au noyau

h = constante de Planck

μ_N = moment magnétique du noyau exprimé en " magnétons de Bohr nucléaires"

g_I = facteur de Landé propre à chaque noyau

Pour permettre l'absorption à différentes énergies, on peut garder la valeur du champ magnétique fixe et faire varier la fréquence ou bien garder la fréquence fixe et faire varier le champ magnétique.

Le facteur de Landé g_I étant propre à chaque noyau, on peut calculer, à une fréquence donnée, un champ magnétique propre à chaque noyau. Cependant, le champ magnétique précis permettant la transition entre deux niveaux d'énergie dépend de l'environnement chimique du noyau concerné. Le champ magnétique extérieur B_{ext} induit une variation δB du champ magnétique local du noyau qui dépend de son environnement électronique :

$$\delta B = \sigma B_{\text{ext}} \quad \text{où } \sigma \text{ représente la constante d'écran}$$

Plus la densité électronique locale est élevée, plus la constante d'écran (ou le blindage) est grande et donc plus le champ magnétique effectif $B_{\text{eff}} = B_{\text{ext}} - \delta B$ est diminué. Pour obtenir une fréquence ν de transition donnée, B_{ext} doit augmenter pour compenser le blindage δB . Si

la densité électronique diminue, σ diminue et B_{ext} doit diminuer pour garder fixe B_{eff} . Comme il est assez difficile de mesurer directement un champ magnétique, on préfère donner la position d'un pic de résonance correspondant à une énergie de transition donnée par rapport à un standard de référence. Dans le cas du bore, le standard est $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

$$\text{On définit ainsi le déplacement chimique : } \delta = \left(\frac{\nu - \nu_{\text{std}}}{\nu_{\text{std}}} \right) \times 10^6 = \left(\frac{B_{\text{std}} - B}{B_{\text{std}}} \right) \times 10^6$$

C'est ce déplacement δ qui permet de caractériser l'environnement chimique de l'élément étudié.

Par exemple, en l'absence de complexant, le bore en solution se trouve, suivant le pH, sous la forme d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ et/ou de sa forme hydrolysée $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Dans le cas de l'ion borate, la présence d'un ion OH^- supplémentaire dans la sphère de coordination du bore engendre une augmentation de la densité électronique autour du noyau, et donc une constante d'écran plus importante. Il en résulte un δB plus important que pour l'acide borique. B_{ext} augmente et le déplacement chimique est donc diminué. Comme l'illustre la figure I-4, à $\text{pH}=11,36$ le pic de l'ion borate est observé à $\delta=1,2$ ppm alors qu'à $\text{pH}=5,02$ on observe le pic de l'acide borique à $\delta=18,7$ ppm. Dans le cas des solutions de $\text{pH } 9,24$, l'acide borique et l'ion borate sont présents simultanément en solution et on devrait observer deux pics à 1,2 et 18,7 ppm. En fait, la vitesse d'échange entre ces deux espèces est bien trop grande pour la fréquence de l'appareil (500 MHz) et on observe à un déplacement chimique intermédiaire un seul pic plus large.

Deux techniques de RMN différentes ont été utilisées dans notre étude. La RMN en solution, pour caractériser les complexes du bore avec les petites molécules organiques, et la RMN MAS (Magic Angle Spinning) pour caractériser les complexes du bore à la surface des acides humiques.

Afin de caractériser les complexes en solution, nous avons préparé des solutions, à différents pH et concentrations de ligand, contenant toutes 0,01M de bore. 10 % de D_2O sont ensuite rajouté à la solution avant l'acquisition, effectuée à la fréquence de 96,3 MHz sur un spectromètre Bruker am 300 wb.

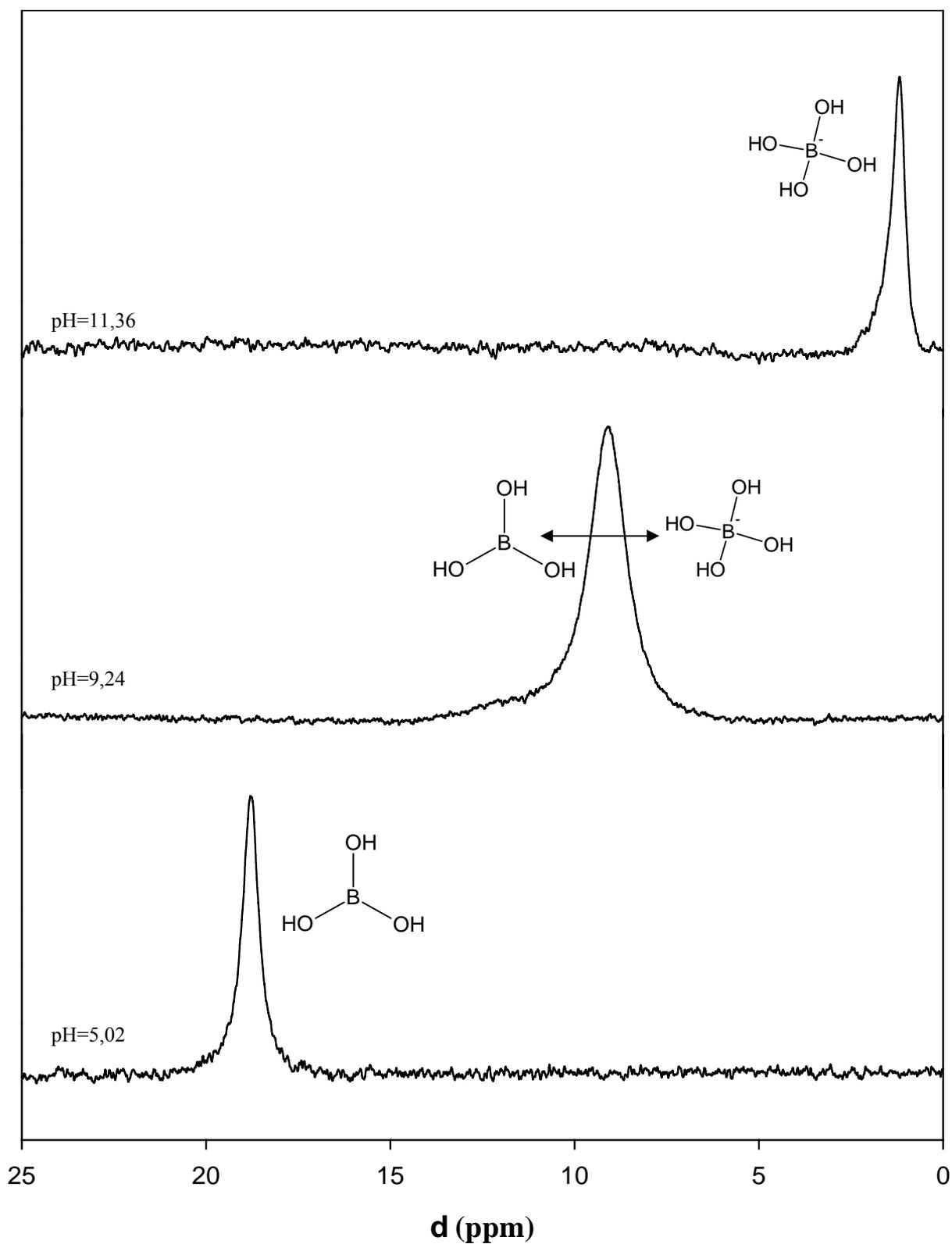


Figure 1-4 : Spectres RMN ^{11}B de l'acide borique et de l'ion borate en solution.

La RMN de ^{11}B a aussi été utilisée pour caractériser les complexes formés par le bore à la surface de l'acide humique floculé. Des difficultés supplémentaires interviennent lors des analyses RMN sur les solides. Sans entrer dans le détail des calculs quantiques, on peut préciser qu'il s'ajoute alors au champ magnétique appliqué au noyau, un champ local du à l'interaction dipolaire entre deux atomes voisins. Ce champ local est proportionnel à $3\cos^2\theta-1$, θ étant l'angle entre le champ magnétique appliqué et la liaison entre deux atomes. A l'état liquide, le mouvement et l'orientation aléatoire des molécules permet de moyenniser ce champ local, mais à l'état solide, il trouble le signal. Pour que ce champ local s'annule, il faut que $3\cos^2\theta-1=0$, c'est-à-dire $\theta=54,7^\circ$. Cet angle est appelé « angle magique ». En faisant tourner l'échantillon à grande vitesse autour d'un axe faisant un angle de $54,7^\circ$ par rapport à la direction du champ magnétique appliqué, le champ du à l'interaction dipolaire est éliminé et ne vient plus troubler le signal. Cette technique est appelée RMN MAS (pour magic angle spinning).

Lors de nos expériences, nous avons mis en suspension 10g/L d'acide humique floculé et nous avons ajouté 0,1 mol/L de bore à cette suspension. Après atteinte de l'équilibre, nous avons séparé l'acide humique de la solution par ultrafiltration à 5000 Dalton, puis le solide a été séché pendant une nuit à 40°C . Les spectres RMN MAS de ^{11}B ont ensuite été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance-400 opérant à 128,4 MHz avec une fréquence de rotation de l'échantillon autour de l'angle magique égale à 10 kHz.

I-B-2-2 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est la deuxième technique spectroscopique que nous avons utilisée pour caractériser les complexes surfaciques du bore. Cette technique est basée sur les transitions quantiques entre les niveaux d'énergie de vibration des liaisons chimiques.

La différence entre deux niveaux d'énergie de vibration est égale à

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (\text{I-12})$$

Avec h =constante de Planck, ν =fréquence de transition entre les deux niveaux, c =célérité de la lumière, λ =longueur d'onde et $\bar{\nu}$ =nombre d'ondes. Le nombre d'onde, exprimé en cm^{-1} est l'unité couramment utilisée pour les spectres infrarouges.

Les fréquences de vibration des liaisons moléculaires sont situées dans le domaine infrarouge, c'est-à-dire entre 200 et 5000 cm^{-1} lorsqu'elles sont exprimées en nombres d'ondes. Lorsqu'un composé chimique reçoit une radiation infrarouge, il va donc absorber,

puis réémettre les photons correspondant aux fréquences de transitions entre les niveaux d'énergie de vibration de ces liaisons. Suivant la technique utilisée, on observera donc soit le spectre d'émission, soit le spectre d'absorption.

Schématiquement, une liaison chimique entre deux atomes peut être représentée comme un ressort reliant deux boules de masse m_1 et m_2 . En appliquant le modèle de l'oscillateur harmonique, on aboutit à l'expression suivante pour la différence entre deux niveaux d'énergie de vibration d'une liaison:

$$\Delta E = hc\bar{\nu} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{I-13})$$

Avec k =force de la liaison et $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

La fréquence de vibration correspondant à une liaison donnée est donc d'autant plus grande que la liaison est forte et que la masse des atomes impliqués est faible. Appliquée aux complexes du bore, cette technique nous permet donc de distinguer aisément des complexes tétraédriques de complexes trigonaux. En effet la liaison B-O est plus forte dans le cas d'un complexe trigonal que dans le cas d'un complexe tétraédrique. Il en résulte que les bandes d'absorption correspondant à l'étirement de la liaison B-O apparaissent entre 1300 et 1400 cm^{-1} pour les complexes trigonaux et entre 900 et 1000 cm^{-1} pour les complexes tétraédriques.

La technique infrarouge la plus classique consiste à faire traverser un échantillon à un rayon infrarouge et à observer les longueurs d'onde absorbées par les liaisons de l'échantillon. Cette technique est mal adaptée aux observations de surface, l'essentiel du signal provenant de la masse de l'échantillon. Deux techniques ont été développées pour permettre d'effectuer des analyses de surface, l'ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance - Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) et le DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed).

Le principe de l'ATR-FTIR consiste à mettre en contact un cristal avec l'échantillon à analyser. Un faisceau infrarouge circule dans le cristal avec un angle d'incidence tel qu'il subisse des réflexions totales à l'interface échantillon/cristal. Cependant, seule une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde qui est responsable du spectre infrarouge observé. La faible profondeur de pénétration de l'onde évanescente, de l'ordre de 1 à 2 μm , fait de l'ATR-FTIR une technique bien adaptée aux analyses de surface.

Le DRIFT est une technique adaptée aux poudres. On éclaire l'échantillon dans une coupelle. Au contact de l'échantillon, la lumière subit des phénomènes de réflexion et de

réfractions et réémerge dans toutes les directions. On dit que la lumière est diffusée par l'échantillon. L'analyse consiste ensuite à effectuer le spectre infrarouge de cette lumière diffuse. C'est cette technique que nous avons utilisé pour caractériser les complexes surfaciques du bore à la surface de la goethite et la birnessite.

Pour nos analyses, nous avons préparé des suspensions de solide (goethite : 30 g/L, birnessite : 10 g/L) en équilibre avec 0,1 mol/L de bore. Après séparation du solide et de la solution par centrifugation nous avons séché le solide à 40°C pendant 12 heures. Les analyses DRIFT ont été effectuées sur un spectromètre Bruker IFS88.

I-B-3 Mesures de concentration

I-B-3-1 Mesures de concentrations du Bore

Une partie importante de ce travail a été consacrée à la détermination des concentrations du bore. Toutes les concentrations ont été mesurées en solution aqueuse, la mesure éventuelle de concentration de bore dans les solides se faisant systématiquement soit par mise en solution du solide, soit par désorption du bore fixé à sa surface. Trois différentes techniques ont été utilisées au cours de cette thèse : La mesure par dilution isotopique au spectromètre de masse à thermo-ionisation positive (P-TIMS), la mesure au spectromètre de masse à source plasma (ICP-MS) et la mesure colorimétrique. La mesure par dilution isotopique au P-TIMS fonctionnait déjà en routine à l'IPGP, par contre des développements ont été nécessaires au sein du LMTG pour mettre au point les mesures de concentration du bore par ICP-MS et par colorimétrie.

I-B-3-1-1 ICP-MS.

Nos analyses ont été effectuées sur un ICP-MS Perkin Elmer ELAN 6000, installé au LMTG.

La solution à analyser est entraînée sous forme d'aérosol dans un plasma d'argon à 7000 K qui permet d'ioniser tous les éléments. Les ions ainsi formés sont ensuite déviés selon leur rapport masse/charge par un spectromètre de masse quadripolaire. Le faisceau d'ions est ensuite amplifié par un multiplicateur d'électrons qui sont comptés par un collecteur. La

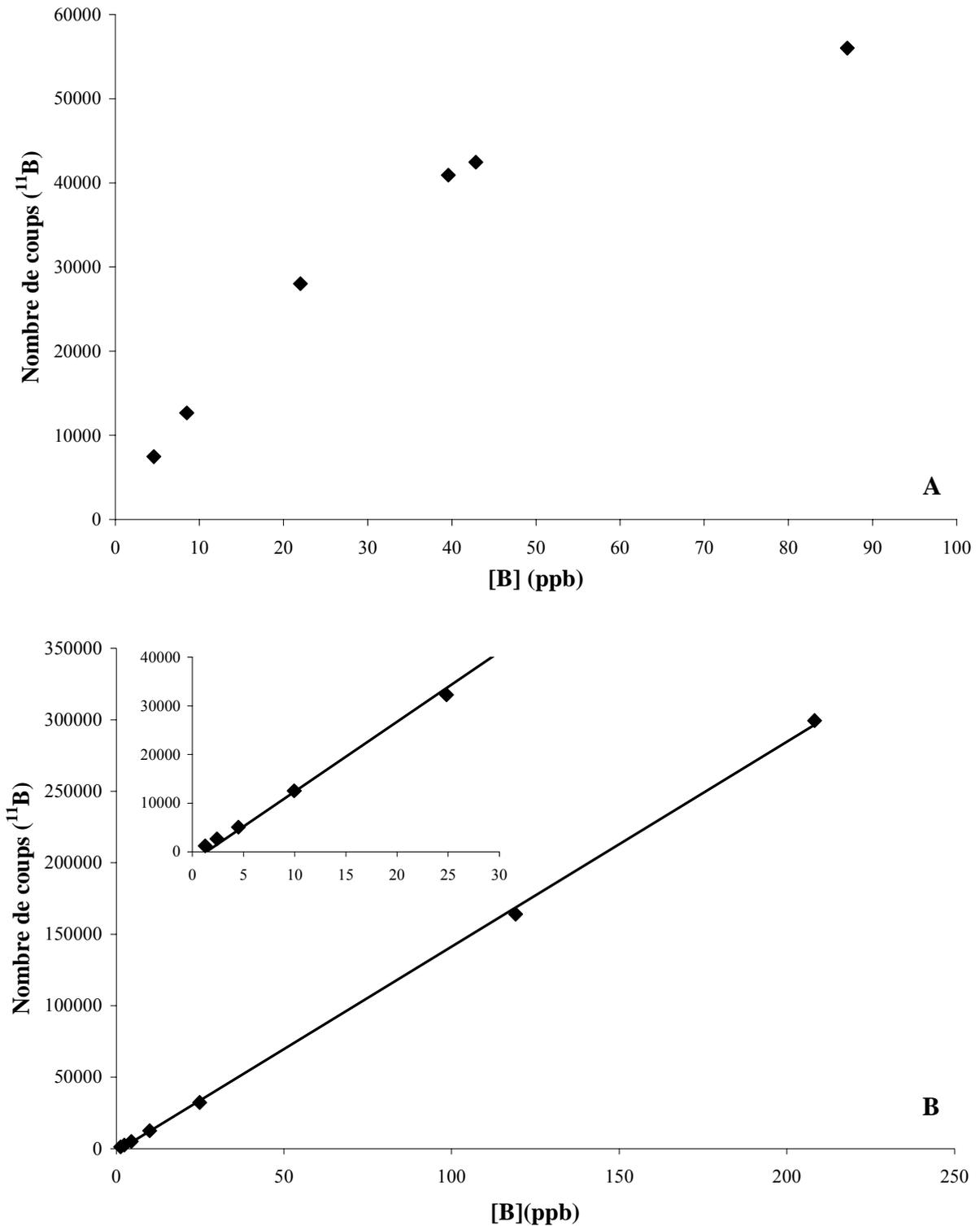


Figure I-5 : Nombre de coups mesurés à l'ICP-MS en fonction de la concentration en bore en utilisant une matrice contenant :

A- 0,1 mol/L de NH₃ et 0,25 % massique de mannitol.

B- 2% de HNO₃.

concentration de l'échantillon est proportionnelle au nombre d'électrons reçus (ou nombre de coups).

Les mesures par ICP-MS présentent l'avantage de permettre de doser rapidement le bore dans un grand nombre d'échantillons (le temps de passage de chaque échantillon est de 3 minutes), même de faible concentration. Nous avons effectué plusieurs tests afin d'améliorer la qualité des mesures.

En nous inspirant de l'étude de Sun et al. (2000), nous avons, dans un premier temps, utilisé une matrice contenant 0,1 mol/L de NH_3 et 0,25 % massique de mannitol. Comparée à la matrice classique contenant HNO_3 à 2% massique, cette méthode permet de diminuer le nombre de coups des blancs de moitié. Malheureusement, nous nous sommes rapidement aperçus que cette diminution du blanc était due à la baisse de la sensibilité de l'appareil et que le rapport signal/bruit n'était pas meilleur qu'avec une matrice classique à 2 % de HNO_3 . En outre, le passage de plusieurs standards de concentrations différentes a montré qu'on n'avait pas une relation linéaire entre la concentration et le nombre de coups (Figure I-5 A).

Nous avons donc choisi d'utiliser une matrice HNO_3 2%, avec addition de béryllium comme standard interne. En utilisant cette matrice, la linéarité entre concentration et nombre de coups est respectée (Figure I-5 B). Cette méthode permet de doser des échantillons ayant une teneur en bore comprise entre 0,2 et 200 ppb avec une précision de 5%.

I-B-3-1-2 Colorimétrie.

La colorimétrie permet une mesure directe des concentrations du bore dissous grâce à la formation d'un complexe coloré du bore. On utilise l'azométhine H, qui forme avec le bore un complexe coloré dont l'absorbance, mesurée à 420 nm, est proportionnelle à la concentration de bore en solution.

Les mesures ont été effectuées à 37°C avec un colorimètre automatique Technicon analyzer 2. Un passeur automatique permet, au moyen d'une pompe peristaltique, de prélever l'échantillon auquel on ajoute ensuite automatiquement l'azométhine H et une solution tampon à pH=5. La solution passe ensuite dans un bain-marie à 37 °C, puis est entraînée vers une cellule permettant de mesurer l'absorbance de la solution à 420 nm. Le temps de 7 minutes qui s'écoule entre l'injection et la mesure permet que la réaction soit complète lorsque la solution arrive dans la cellule de mesure.

Cette technique permet de faire des mesures de concentration de bore entre 0,1 et 10 ppm avec une précision de 0,02 ppm. Les avantages de cette technique résident dans son

faible coût et sa facilité de mise en œuvre. La seule préparation des échantillons avant analyse, outre une dilution éventuelle pour être dans la bonne gamme de concentration, est de les filtrer à 0,22 μm . Par contre, le signal peut être perturbé par certains composés colorés, comme les ions Fe^{3+} ou les acides humiques, qui absorbent également la lumière à 420 nm. Par exemple, la figure I-6 compare l'absorbance mesurée dans des solutions aqueuses d'acide borique et de chlorure ferreux. Nous pouvons voir sur cette figure qu'à concentration molaire égale, l'absorbance due aux ions Fe^{3+} est égale à celle due au bore. Lors des expériences d'adsorption du bore sur la goethite on peut éliminer l'interférence du fer par filtration de la solution à analyser, ce qui limite la teneur en fer dissous à moins de 0,2 $\mu\text{mol/L}$. Par contre, il n'est pas possible avec cette méthode de doser le bore lors des expériences d'adsorption sur l'acide humique.

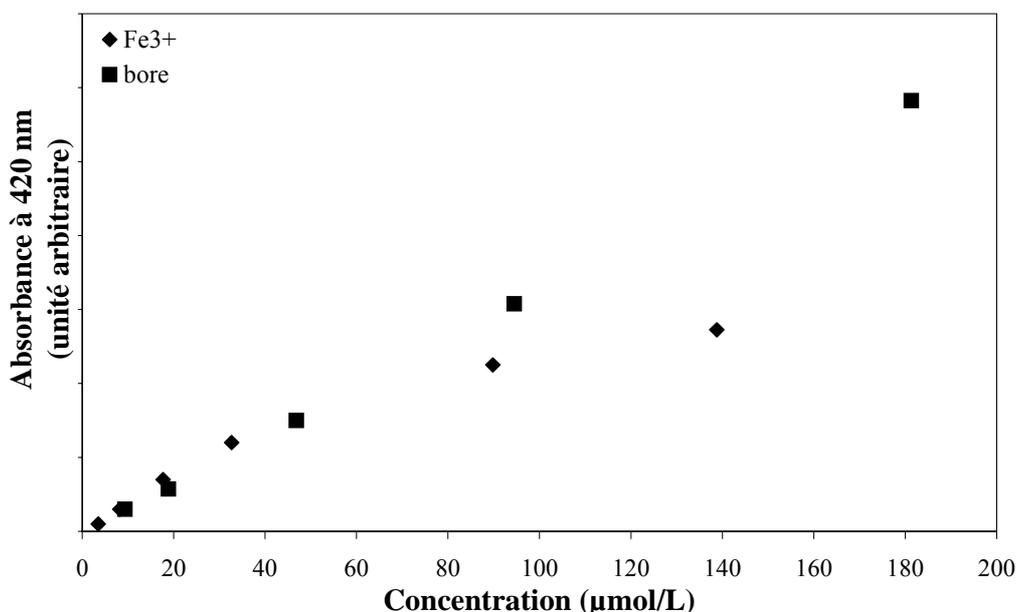


Figure I-6 : Hauteur de pic mesurée en colorimétrie pour des solutions de concentrations comparables d'acide borique et de chlorure ferreux.

I-B-3-1-3 Dilution isotopique.

La dilution isotopique est une méthode plus difficile à mettre en œuvre que la colorimétrie ou le dosage par ICP-MS mais qui permet de doser avec une précision meilleure que 1% des échantillons contenant seulement 200 ng de bore. Un standard dopé en ^{10}B ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}=0,0547$) est ajouté à l'échantillon, puis après purification sur colonne (voir

paragraphe I-B-4-1), la composition isotopique est mesurée au spectromètre de masse à thermo ionisation positive (P-TIMS) (paragraphe I-B-4-2). Connaissant les compositions isotopiques et les masses d'échantillon et de standard, il est alors possible de déterminer la concentration de bore dans l'échantillon. Cette méthode a été utilisée pour mesurer les concentrations de bore dans les solutions ayant réagit avec les acides humiques.

I-B-3-2 Mesures des concentrations des autres éléments

Notre étude a nécessité les mesures de concentrations d'autres éléments comme le carbone organique dissous, des cations (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Fe , $\text{Mn}\dots$) et des anions (Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}\dots$).

Le carbone organique dissous a été dosé à l'aide d'un analyseur de carbone organique total Shimadzu TOC 5000 avec une précision de l'ordre de 3%. Ces mesures nous ont permis de déterminer les teneurs d'acides humiques en solution.

Les concentrations de cations ont été mesurées à l'adsorption atomique soit à la flamme, soit au four, avec un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin Elmer 5100 PC.

Enfin, les concentrations d'anions ont été mesurées par chromatographie ionique (Dionex DX 300).

I-B-4 Mesures de la composition isotopique du bore

I-B-4-1 Chimie de purification du bore

Avant de pouvoir de mesurer la composition isotopique du bore, il est nécessaire de purifier les échantillons. La méthode mise en œuvre a été mise au point et décrite en détails par Gaillardet et al. (2001), Lemarchand (2001), Lemarchand et al. (2002a). Les cations en solution sont tout d'abord éliminés par passage de l'échantillon sur la résine cationique Bio-Rad AG 50W-X8. La suite de la purification et la concentration de l'échantillon en bore se fait en utilisant des colonnes contenant la résine spécifique du bore Amberlite IRA 743. Cette résine a la propriété de ne retenir le bore qu'à $\text{pH} > 7$. Il suffit donc de conditionner l'échantillon à $\text{pH} \sim 9$, de l'introduire sur la colonne de résine que l'on rince ensuite en passant une solution de NaCl 0,1M puis plusieurs volumes d'eau. Enfin, l'élution du bore est réalisée à l'aide d'une solution à 0,1M de HCl . Pour nos analyses, nous avons utilisé successivement une résine de 10 puis 3 μL . En fin d'élution, nous obtenons 40 μL d'une solution 0,1M d' HCl

contenant les 250 ng de bore à analyser. Les traces de matière organique sont ensuite éliminées en réalisant une micro sublimation. L'échantillon débarrassé de toutes ses impuretés est ensuite évaporé à 60°C pendant environ une heure. Afin d'éviter tout fractionnement isotopique, le rendement de l'ensemble de la procédure doit être égal à 100%.

I-B-4-2 Mesures par P-TIMS

Au terme de la procédure de purification, l'échantillon est repris par 2 μL d'HCl 0,1 M. On ajoute ensuite 1 μL de mannitol 0,055 M et 1 μL d'hydroxyde de césium 0,03 M. L'échantillon est ensuite déposé sur un filament de tungstène qui a été au préalable recouvert par 1 μL d'une suspension contenant 13 g/L de graphite, puis séché 15 minutes sous une lampe chauffante. L'échantillon est alors prêt à être analysé au spectromètre de masse.

Deux spectromètres de masse différents ont été utilisés. Un Thomson THN 206 pour les analyses réalisées à l'Institut de Physique du Globe de Paris et un Thermo Finnigan MAT 262 au Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie à Toulouse. Le filament de tungstène est chauffé par un courant électrique d'intensité 1,8-2 ampères. Le filament émet alors des ions Cs_2BO_2^+ qui vont être accélérés par un champ électrique, puis déviés en fonction de leur masse dans un champ magnétique avant d'être récupérés dans une cage de Faraday où ils sont comptabilisés en mesurant la tension produite par les impacts ioniques. L'analyse consiste à mesurer successivement la tension produite à la masse 306, 5 (pour le bruit de fond), 308 ($^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$) et 309 ($^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$). Une analyse typique regroupe 15 blocs de 10 mesures. Des analyses répétées du standard NIST SRM 951 donnent une valeur moyenne du rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ respectivement égale à $4,05123 \pm 0,00025$ et $4,05074 \pm 0,00045$ avec les spectromètres de masse Thomson THN 206 et Thermo Finnigan MAT 262, avec une reproductibilité externe de 0,38 %.

I-C Modélisation

I-C-1 Modélisation de l'adsorption

L'adsorption du bore à la surface de l'acide humique flocculé, de la goethite et de la birnessite a été modélisée à l'aide du logiciel FITEQL 3.2 (Herbelin and Westall, 1996). Ce logiciel permet l'utilisation de plusieurs modèles de complexation surfacique.

Lors de la modélisation de l'adsorption du bore à la surface des acides humiques, nous n'avons pas pris en compte les interactions électrostatiques de surface mais avons fait l'hypothèse que la suspension se comporte comme un mélange de molécules monoprotiques. La modélisation a ensuite consisté à ajuster les constantes de formation de chaque complexe envisagé, de façon à minimiser l'écart entre la courbe d'adsorption déterminée expérimentalement et la courbe d'adsorption calculée par le logiciel.

Pour modéliser l'adsorption à la surface de la goethite et de la birnessite, nous avons considéré les interactions électrostatiques à la surface du solide en utilisant trois modèles différents pour représenter la décroissance du potentiel électrique avec la distance de la surface du solide. Une représentation de ces différents modèles est donnée sur la figure I-7.

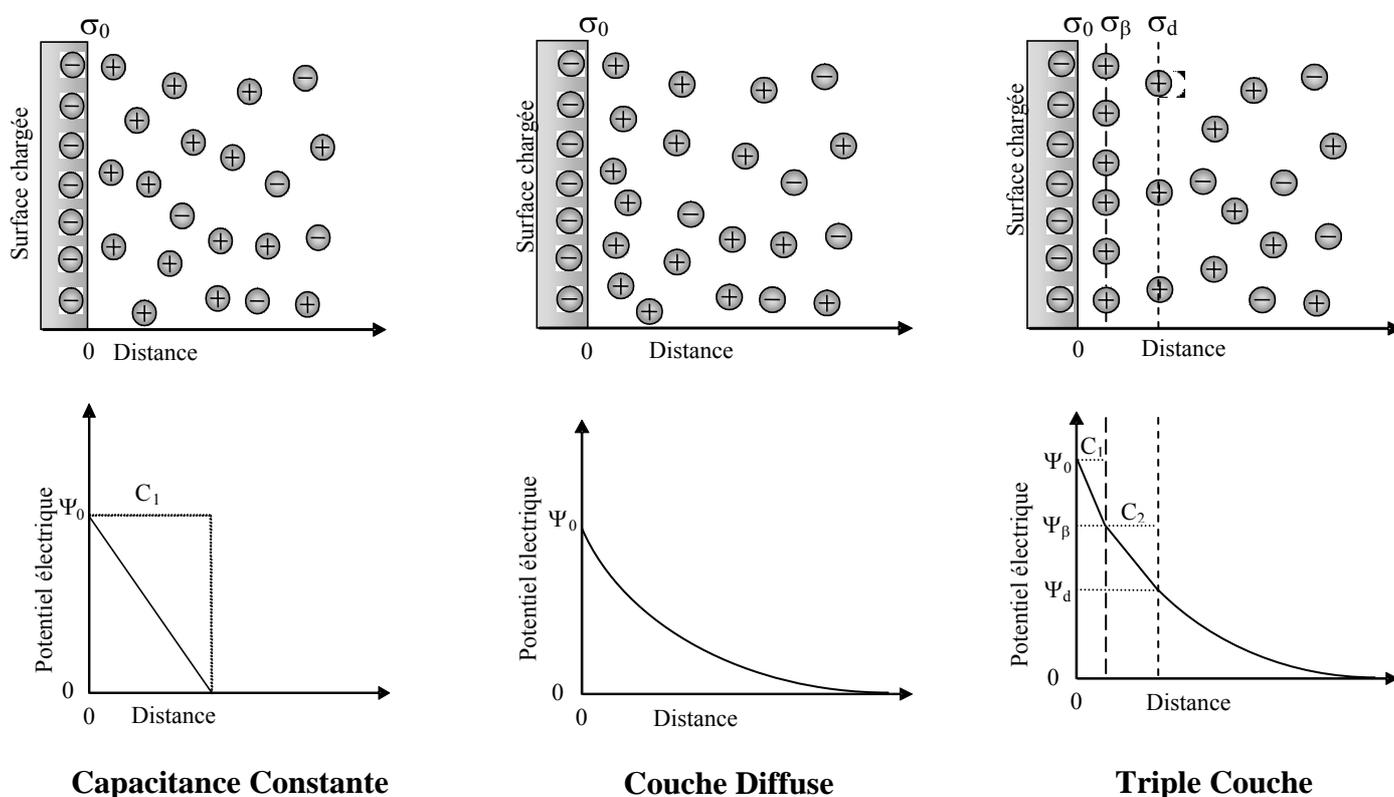


Figure I-7 : Représentation schématique des différents modèles surfaciques utilisés.

Dans le modèle à capacitance constante, on admet que les ions ayant des charges opposées à celle de la surface (contre ions) se trouvent dans une couche fixe à une distance déterminée de la surface. L'ensemble constitue un condensateur plan dont le potentiel électrostatique diminue linéairement jusqu'à devenir nul lorsque l'on est assez loin de la surface. La relation entre la charge surfacique σ_0 ($C.m^{-2}$), la capacitance C_1 ($F.m^{-2}$) et le potentiel à la surface Ψ_0 (Volts) est donnée par :

$$\sigma_0 = C_1 \cdot \Psi_0 \quad (\text{I-14})$$

Dans ce modèle, on ne prend en compte que les complexes surfaciques de sphère interne, c'est-à-dire ceux qui sont fortement liés à la surface. Les ions hydratés tel Na^+ ou Cl^- sont considérés comme inertes vis-à-vis de la surface.

Le modèle à couche diffuse repose sur l'existence, à proximité de la surface chargée, d'une couche dite « diffuse » dans laquelle la distribution des anions et des cations dépend à la fois des interactions électrostatiques avec la surface et de l'agitation thermique. Dans cette couche diffuse, le potentiel diminue selon un profil exponentiel décrit par l'équation de Poisson-Boltzmann. Ce potentiel diminue jusqu'à s'annuler à une distance appelée longueur de Debye à partir de laquelle les concentrations différents ions redeviennent identiques à celle de la masse de la solution. La longueur de Debye, notée κ^{-1} (mètre), est exprimée par l'équation suivante :

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum_i \rho_i^\infty e^2 z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 kT}} \text{ en m}^{-1} \quad (\text{I-15})$$

où ρ_i^∞ = concentration de l'ion i dans la masse de la solution,

z_i = charge de l'ion i,

ϵ = constante diélectrique de l'eau,

ϵ_0 = constante diélectrique du vide,

k = constante de Boltzmann,

e = charge élémentaire d'un électron,

T = température absolue.

Le modèle dit à triple couche, contrairement aux deux modèles précédents, permet de distinguer la formation de complexes de sphère interne, fortement liés à la surface et qui perdent en partie ou totalement leur sphère d'hydratation, des complexes de sphère externe, faiblement liés à la surface. L'interface solide/solution est ainsi divisée en trois couches. La première se situe entre la surface chargée et le plan dit « plan interne de Helmholtz » et concerne les complexes de sphère interne. La deuxième se situe entre le plan interne de Helmholtz et le plan dit « plan externe de Helmholtz » ou « plan de Stern » et regroupe les complexes dits de sphère externe. Ces deux couches sont considérées comme des condensateurs plans avec les mêmes propriétés que dans le modèle à capacitance constante. Au-delà du plan de Stern, la troisième couche représente la couche diffuse.

En pratique, on introduit dans le logiciel FITEQL 3.2 les paramètres surfaciques (surface spécifique, concentration de solide, capacitance), les concentrations mesurées des sites de surface, de protons, de bore total et de bore dissous, ainsi que la stoechiométrie des réactions chimiques et leurs constantes d'équilibres connues ou supposées. On peut alors demander au logiciel d'ajuster les constantes thermodynamiques dont nous souhaitons calculer les valeurs afin de restituer les concentrations expérimentales de bore dissous à partir des concentrations de sites surfaciques, de protons et de bore total. Plusieurs constantes thermodynamiques sont ajustables simultanément mais il s'avère parfois nécessaire de les ajuster successivement lorsque le programme ne parvient pas à converger vers une solution satisfaisante. Les paramètres surfaciques, par contre, ne sont pas ajustables par le logiciel et doivent éventuellement être testés « manuellement ». Il est aussi à noter, que les constantes calculées par le logiciel ne sont pas des constantes thermodynamiques « vraies », mais des constantes d'équilibre apparentes. Il est donc nécessaire d'extrapoler les valeurs de ces constantes pour une force ionique nulle à l'aide de l'équation de Davies. Outre le calcul des constantes thermodynamiques, FITEQL 3.2 permet de tracer en fonction du pH les diagrammes de spéciation à partir du calcul des concentrations de chaque produit obtenu.

I-C-2) Modélisation des fractionnements isotopiques

Les fractionnements isotopiques ont été modélisés à partir de la spéciation aqueuse et surfacique du bore calculée en utilisant les constantes thermodynamiques de la littérature et celles déduites des expériences de titration et de sorption réalisées dans ce travail. Nous avons considéré que chaque complexe surfacique du bore a une composition isotopique propre. On peut alors définir pour chaque complexe surfacique (cplx) son facteur de fractionnement isotopique par rapport à l'acide borique aqueux :

$$\alpha_{\text{cplx-B(OH)}_3} = \frac{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{cplx}}}{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{B(OH)}_3}} \quad (\text{I-14})$$

Le fractionnement isotopique global entre la surface du solide et la solution peut alors s'écrire:

$$\alpha = \frac{\sum ([\text{cplx}] \cdot \alpha_{\text{cplx-B(OH)}_3})}{[\text{B(OH)}_3] + [\text{B(OH)}_4^-] \cdot \alpha_{\text{IV-III}}} \times \frac{[\text{B(OH)}_3] + [\text{B(OH)}_4^-]}{\sum [\text{cplx}]} \quad (\text{I-15})$$

où $[B(OH)_3]$, $[B(OH)_4^-]$ et $[cplx]$ représentent les concentrations d'acide borique, d'ion borate et de complexe, respectivement.

La courbe de fractionnements isotopique est alors modélisée en ajustant les valeurs des coefficients de fractionnement isotopiques $\alpha_{cplx-B(OH)_3}$ de chaque complexe par une méthode des moindres carrés de façon à minimiser l'écart entre les valeur des fractionnements isotopiques mesurés en fonction du pH de la solution et celles calculées à l'aide de l'équation (I-15).

CHAPITRE II :
COMPLEXATION DU BORE PAR
LES MOLÉCULES ORGANIQUES EN
SOLUTION

L'un des premiers buts que nous nous sommes fixé dans ce travail a été de caractériser le rôle exercé par la matière organique dans le cycle global des isotopes du bore. Dans ce but, il est essentiel d'étudier la réactivité de l'acide borique avec les principales fonctions chimiques présentes dans la matière organique naturelle. L'essentiel de la matière organique naturelle présente dans les eaux superficielles est constituée d'acides humiques et fulviques résultant de la dégradation des végétaux. Il s'agit de macromolécules (de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers de grammes par mole) constituées principalement de cycles aromatiques et de chaînes aliphatiques portant des fonctions carboxyliques, alcooliques et phénoliques. Dans un premier temps, nous nous sommes donc attaché à comprendre et quantifier la réactivité du bore avec ces fonctions organiques.

Dans cette étude, nous avons étudié les interactions de l'acide borique avec quatre molécules simples présentant des groupes fonctionnels similaires à ceux présents dans la matière organique naturelle. Nous avons sélectionné deux composés aromatiques, le catéchol et l'acide salicylique, et deux composés aliphatiques, les acides tartrique et citrique. Les complexes organiques formés par l'acide borique ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire de ^{11}B (RMN ^{11}B) et les valeurs de leurs constantes de formations ont été mesurées par titrations potentiométriques. Nous avons ensuite déterminé, en fonction du pH, les complexes que forme le bore en présence des différentes molécules organiques étudiées.

Cette étude a montré que le bore forme des complexes bidentates tétraédriques avec les molécules organiques. En milieu acide, le bore est principalement complexé par les fonctions carboxyliques, mais dès que le pH de la solution augmente, ce sont les fonctions alcooliques et surtout phénoliques qui montrent la plus forte affinité pour le bore. La formation de complexes tétraédriques implique un changement de coordination du bore de 3 à 4 lors de sa complexation en milieu acide et neutre, ce qui laisse supposer que l'acide borique peut subir des fractionnements isotopiques importants lors de son association avec la matière organique.

Nous avons choisi de présenter ce chapitre sous la forme d'un article rédigé en français.

II-A Résumé de l'article

II-A-1 Caractérisation des complexes formés par RMN de ^{11}B

Afin de caractériser les complexes formés par le bore avec les ligands organiques, nous avons préparé à différents pH des solutions contenant 0,01 mol/L d'acide borique en présence de différents composés organiques à des teneurs comprises entre 0,01 à 0,5 mol/L. Les solutions ainsi préparées ont été ensuite analysées par RMN de ^{11}B . La RMN nous a permis d'identifier les différents complexes formés par le bore, qui se manifestent tous par un pic dont la position est caractéristique d'une géométrie tétraédrique. Excepté pour l'acide citrique, avec lequel le bore ne forme que des complexes à un seul ligand, la RMN nous a permis de démontrer la formation de complexes à un ou à deux ligands. Dans le cas de l'acide tartrique et l'acide citrique qui comportent tous deux des fonctions carboxyliques et alcooliques, l'analyse des spectres RMN montre qu'à pH très acide (~2-3) les fonctions carboxyliques sont fortement impliquées dans la complexation de l'acide borique, alors qu'au-delà de pH=5, la dissociation de la liaison O-H des fonctions alcooliques devient possible permettant ainsi au bore de s'associer préférentiellement aux fonctions alcooliques. Nous avons également réalisé une synthèse des déplacements chimiques observés lors de la complexation du bore par différents ligands organiques, qui montre que la RMN de ^{11}B est un outil puissant pour identifier la structure des différents complexes formés lors de la fixation du bore par la matière organique.

II-A-2 Calcul des constantes de complexation du bore avec les ligands organiques et spéciation du bore en fonction du pH en présence de ces ligands.

Nous avons conduit une série de titrages potentiométriques afin de déterminer les constantes de formation des complexes identifiés par spectroscopie RMN de ^{11}B . A cette fin, nous avons introduit dans une cellule thermostatée à 25°C une solution contenant soit de l'acide borique, soit un ligand organique, puis nous avons effectué un titrage potentiométrique de cette solution avec une solution d'acide borique ou du ligand organique étudié. Ces deux solutions sont préparées de façon à parfaitement connaître les concentrations de tous les éléments introduits, et le pH a été mesuré à chaque pas de titration. Afin d'effectuer le calcul des constantes de complexation, nous avons ensuite utilisé le logiciel Balance [1] qui permet

de déterminer le pH final d'une solution à partir de la connaissance des concentrations de ses différents constituants et des réactions et de leurs constantes d'équilibres dans lesquelles ils sont impliqués. Les constantes d'équilibre recherchées sont ajustées itérativement jusqu'à retrouver par le calcul le pH mesuré. La valeur vraie de la constante est obtenue lorsque la valeur calculée ne change pas d'un point à l'autre de la titration. Pour les constantes déjà répertoriées dans la littérature, nous avons trouvé un bon accord entre nos mesures et les données disponibles. Nous avons ainsi pu déterminer les constantes de complexation du bore avec l'acide salicylique, le catéchol et l'acide citrique. La complexation du bore par l'acide tartrique ayant déjà été bien étudiée antérieurement [2-4], nous avons choisi d'utiliser les constantes de la littérature plutôt que de les recalculer nous même.

En introduisant les constantes de complexation obtenues dans le logiciel FITEQL 3.2, nous avons ensuite pu tracer les diagrammes de spéciation du bore (10^{-3}M) en présence de chacun des ligands organiques (0,1M). La comparaison de ces différents diagrammes montre que seuls les ligands organiques ayant au moins une fonction carboxylique peuvent complexer l'acide borique à faible pH, alors qu'à pH neutre et basique, le taux de complexation le plus élevé est observé pour le catéchol. Par ailleurs l'analyse des spectres RMN a montré qu'en présence de composés mixtes carboxyliques- alcooliques (acides tartrique et citrique), le bore s'associe aux fonctions alcooliques dès les pH neutres. Ceci montre la forte affinité du bore pour les fonctions alcooliques et phénoliques comparé aux fonctions carboxyliques dès que le pH est assez élevé pour permettre la rupture des liaisons O-H.

Les constantes de complexation déterminées dans cette étude permettent une première évaluation quantitative du rôle potentiel de la matière organique naturelle sur le cycle du bore. Si dans les rivières les quantités d'acides humiques et fulviques sont trop faibles pour exercer un contrôle significatif (moins de 2% de bore complexé), par contre, dans les eaux interstitielles des sols, les acides humiques pourraient y complexer la plus grande partie du bore (jusqu'à plus de 80%).

Cette étude montre que les fonctions chimiques présentes dans la matière organique naturelle peuvent fixer significativement le bore sous forme de complexes bidentates tétraédriques. A $\text{pH} < 9$, le changement de coordination entre l'acide borique en solution et les complexes tétraédriques formés avec la matière organique devrait induire des fractionnements isotopiques significatifs du bore. La matière organique naturelle pourrait alors exercer un contrôle sur la composition isotopique du bore dans les eaux de surface. Une étude

expérimentale de la complexation du bore par les acides humiques et fulviques est nécessaire pour vérifier cette hypothèse.

II-B Article : Etude par potentiométrie et RMN de ^{11}B de la complexation de l'acide borique avec des molécules organiques

Emmanuel Lemarchand, Gleb S. Pokrovski, Jacques Schott, Jérôme Gaillardet.

RESUME

Ce travail porte sur l'étude comparée de la complexation de l'acide borique avec quatre molécules organiques différentes (le catéchol, l'acide salicylique, l'acide tartrique et l'acide citrique) représentant les principales fonctions présentes dans la matière organique naturelle. Les complexes formés ont été caractérisés par RMN de ^{11}B , et les constantes de complexation ont été calculées par ajustement des données obtenues lors de titrations potentiométriques. Il résulte de cette étude que le bore forme des complexes tétraédriques chélatés avec les composés organiques étudiés. A très faible pH, le bore est fortement associé aux fonctions carboxyliques, alors qu'à pH neutre et basique, ce sont les fonctions alcooliques ou phénoliques qui le complexent. Il apparaît aussi que seuls les diols et diphénoles permettent de former des complexes du bore à deux ligands. Ce sont également les diphénoles qui forment avec le bore les complexes les plus stables. La matière organique naturelle (acides humiques et fulviques) contenant essentiellement des fonctions carboxyliques et phénoliques, on peut légitimement supposer que ces conclusions s'appliquent aussi au milieu naturel et que le bore y est fixé par la matière organique sous forme de complexes tétraédriques. A pH acide et neutre, la complexation du bore par la matière organique s'accompagne d'un accroissement de sa coordination de 3 (acide borique) à 4 (complexes tétraédriques). Ce changement de coordination devrait induire des fractionnements isotopiques notables entre bore libre et bore complexé.

1. INTRODUCTION

De nombreuses études ont été menées depuis plusieurs décennies sur la complexation du bore par des composés organiques [2-11]. Ces études montrent que le bore forme le plus souvent des complexes tétraédriques, à un ou deux ligands. La caractérisation de ces complexes est primordiale pour comprendre le comportement chimique et isotopique du bore dans les milieux naturels. Le bore est connu pour être un micronutriment essentiel à la croissance des plantes, bien qu'il soit toxique à concentration élevée. Il participe à la stabilisation des membranes cellulaires par la formation de complexes en conformation cis-diol [12]. Son assimilation par les plantes dépend de sa biodisponibilité dans les sols, c'est-à-dire de sa répartition entre phases dissoute et solide et de sa spéciation en solution. De même, les flux continentaux de bore vers l'océan peuvent être fortement affectés par les échanges solide-solution dans les sols. Il a déjà été montré que le bore peut s'adsorber sur les phases minérales comme les argiles ou les oxydes métalliques [13-23]. En revanche, peu d'études ont été menées sur la complexation du bore par la matière organique contenue dans les sols et les fleuves [19, 24].

Le bore possède deux isotopes stables, ^{10}B et ^{11}B , qui sont fractionnés en solution lors de l'hydrolyse de l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ trigonal en ion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$ tétraédrique (le pKa du couple $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ est égal à 9.236 à 25°C [25]). L'ion borate est en effet enrichi en ^{10}B par rapport à l'acide borique ($\alpha_{\text{IV-III}} = \frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{B}(\text{OH})_4^-}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{B}(\text{OH})_3}} = 0.981$ [26]). Lorsqu'il est adsorbé à la surface d'un solide, le bore forme généralement des complexes tétraédriques qui, comme en solution, sont enrichis en ^{10}B . Par exemple, l'adsorption du bore sous forme tétraédrique à la surface des argiles induit un enrichissement en ^{10}B fortement dépendant du pH de la surface par rapport à la solution [27]. Si le bore forme effectivement des complexes tétraédriques lors de sa complexation par la matière organique naturelle, on peut légitimement envisager que les complexes formés sont enrichis en ^{10}B et que le fractionnement isotopique dépend du pH. La matière organique dans les sols et les eaux de surface est principalement présente sous forme d'acides humiques et fulviques. Ces composés sont constitués de cycles aromatiques et de chaînes aliphatiques qui portent des fonctions carboxyliques, alcooliques et phénoliques. La compréhension de la réactivité du bore avec la matière organique naturelle passe donc par la compréhension et la quantification de la complexation du bore par ces différents groupes fonctionnels.

Nous avons donc choisi de réaliser une étude comparée de la complexation du bore par quatre ligands organiques simples représentant la plupart des fonctions présentes sur les

acides humiques et fulviques. Pour cette étude nous avons sélectionné deux composés aromatiques, l'acide salicylique et le catéchol, et deux composés aliphatiques, l'acide citrique et l'acide tartrique (tableau 1). La stabilité des complexes formés a été déterminée à partir de titrations potentiométriques tandis que la structure de ces complexes a été caractérisée par des analyses de RMN de ^{11}B . A partir des résultats obtenus, nous avons tracé les diagrammes de spéciation du bore en fonction du pH, comparant ainsi l'affinité de cet élément pour les différentes fonctions organiques.

2. MÉTHODES

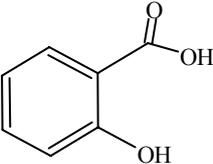
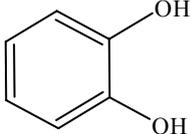
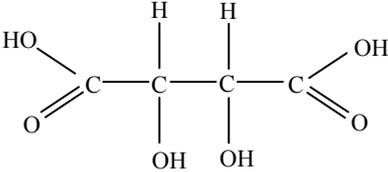
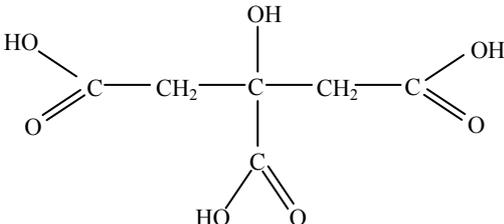
2.1. Produits

Les solutions d'acide borique, de chlorure de sodium, de catéchol, d'acide salicylique, d'acide tartrique et d'acide citrique ont été préparées à partir de réactifs cristallisés (Normapur, Prolabo) dissous aux concentrations désirées dans de l'eau déionisée. Les pH ont été fixés par l'ajout de soude ou d'acide chlorhydrique, la force ionique a été ajustée par ajout de NaCl.

2.2. Etude des complexes par RMN de ^{11}B

Afin de caractériser la structure des complexes, nous avons préparé des solutions contenant 0,01 M de bore et des concentrations en ligand organique variant entre 0,01 et 0,5 M, puis ajusté leurs pH aux valeurs désirées. Avant analyse, nous avons ajouté 10% de D_2O à la solution. Les analyses ont par la suite été effectuées à la fréquence de résonance du bore (96.2959 MHz) en appliquant un découplage des protons sur un spectromètre Bruker am 300. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à la fréquence de résonance de $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ à 0 ppm. De plus, nous avons corrigé les lignes de base et lissé les courbes présentées dans cette étude grâce au logiciel MestRe-C 2.0.2.

Tableau 1 : Structure des molécules organiques utilisées dans cette étude et constantes d'acidité ($-\log K$) de leurs groupes fonctionnels fournies par la base de données Critical [28].

Acide Salicylique (H ₂ Sal)		pK (CO ₂ H) = 2.974 pK (OH) = 13.7
Catéchol (H ₂ Cat)		pK ₁ (OH) = 9.45 pK ₂ (OH) = 13.5
Acide Tartrique (H ₄ Tart)		pK ₁ (CO ₂ H) = 2.036 pK ₂ (CO ₂ H) = 4.366 pK ₁ (OH) ~ 14 pK ₂ (OH) ~ 15.5
Acide Citrique (H ₄ Citr)		pK ₁ (CO ₂ H) = 3.128 pK ₂ (CO ₂ H) = 4.761 pK ₃ (CO ₂ H) = 6.396 pK ₂ (OH) ~ 16

2.3. Détermination des constantes de complexation

2.3.1. Mesures

Pour déterminer les constantes de complexation entre le bore et les différents composés organiques étudiés, nous avons utilisé une méthode potentiométrique décrite par Pokrovski et Schott [29]. Cette méthode consiste à optimiser les constantes de complexation pour retrouver par le calcul les pH mesurés expérimentalement. Pour cela, nous avons introduit une solution contenant l'une des deux espèces impliquée (acide borique ou ligand organique) dans une cellule thermostatée à 25°C puis nous l'avons titré en ajoutant pas à pas une solution titrante contenant l'autre réactif impliqué dans la complexation. Après chaque

ajout de solution titrante, nous avons mesuré le pH de la solution après stabilisation de l'électrode pH (dérive du potentiel inférieure à 1 mV/min). Les valeurs du pH ont été mesurées grâce à une électrode combinée en verre (Schott Blue Line 12-pH) branchée sur un pH-mètre Metrohm 713 dont la résolution est de 0,1 mV. Lors de nos expériences, les concentrations en bore et ligand organique ont varié entre 1 et 100 mmol/L. Le détail des concentrations utilisées à chaque point de titration est donné dans les tableaux 2, 3 et 4.

2.3.2. *Calculs*

Les calculs ont été réalisés grâce au logiciel Balance [30] qui permet de calculer la distribution des espèces dans une solution par minimisation de l'énergie libre de Gibbs du système. Pour toutes les constantes d'équilibre connues, nous avons utilisé les valeurs fournies par la base de données « Critical » [28]. Lorsque seules des valeurs des constantes apparentes (pour des forces ioniques différentes de zéro) étaient disponibles, nous les avons recalculées à force ionique nulle en les corrigeant des coefficients d'activité γ grâce à l'équation de Debye-Hückel [31] :

$$\log \gamma = \frac{-A.Z.\sqrt{I}}{1 + B.r.\sqrt{I}} - \log(1 + 0,018m) \quad (1)$$

dans laquelle I est la force ionique de la solution, m est la concentration totale des composants dissous, Z et r représentent la charge et le rayon de l'espèce considérée, et A et B correspondent aux coefficients de Debye-Hückel. Le code Balance calcule la force ionique de la solution et utilise ensuite cette équation pour calculer les activités et les concentrations de chaque espèce participant aux réactions étudiées.

Pour chaque point de titration, nous avons donc entré dans Balance les concentrations des espèces introduites dans le réacteur, ainsi que les constantes thermodynamiques connues, puis nous avons ajusté les constantes de complexation inconnues jusqu'à reproduire le pH mesuré expérimentalement. Nous considérons que la formation et la stoechiométrie du complexe envisagé sont vérifiées lorsqu'on calcule la même valeur de la constante de formation de ce complexe à chaque point de la titration. Les constantes ainsi calculées nous ont permis par la suite de tracer à l'aide du logiciel FITEQL 3.2 [32] les diagrammes de spéciation du bore en fonction du pH, en présence des composés organiques investigués.

Tableau 2 : Concentrations utilisées, pH mesurés et logarithme de la constante d'équilibre K_{13} calculée lors des expériences de titration bore-catéchol à 25°C, 1 bar.

[B(OH) ₃] (mol/L)	[H ₂ Cat] (mol/L)	[NaCl] (mol/L)	[HCl] (mol/L)	[NaOH] (mol/L)	pH	I (mol/L)	log K_{13}	<log K_{13} >
1,768.10 ⁻⁰³	8,892.10 ⁻⁰³	8,919.10 ⁻⁰²	9,791.10 ⁻⁰⁴	1,051.10 ⁻⁰³	5,983	0,089		
4,829.10 ⁻⁰³	8,739.10 ⁻⁰³	8,937.10 ⁻⁰²	9,623.10 ⁻⁰⁴	1,033.10 ⁻⁰³	5,570	0,089		
7,287.10 ⁻⁰³	8,617.10 ⁻⁰³	8,952.10 ⁻⁰²	9,488.10 ⁻⁰⁴	1,018.10 ⁻⁰³	5,400	0,089		
9,397.10 ⁻⁰³	8,511.10 ⁻⁰³	8,965.10 ⁻⁰²	9,372.10 ⁻⁰⁴	1,006.10 ⁻⁰³	5,299	0,089		
1,338.10 ⁻⁰²	8,313.10 ⁻⁰³	8,993.10 ⁻⁰²	9,153.10 ⁻⁰⁴	9,824.10 ⁻⁰⁴	5,156	0,089		
2,079.10 ⁻⁰²	7,943.10 ⁻⁰³	9,034.10 ⁻⁰²	8,746.10 ⁻⁰⁴	9,387.10 ⁻⁰⁴	4,983	0,090		
2,953.10 ⁻⁰²	7,507.10 ⁻⁰³	9,087.10 ⁻⁰²	8,266.10 ⁻⁰⁴	8,872.10 ⁻⁰⁴	4,851	0,090		
3,762.10 ⁻⁰²	7,104.10 ⁻⁰³	9,136.10 ⁻⁰²	7,822.10 ⁻⁰⁴	8,395.10 ⁻⁰⁴	4,767	0,091		
4,571.10 ⁻⁰³	5,501.10 ⁻⁰³	5,711.10 ⁻⁰²	6,057.10 ⁻⁰⁴	4,059.10 ⁻⁰³	8,306	0,060	26,803	
6,555.10 ⁻⁰³	5,439.10 ⁻⁰³	5,759.10 ⁻⁰²	5,988.10 ⁻⁰⁴	4,013.10 ⁻⁰³	7,891	0,061	26,851	
8,790.10 ⁻⁰³	5,368.10 ⁻⁰³	5,814.10 ⁻⁰²	5,911.10 ⁻⁰⁴	3,962.10 ⁻⁰³	7,652	0,061	26,865	
1,135.10 ⁻⁰²	5,288.10 ⁻⁰³	5,876.10 ⁻⁰²	5,823.10 ⁻⁰⁴	3,902.10 ⁻⁰³	7,476	0,062	26,873	
1,492.10 ⁻⁰²	5,176.10 ⁻⁰³	5,964.10 ⁻⁰²	5,699.10 ⁻⁰⁴	3,820.10 ⁻⁰³	7,312	0,063	26,875	
1,930.10 ⁻⁰²	5,039.10 ⁻⁰³	6,071.10 ⁻⁰²	5,548.10 ⁻⁰⁴	3,719.10 ⁻⁰³	7,166	0,064	26,879	
3,491.10 ⁻⁰²	4,594.10 ⁻⁰³	6,452.10 ⁻⁰²	5,009.10 ⁻⁰⁴	3,357.10 ⁻⁰³	6,854	0,067	26,872	
6,986.10 ⁻⁰³	4,667.10 ⁻⁰³	5,018.10 ⁻⁰²	5,139.10 ⁻⁰⁴	4,674.10 ⁻⁰³	8,396	0,054	26,763	26,83 ± 0,04
1,033.10 ⁻⁰²	4,577.10 ⁻⁰³	5,114.10 ⁻⁰²	5,040.10 ⁻⁰⁴	4,584.10 ⁻⁰³	8,047	0,055	26,793	
1,387.10 ⁻⁰²	4,482.10 ⁻⁰³	5,216.10 ⁻⁰²	4,935.10 ⁻⁰⁴	4,488.10 ⁻⁰³	7,842	0,056	26,800	
1,708.10 ⁻⁰²	4,395.10 ⁻⁰³	5,309.10 ⁻⁰²	4,839.10 ⁻⁰⁴	4,401.10 ⁻⁰³	7,710	0,057	26,806	
1,881.10 ⁻⁰²	4,349.10 ⁻⁰³	5,358.10 ⁻⁰²	4,788.10 ⁻⁰⁴	4,355.10 ⁻⁰³	7,657	0,057	26,798	
2,432.10 ⁻⁰²	4,200.10 ⁻⁰³	5,517.10 ⁻⁰²	4,624.10 ⁻⁰⁴	4,206.10 ⁻⁰³	7,498	0,059	26,816	
3,122.10 ⁻⁰²	4,014.10 ⁻⁰³	5,716.10 ⁻⁰²	4,419.10 ⁻⁰⁴	4,019.10 ⁻⁰³	7,347	0,061	26,829	
3,771.10 ⁻⁰²	3,838.10 ⁻⁰³	5,903.10 ⁻⁰²	4,226.10 ⁻⁰⁴	3,844.10 ⁻⁰³	7,234	0,062	26,824	

Tableau 3 : Concentrations utilisées, pH mesurés et logarithmes des constantes d'équilibre K_{18} et K_{19} calculées lors des expériences de titration bore-acide salicylique à 25°C, 1 bar.

[B(OH) ₃] (mol/L)	[H ₂ Sal] (mol/L)	[NaCl] (mol/L)	[HCl] (mol/L)	[NaOH] (mol/L)	pH	I (mol/L)	log K_{18}	<log K_{18} >	
1,950.10 ⁻⁰²	1,671.10 ⁻⁰³	9,749.10 ⁻⁰²	1,504.10 ⁻⁰⁵	1,031.10 ⁻⁰²	8,991	0,105	24,112		
1,908.10 ⁻⁰²	3,733.10 ⁻⁰³	9,542.10 ⁻⁰²	3,360.10 ⁻⁰⁵	1,219.10 ⁻⁰²	8,997	0,105	24,008		
1,856.10 ⁻⁰²	6,338.10 ⁻⁰³	9,282.10 ⁻⁰²	5,704.10 ⁻⁰⁵	1,457.10 ⁻⁰²	9,004	0,105	23,958		
1,757.10 ⁻⁰²	1,131.10 ⁻⁰²	8,785.10 ⁻⁰²	1,018.10 ⁻⁰⁴	1,909.10 ⁻⁰²	9,019	0,104	23,984	23,993 ± 0,06	
1,630.10 ⁻⁰²	1,765.10 ⁻⁰²	8,149.10 ⁻⁰²	1,589.10 ⁻⁰⁴	2,488.10 ⁻⁰²	9,035	0,104	23,961		
1,494.10 ⁻⁰²	2,442.10 ⁻⁰²	7,473.10 ⁻⁰²	2,198.10 ⁻⁰⁴	3,104.10 ⁻⁰²	9,051	0,103	23,968		
1,328.10 ⁻⁰²	3,276.10 ⁻⁰²	6,638.10 ⁻⁰²	2,948.10 ⁻⁰⁴	3,864.10 ⁻⁰²	9,065	0,103	23,964		
[B(OH) ₃] (mol/L)	[NaHSal] (mol/L)	[NaCl] (mol/L)	[HCl] (mol/L)		pH	I (mol/L)	log K_{19}		<log K_{19} >
1,026.10 ⁻⁰²	9,747.10 ⁻⁰²	5,164.10 ⁻⁰³	8,125.10 ⁻⁰³		4,059	0,102	42,834		42,929 ± 0,05
1,754.10 ⁻⁰²	9,367.10 ⁻⁰²	8,829.10 ⁻⁰³	7,815.10 ⁻⁰³		4,162	0,101	42,893		
2,759.10 ⁻⁰²	8,843.10 ⁻⁰²	1,388.10 ⁻⁰²	7,388.10 ⁻⁰³		4,271	0,101	42,941		
3,697.10 ⁻⁰²	8,354.10 ⁻⁰²	1,861.10 ⁻⁰²	6,989.10 ⁻⁰³		4,313	0,101	42,930		
4,573.10 ⁻⁰²	7,897.10 ⁻⁰²	2,302.10 ⁻⁰²	6,617.10 ⁻⁰³		4,356	0,101	42,955		
5,333.10 ⁻⁰²	7,500.10 ⁻⁰²	2,684.10 ⁻⁰²	6,294.10 ⁻⁰³		4,361	0,101	42,947		
5,965.10 ⁻⁰²	7,170.10 ⁻⁰²	3,002.10 ⁻⁰²	6,025.10 ⁻⁰³		4,366	0,101	42,950		
7,802.10 ⁻⁰²	6,212.10 ⁻⁰²	3,927.10 ⁻⁰²	5,244.10 ⁻⁰³		4,335	0,100	42,937		
9,551.10 ⁻⁰²	5,300.10 ⁻⁰²	4,807.10 ⁻⁰²	4,501.10 ⁻⁰³		4,278	0,100	42,971		

Tableau 4 : Concentrations utilisées, pH mesurés et logarithmes des constantes d'équilibre K_{27} , K_{28} et K_{29} calculées lors des expériences de titration bore-acide citrique à 25°C, 1 bar.

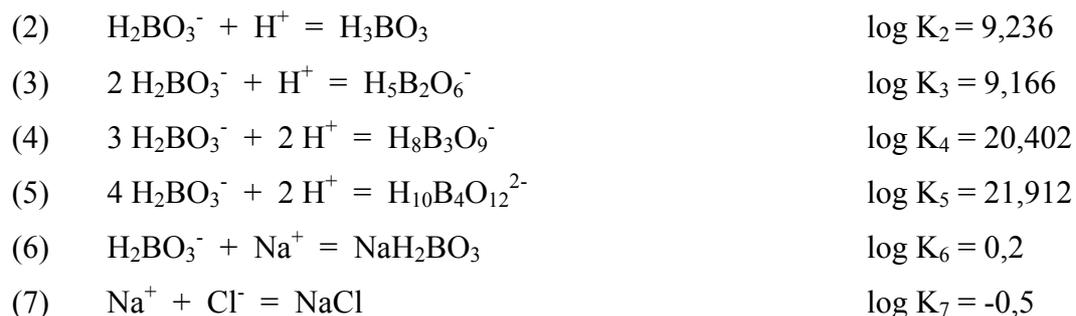
[B(OH) ₃] (mol/L)	[H ₄ Citr] (mol/L)	[NaCl] (mol/L)	[HCl] (mol/L)	[NaOH] (mol/L)	pH	I (mol/L)	log K ₃₁	<log K ₃₁ >
4,670.10 ⁻⁰²	1,731.10 ⁻⁰³	5,345.10 ⁻⁰¹	0	4,290.10 ⁻⁰²	9,600	0,53	11,148	
4,596.10 ⁻⁰²	3,302.10 ⁻⁰³	5,259.10 ⁻⁰¹	0	4,701.10 ⁻⁰²	9,622	0,53	11,235	
4,393.10 ⁻⁰²	7,577.10 ⁻⁰³	5,027.10 ⁻⁰¹	0	5,821.10 ⁻⁰²	9,677	0,53	11,256	
4,171.10 ⁻⁰²	1,224.10 ⁻⁰²	4,773.10 ⁻⁰¹	0	7,041.10 ⁻⁰²	9,719	0,53	11,190	
3,977.10 ⁻⁰²	1,632.10 ⁻⁰²	4,552.10 ⁻⁰¹	0	8,109.10 ⁻⁰²	9,753	0,53	11,156	
3,787.10 ⁻⁰²	2,032.10 ⁻⁰²	4,334.10 ⁻⁰¹	0	9,157.10 ⁻⁰²	9,785	0,52	11,132	
3,615.10 ⁻⁰²	2,395.10 ⁻⁰²	4,136.10 ⁻⁰¹	0	1,011.10 ⁻⁰¹	9,813	0,52	11,116	
3,477.10 ⁻⁰²	2,684.10 ⁻⁰²	3,979.10 ⁻⁰¹	0	1,087.10 ⁻⁰¹	9,835	0,52	11,107	
3,301.10 ⁻⁰²	3,054.10 ⁻⁰²	3,778.10 ⁻⁰¹	0	1,184.10 ⁻⁰¹	9,864	0,52	11,099	
2,883.10 ⁻⁰²	3,934.10 ⁻⁰²	3,299.10 ⁻⁰¹	0	1,414.10 ⁻⁰¹	9,924	0,51	11,075	10,883 ± 0,38
2,495.10 ⁻⁰²	4,751.10 ⁻⁰²	2,855.10 ⁻⁰¹	0	1,628.10 ⁻⁰¹	9,975	0,51	11,058	
2,330.10 ⁻⁰²	5,097.10 ⁻⁰²	2,667.10 ⁻⁰¹	0	1,718.10 ⁻⁰¹	9,993	0,50	11,046	
4,629.10 ⁻⁰²	3,546.10 ⁻⁰³	1,760.10 ⁻⁰³	4,576.10 ⁻⁰²	9,224.10 ⁻⁰²	9,683	0,10	10,386	
4,487.10 ⁻⁰²	7,567.10 ⁻⁰³	3,757.10 ⁻⁰³	4,436.10 ⁻⁰²	9,924.10 ⁻⁰²	9,556	0,12	10,481	
4,340.10 ⁻⁰²	1,175.10 ⁻⁰²	5,831.10 ⁻⁰³	4,290.10 ⁻⁰²	1,065.10 ⁻⁰¹	9,430	0,13	10,500	
4,170.10 ⁻⁰²	1,654.10 ⁻⁰²	8,211.10 ⁻⁰³	4,123.10 ⁻⁰²	1,149.10 ⁻⁰¹	9,281	0,16	10,463	
3,987.10 ⁻⁰²	2,174.10 ⁻⁰²	1,079.10 ⁻⁰²	3,942.10 ⁻⁰²	1,239.10 ⁻⁰¹	9,101	0,18	10,348	
3,832.10 ⁻⁰²	2,613.10 ⁻⁰²	1,297.10 ⁻⁰²	3,789.10 ⁻⁰²	1,316.10 ⁻⁰¹	8,917	0,20	10,100	
3,691.10 ⁻⁰²	3,015.10 ⁻⁰²	1,496.10 ⁻⁰²	3,649.10 ⁻⁰²	1,385.10 ⁻⁰¹	8,689	0,10	10,386	
[B(OH) ₃] (mol/L)	[H ₄ Citr] (mol/L)	[NaCl] (mol/L)	[HCl] (mol/L)	[NaOH] (mol/L)	pH	I (mol/L)	log K ₃₂	<log K ₃₂ >
4,530.10 ⁻⁰³	4,002.10 ⁻⁰²	2,516.10 ⁻⁰³	8,806.10 ⁻⁰²	1,736.10 ⁻⁰¹	5,077	0,22	16,951	
8,620.10 ⁻⁰³	3,909.10 ⁻⁰²	4,789.10 ⁻⁰³	8,601.10 ⁻⁰²	1,695.10 ⁻⁰¹	5,075	0,22	17,020	
1,296.10 ⁻⁰²	3,809.10 ⁻⁰²	7,203.10 ⁻⁰³	8,383.10 ⁻⁰²	1,652.10 ⁻⁰¹	5,070	0,21	16,959	
1,821.10 ⁻⁰²	3,690.10 ⁻⁰²	1,012.10 ⁻⁰²	8,120.10 ⁻⁰²	1,600.10 ⁻⁰¹	5,065	0,21	16,922	16,794 ± 0,24
2,262.10 ⁻⁰²	3,589.10 ⁻⁰²	1,257.10 ⁻⁰²	7,898.10 ⁻⁰²	1,557.10 ⁻⁰¹	5,058	0,21	16,822	
2,744.10 ⁻⁰²	3,479.10 ⁻⁰²	1,524.10 ⁻⁰²	7,657.10 ⁻⁰²	1,509.10 ⁻⁰¹	5,051	0,21	16,716	
3,156.10 ⁻⁰²	3,385.10 ⁻⁰²	1,753.10 ⁻⁰²	7,450.10 ⁻⁰²	1,468.10 ⁻⁰¹	5,048	0,20	16,688	
4,027.10 ⁻⁰²	3,187.10 ⁻⁰²	2,237.10 ⁻⁰²	7,013.10 ⁻⁰²	1,382.10 ⁻⁰¹	5,034	0,20	16,271	
[B(OH) ₃] (mol/L)	[H ₄ Citr] (mol/L)	[NaCl] (mol/L)	[HCl] (mol/L)	[NaOH] (mol/L)	pH	I (mol/L)	log K ₃₃	<log K ₃₃ >
1,199.10 ⁻⁰²	4,219.10 ⁻⁰²	6,662.10 ⁻⁰³	9,115.10 ⁻⁰²	9,185.10 ⁻⁰²	2,231	0,10	22,133	
1,741.10 ⁻⁰²	4,083.10 ⁻⁰²	9,672.10 ⁻⁰³	8,821.10 ⁻⁰²	8,889.10 ⁻⁰²	2,211	0,10	22,119	
2,245.10 ⁻⁰²	3,956.10 ⁻⁰²	1,247.10 ⁻⁰²	8,547.10 ⁻⁰²	8,614.10 ⁻⁰²	2,200	0,10	22,086	
3,140.10 ⁻⁰²	3,731.10 ⁻⁰²	1,745.10 ⁻⁰²	8,062.10 ⁻⁰²	8,124.10 ⁻⁰²	2,190	0,11	22,028	22,056 ± 0,06
3,032.10 ⁻⁰²	3,603.10 ⁻⁰²	2,029.10 ⁻⁰²	7,784.10 ⁻⁰²	7,844.10 ⁻⁰²	2,200	0,11	22,035	
3,476.10 ⁻⁰²	3,496.10 ⁻⁰²	2,265.10 ⁻⁰²	7,553.10 ⁻⁰²	7,612.10 ⁻⁰²	2,197	0,11	22,014	
4,211.10 ⁻⁰²	3,319.10 ⁻⁰²	2,657.10 ⁻⁰²	7,170.10 ⁻⁰²	7,226.10 ⁻⁰²	2,195	0,11	21,980	

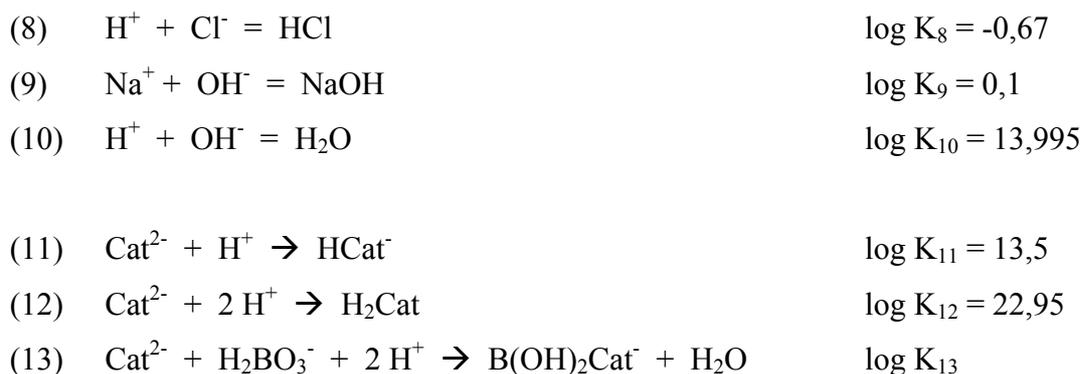
3. RESULTATS

3.1. Complexation du bore avec le catéchol

Selon les données de Critical [28], le bore peut fixer 1 ou 2 ligands catéchol. Les deux fonctions phénols du catéchol sont impliquées dans la complexation du bore formant ainsi des complexes de type chélates. Selon Pizer et Babcock [9], le bore passe en coordinance 4 lors de sa complexation avec le catéchol. La formation de ces deux complexes peut être aisément observée sur la figure 1, où sont reportés les spectres de RMN ^{11}B de solutions à pH=8 et T=25°C contenant des concentrations en bore de 0,01 mol/L et des concentration en catéchol de 0,01 mol/L (Fig. 1c) et 0,1 mol/L (Fig. 1d). Nous avons également reporté sur cette figure les spectres de solutions contenant seulement du bore (0,01 mol/L) à pH=4,9 (Fig. 1b) et pH=11,4 (Fig. 1a). Le pic de l'acide borique, dans lequel B est en coordinance 3, est observé à 18,7 ppm, tandis que le pic de l'ion borate (B en coordinance 4) est observé à 1,15 ppm. La complexation du bore par le catéchol revient à remplacer les protons de deux hydroxydes de l'ion borate par un cycle aromatique. Alors que ces deux protons repoussaient les électrons et augmentaient ainsi la densité électronique autour du bore, la présence d'un cycle aromatique entraîne une délocalisation des électrons qui diminue la densité électronique autour du bore. Il s'ensuit un décalage du pic correspondant au complexe $\text{B}(\text{OH})_2\text{Cat}^-$ vers un déplacement chimique croissant par rapport à l'ion borate. Ce pic est observé à 7,1 ppm sur la figure 1. Lorsque la concentration de catéchol passe de 0,01 à 0,1 mol/L, le pic de l'acide borique disparaît, et on voit apparaître un pic à 12,55 ppm correspondant au complexe à deux ligands BCat_2^- .

Afin de déterminer la constante de complexation du complexe à un ligand catéchol, nous avons optimisé les données acquises à pH=7-8 pour $[\text{H}_2\text{Cat}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. En effet, le spectre (c) de la figure 1 montre que pour ce pH et cet ordre de grandeur de concentration en catéchol, le complexe $\text{B}(\text{OH})_2\text{Cat}^-$ est le seul à se former. Afin de déterminer sa constante de stabilité nous avons considéré les réactions suivantes à 25°C :





Les valeurs de la constante K_{13} obtenues à chaque point de titration sont reportées dans le tableau 2. La valeur moyenne obtenue est égale à $\log K_{13} = 26,83 \pm 0,04$, en bon accord avec la valeur donnée par Martell et Smith [28], $\log K_{13} = 26,78$.

Afin de pouvoir mesurer la constante de formation du complexe à deux ligands, nous avons réalisé entre pH 4,7 et 6 la titration par le bore d'une solution de catéchol à $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L, puis nous avons essayé de calculer à partir de cette titration la constante de la réaction:



La quantité de complexe à deux ligands formée à cette concentration de catéchol est trop faible pour influencer significativement le pH, ce qui ne nous a pas permis de déterminer la constante de stabilité du complexe $BCat_2^-$. Nous avons essayé d'augmenter la concentration de catéchol en solution, mais la faible solubilité de ce composé, en particulier à bas pH, ne nous a pas permis de réaliser des mesures correctes. L'analyse du spectre RMN réalisé à pH=8 avec une concentration totale de catéchol de 0,1 mol/L peut, par contre, nous permettre d'estimer cette constante. Le rapport des constantes des réactions 13 et 14 est égal à :

$$\frac{K_{14}}{K_{13}} = \frac{a_{BCat_2^-}}{a_{B(OH)_2Cat^-} \cdot a_{Cat^{2-}} \cdot a_{H^+}^2}, \text{ soit } K_{14} = \frac{a_{BCat_2^-} \cdot K_{13}}{a_{B(OH)_2Cat^-} \cdot a_{Cat^{2-}} \cdot a_{H^+}^2}$$

La mesure des surfaces de pics sur le spectre (d) de la figure 1 nous donne à pH=8, pour $[B]_{total}=0,01$ mol/L et $[H_2Cat]_{total}=0,1$ mol/L, un rapport $[BCat_2^-]/[B(OH)_2Cat^-]=0,21$. La charge électrique des deux complexes étant la même, nous pouvons assimiler le rapport des activités au rapport des concentrations. La quasi-totalité du bore dissous étant complexé avec le catéchol, la quantité totale de catéchol libre peut être estimée à l'aide des lois de conservation de la masse du catéchol et du bore et des équations (13) et (14). On trouve à pH=8 $[catéchol \text{ libre}]=0,09$ mol/L et $a_{Cat^{2-}} = 7,56 \cdot 10^{-9}$. On en déduit :

$$K_{14} = \frac{0,21 * 10^{26,83}}{7,56 * 10^{-9} * 10^{-16}} = 1,674.10^{50}, \text{ soit } \log K_{14}=50,22, \text{ en bon accord avec la}$$

valeur reportée à 25°C par Martell et Smith [28], $\log K_{14} = 50,16$.

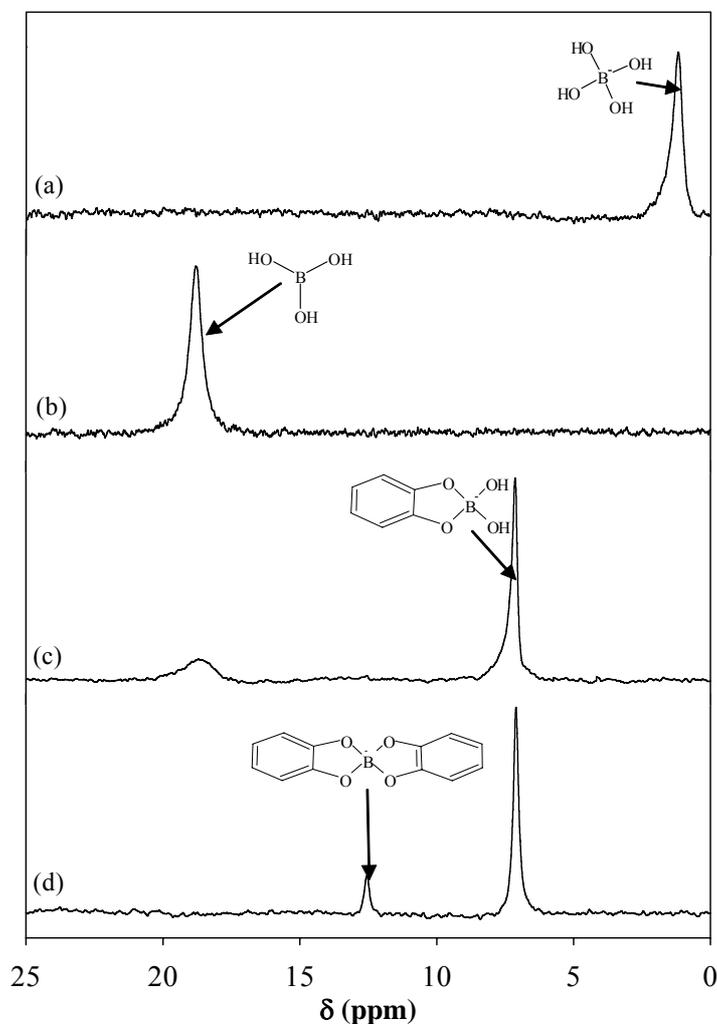


Figure 1: Spectres de RMN ^{11}B du bore libre (0,01 mol/L) en solution (a: pH=11,4, b: pH=4,9), puis du bore complexé (0,01 mol/L) par le catéchol à pH=8 (c: $[\text{H}_2\text{Cat}]=0,01$ mol/L, d: $[\text{H}_2\text{Cat}]=0,1$ mol/L).

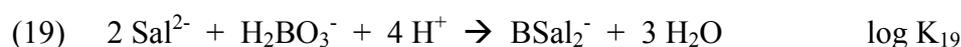
3.2 Complexation de l'acide borique avec l'acide salicylique.

La base de donnée Critical ne mentionne qu'un seul complexe à un ligand entre le bore et l'acide salicylique, $\text{B}(\text{OH})_2\text{Sal}^-$. Cependant, Queen et al. [8] proposent également un

complexe à deux ligands salicyliques, BSal_2^- . Les spectres RMN présentés sur la figure 2 confirment la présence de ces deux complexes. Sur la figure 2-A, nous pouvons voir les spectres obtenus à pH 4,5 pour des concentrations en acide salicylique égales à (a) 0,02, (b) 0,05 et (c) 0,15 mol/L. Sur le spectre (a), nous observons outre le pic correspondant à l'acide borique (18,7 ppm), un pic à 2,32 ppm correspondant au complexe à un seul ligand salicylique. Lorsque la concentration d'acide salicylique augmente, nous voyons apparaître un deuxième pic à 2,77 ppm correspondant au complexe à deux ligands. Sur la figure 2-B, nous avons reporté les spectres obtenus avec 0,01 mol/L d'acide borique et 0,1 mol/L d'acide salicylique pour des pH égaux à (a) 3,8, (b) 6,3 et (c) 9,8. Nous pouvons voir sur ces spectres que le complexe à deux ligands est majoritaire à pH 3,8 mais qu'il disparaît totalement à pH 6,3 et 9,8. Alors que le complexe à un seul ligand se forme sur une large gamme de pH, le complexe à deux ligands n'est donc présent qu'à pH acide.

Comme dans le cas du catéchol, les pics des complexes tétraédriques du bore correspondent à des déplacements chimiques plus importants que celui de l'ion borate. Cependant, le déplacement chimique est moins important que dans le cas du catéchol, ce qui est dû à une délocalisation électronique plus faible induite par l'acide salicylique. Le bore est en effet éloigné du cycle aromatique par le carbone de la fonction carboxylique de l'acide salicylique.

Afin de calculer les constantes de formation de ces deux complexes, nous avons considéré les réactions suivantes en plus des réactions (2) à (10):



La constante de formation K_{18} du complexe à un seul ligand a été déterminée à partir des titrations effectuées à pH=9 puisque, à ce pH, seul ce complexe se forme. Les valeurs du logarithme de K_{18} calculées en chaque point de titration sont présentées dans le tableau 3. La valeur moyenne obtenue, $\log K_{18} = 23,99 \pm 0,06$ est en bon accord avec la valeur reportée par Martel et Smith [28] à 25°C (24,30). Les valeurs de la constante de formation K_{19} du complexe à deux ligands salicyliques, déterminée en utilisant la valeur trouvée pour K_{18} et en optimisant la titration réalisée à pH=4, sont présentées dans le tableau 3. Nous avons trouvé $\log K_{19} = 42,93 \pm 0,05$ 25 °C.

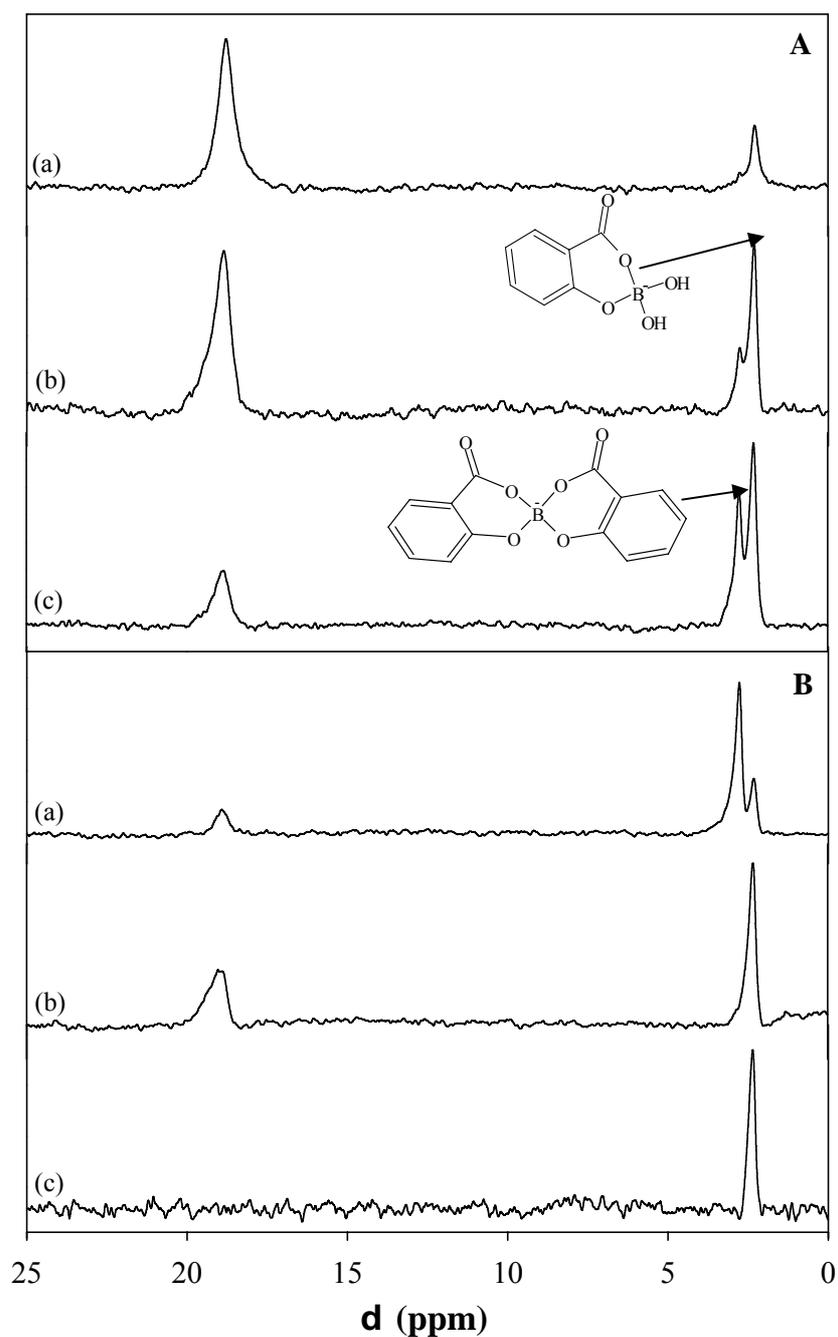


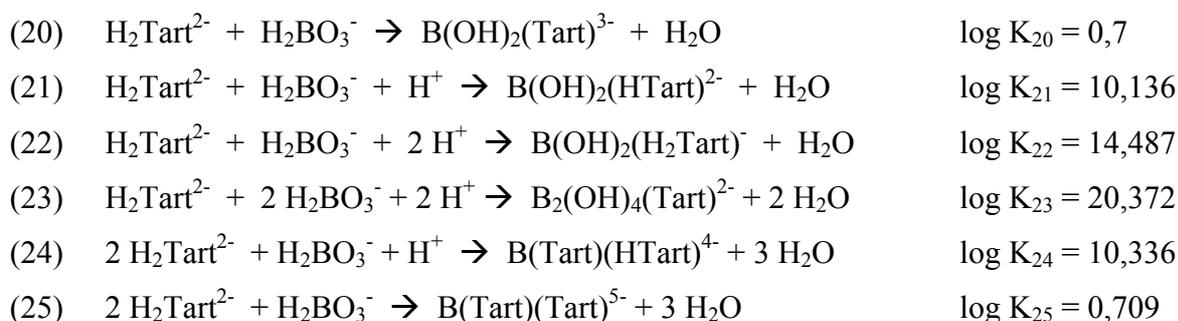
Figure 2 : Spectres RMN de ^{11}B du bore complexé par l'acide salicylique.

A - pH=4,5, $[\text{B}]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{tot}} = 0,02 \text{ mol/L}$ (a), 0,05 mol/L (b), 0,15 mol/L (c).

B - $[\text{B}]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{tot}} = 0,1 \text{ mol/L}$, pH = 3,8 (a), 6,3 (b), 9,8 (c).

3.3 Complexation de l'acide borique avec l'acide tartrique

La complexation du bore par l'acide tartrique est bien documentée dans la base de donnée Critical [28] et dans plusieurs articles [2-4]. L'acide borique peut former selon les réactions suivantes des complexes à un ou deux ligands tartrate présentant différents degrés de protonation :



Tous ces complexes sont des chélates constitués d'anneaux à 5 branches. A pH acide, le bore est complexé par une fonction alcoolique de l'acide tartrique et la fonction carboxylique en α tandis que, lorsque le pH augmente, ce sont ses deux fonctions alcooliques qui sont impliquées dans la complexation. Cette évolution est bien visible sur les spectres RMN de ^{11}B présentés sur la figure 3. Sur le spectre (a), réalisé à pH=1,96, nous pouvons voir, outre le pic de l'acide borique à 18,7 ppm, un pic à 9,3 ppm correspondant au complexe formé sur une fonction alcool et une fonction carboxylique. Ce pic n'est plus présent sur le spectre (b) réalisé à pH=5,45 mais on peut y voir un pic situé à 5,85 ppm, correspondant au complexe formé sur les deux fonctions alcooliques. Lorsque le pH augmente, ce pic passe lentement de 5,85 à 6,15 ppm, par suite de la déprotonation des fonctions carboxyliques. Le spectre (f) a été obtenu sur une solution à pH 11,56 contenant 0,5 mol/L d'acide tartrique. Nous pouvons voir qu'à cette concentration, il apparaît un pic supplémentaire à 11,2 ppm correspondant à un complexe à deux ligands tartriques qui se forme sur les fonctions alcooliques de l'acide.

3.4 Complexation de l'acide borique par l'acide citrique.

Contrairement à l'acide tartrique, il n'existe à notre connaissance qu'une seule étude de la complexation de l'acide borique par l'acide citrique [11] qui suggère que le bore est complexé par la fonction alcoolique et une fonction carboxylique de l'acide citrique.

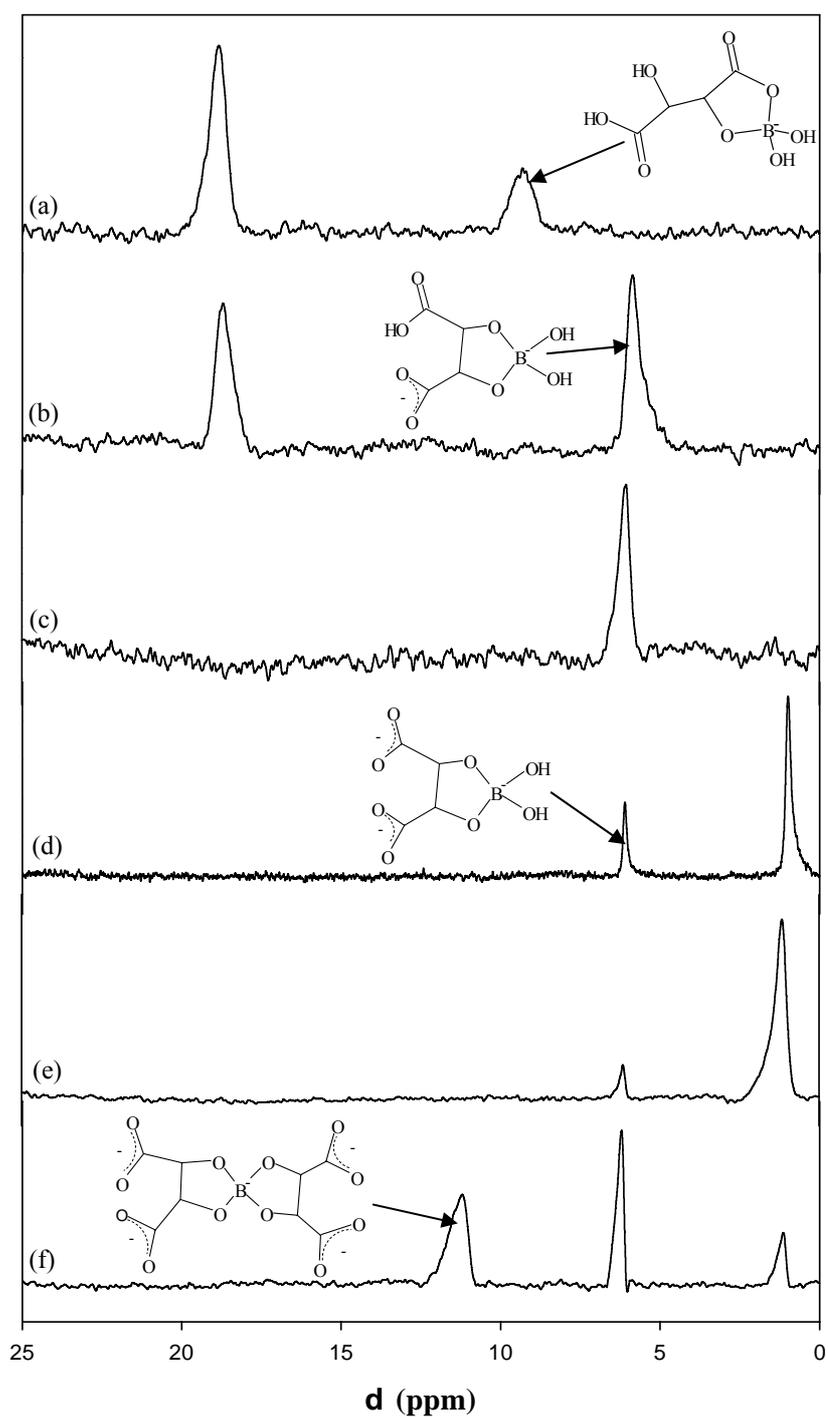
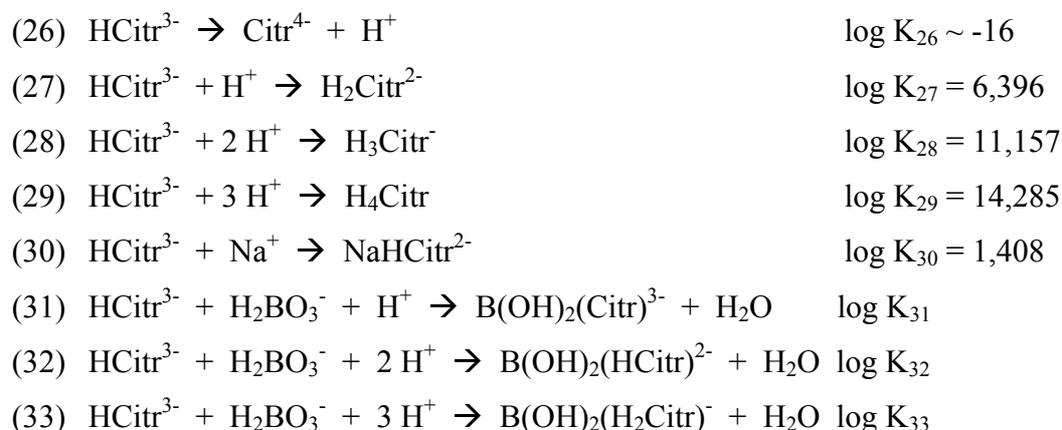


Figure 3 : Spectre RMN de ^{11}B du bore complexé par l'acide tartrique. $[\text{B}]_{\text{total}} = 0,01 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_4\text{Tart}] = 0.1 \text{ mol/L}$ (a, b, c d), $0,05 \text{ mol/L}$ (e), $0,5 \text{ mol/L}$ (f), $\text{pH} = 1,96$ (a) , $5,45$ (b), $9,32$ (c), $13,02$ (d), $11,37$ (e) et $11,56$ (f).

Les spectres RMN de ^{11}B des complexes par l'acide borique en présence d'acide citrique sont présentés sur la figure 4. Comme dans le cas de l'acide tartrique, nous observons deux pics bien distincts, respectivement aux pH très acides et aux pH plus élevés. A pH=1,99 et 3,41 (A-a et B-a), nous observons un pic à 8,5 ppm. Ce pic disparaît à pH=5,13 (spectre A-c) pour laisser la place à un second pic à 4,85 ppm. Lorsque le pH augmente encore, ce pic migre vers des déplacements chimiques plus importants ($\delta=5,6\text{ppm}$ à pH=9,2). En solution fortement alcaline (pH=10,88 ; spectre A-e), aucun complexe n'est présent et seul apparaît le pic correspondant à l'ion borate. Par analogie avec ce qui est observé en présence d'acide tartrique, on peut assigner le pic à 8,5 ppm, qui apparaît en solution très acide, à un complexe formé sur deux groupes carboxyliques de l'acide citrique et celui qui apparaît à 4,85 ppm, pour des $\text{pH} \geq 3,5$, à un complexe où le bore est lié à un groupe carboxylique et un groupe alcoolique. On remarque sur la figure 4B que de pH=1,94 à 9,22, aucun complexe à deux ligands ne se forme, malgré la concentration élevée (0,5 mol/L) en acide citrique.

Nous avons réalisé trois titrations à pH 2, 5 et 9 afin de déterminer les constantes de formations de ces complexes. Les réactions (2) à (10) ainsi que les réactions suivantes ont été considérées :



La titration à pH=2 doit nous permettre de déterminer la constante K_{33} , tandis que la constante K_{31} peut être déterminée à pH=9. En prenant en compte ces deux constantes, nous pouvons alors calculer la constante de complexation K_{32} grâce à la titration réalisée à pH=5.

Les résultats des calculs effectués à chaque point de titration sont présentés dans le tableau 4. Les valeurs moyennes à 25°C des obtenues sont : $\log K_{31}=10,883 \pm 0,38$, $\log K_{32}=16,794 \pm 0,25$ et $\log K_{33}=22,056 \pm 0,06$. Pour comparaison, Bartuzek et al. [11] ont trouvé lors de leurs expériences réalisées à 25°C et $I=0,4 \text{ M KNO}_3$, les valeurs suivantes : $\log K_{31}=10,95 \pm 0,01$, $\log K_{32}=16,25 \pm 0,01$ et $\log K_{33}=19,98 \pm 0,02$.

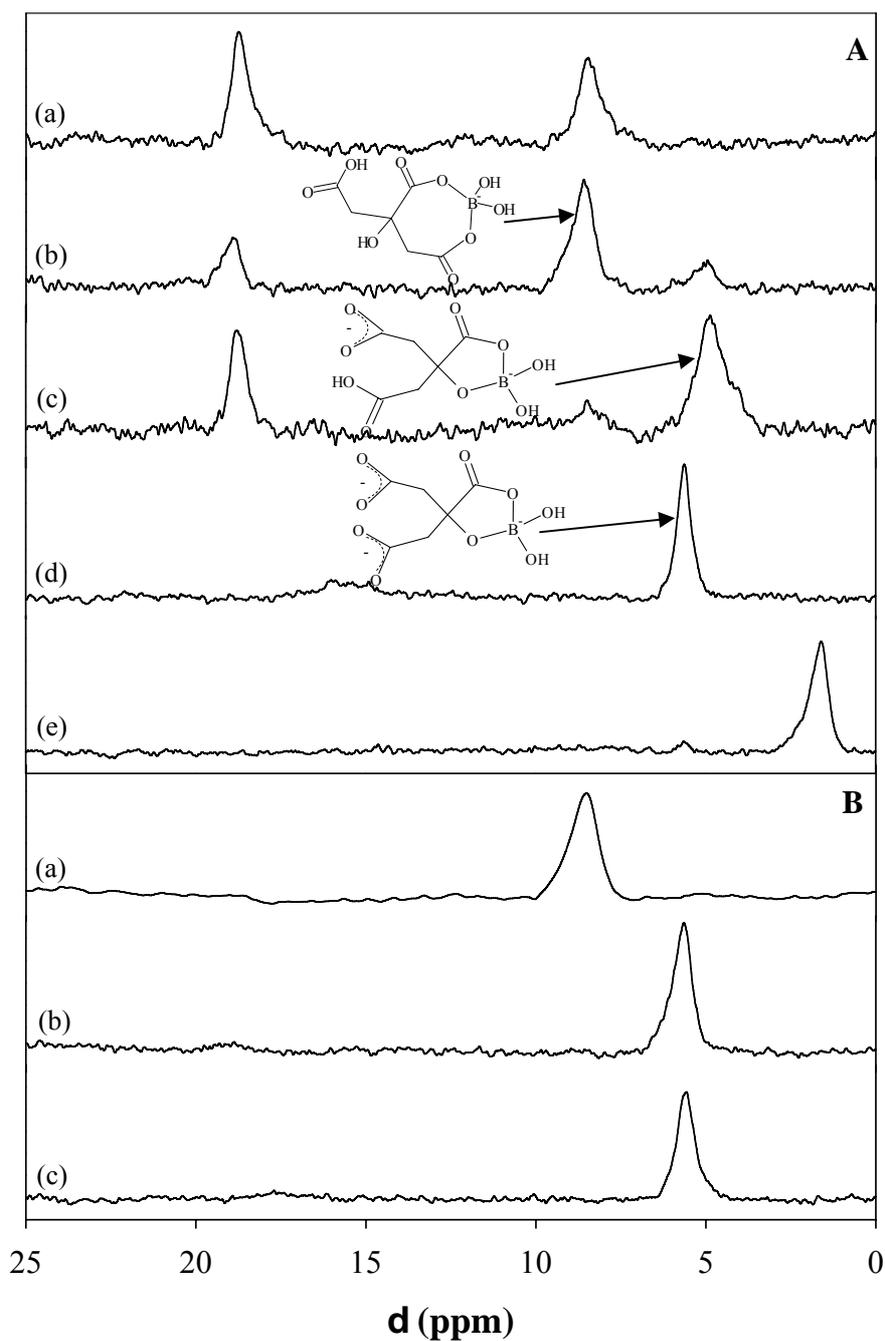


Figure 4 : Spectre RMN de ^{11}B du bore complexé par l'acide citrique.

A - $[\text{B}]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_4\text{Cit}]_{\text{tot}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=1,99$ (a), 3,41 (b), 5,13 (c), 9,2 (d), 10,88 (e).

B - $[\text{B}]_{\text{tot}} = 0,01 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_4\text{Cit}]_{\text{tot}} = 0,5 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=1,94$ (a), 6,58 (b), 9,22 (c).

3. DISCUSSION

A partir des valeurs des constantes de complexation déterminées dans ce travail, nous avons tracé des diagrammes de spéciation du bore en présence des différentes molécules organiques étudiées. Nos résultats sont représentés sur la figure 5 qui donne, pour chaque ligand présent à une teneur de 0,1 mol/L, la distribution des espèces aqueuses du bore en fonction du pH.

Les effets sur la spéciation du bore du catéchol et de l'acide salicylique sont aisément comparables. En effet, la différence entre ces deux molécules réside simplement dans le remplacement d'une fonction phénolique du catéchol par une fonction carboxylique. Nous pouvons voir sur les diagrammes de la figure 5 que l'acide salicylique, de par le faible pKa de la fonction carboxylique, complexe le bore dès les pH très acides (~2) alors que les complexes du bore avec le catéchol ne se forment qu'à partir de pH=5. Par contre, aux pH neutre et basique, la complexation de l'acide borique est nettement plus forte avec le catéchol qu'avec l'acide salicylique.

L'acide tartrique et l'acide citrique sont deux composés aliphatiques assez semblables. L'acide tartrique possède deux fonctions alcooliques et deux fonctions carboxyliques, tandis que l'acide citrique ne possède qu'une seule fonction alcoolique pour trois fonctions carboxyliques l'acide tartrique, cependant, seul l'acide tartrique est capable d'entraîner une complexation importante du bore à pH>10. De plus, le bore ne semble former des complexes à deux ligands qu'avec l'acide tartrique. De tels complexes n'ont pu être décelés entre le bore et l'acide citrique ni par mesures potentiométriques, ni par RMN de ^{11}B . La RMN de ^{11}B a également montré que dès que le pH est assez élevé pour permettre la rupture d'une liaison O-H alcoolique, le bore se lie aux fonctions alcooliques plutôt que carboxyliques. Ces résultats démontrent bien la forte affinité du bore pour les fonctions alcooliques.

Enfin, si il est difficile de comparer la capacité de complexation des composés aliphatiques et aromatiques portant à la fois des fonctions carboxyliques et alcooliques, il semble toutefois que les alpha di- phénols (catéchol) complexent plus fortement le bore que les diols aliphatiques (acide tartrique).

La RMN de ^{11}B étant un outil très puissant pour caractériser la nature des complexes formés par le bore avec les ligands organiques, elle pourrait être utilisée pour essayer d'identifier les complexes formés par cet élément en présence d'acides naturels humiques ou fulviques. Les déplacements chimiques de ^{11}B recueillis dans la littérature et acquis lors de cette étude sont résumés dans le tableau 5 et représentés sur la figure 6.

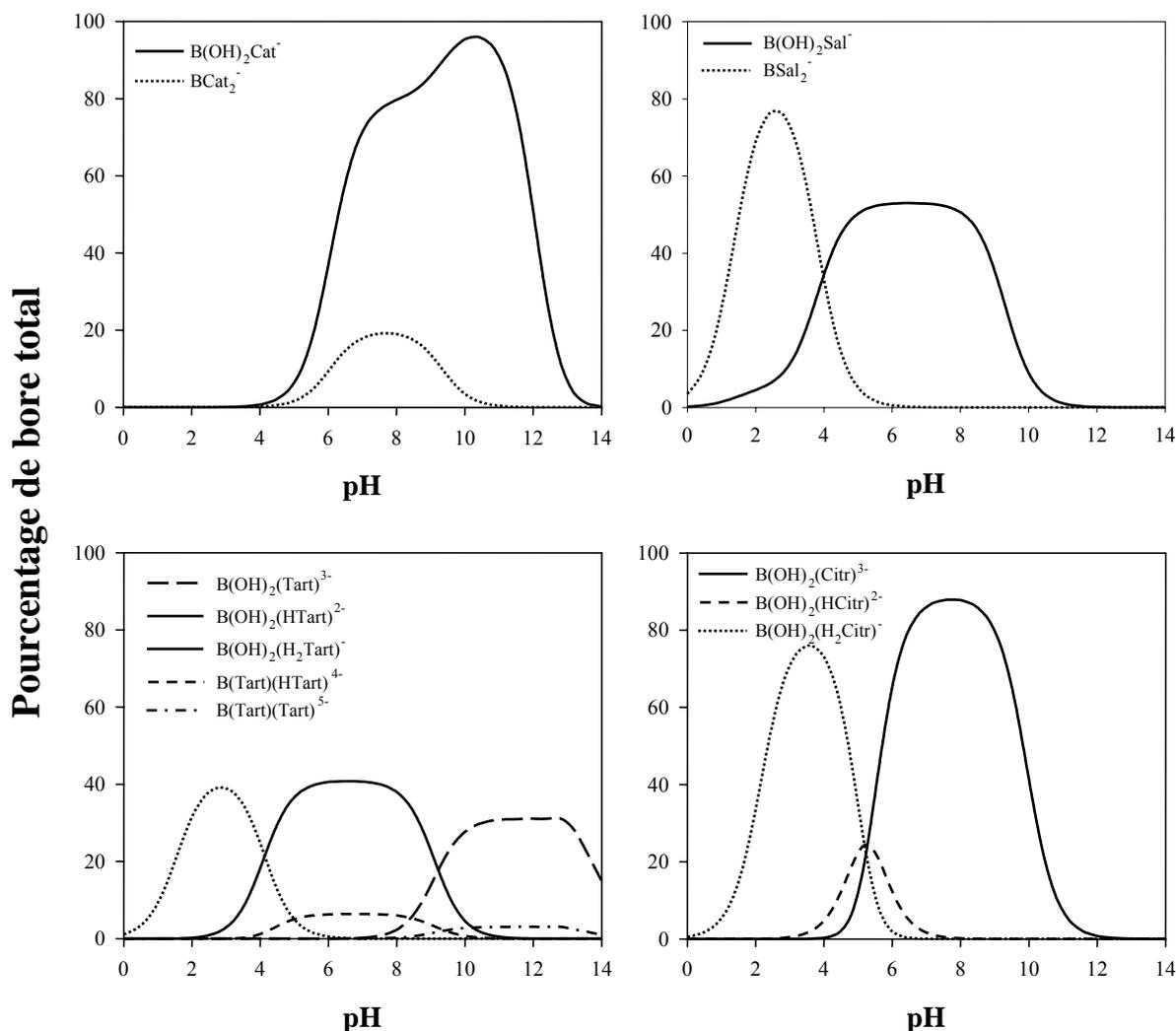


Figure 5 : Spéciation du bore (10^{-3} mol/L) en fonction du pH en présence de 10^{-1} mol/L de composé organique.

Mis à part les complexes formés par les 1,3-diols, la complexation du bore par les fonctions organiques, tant alcooliques que carboxyliques, se traduit par des déplacements chimiques compris entre ceux de l'ion borate (1,15 ppm) et de l'acide borique (18,7 ppm), le déplacement chimique des complexes à deux ligands étant supérieurs aux déplacements chimiques des complexes à un seul ligand. Le recouvrement des domaines de déplacements chimiques des différents types de complexes rend difficile l'identification rigoureuse de la fonction complexante. Cependant, un déplacement chimique inférieur à 1 ppm est caractéristique de la complexation par des 1,3-diols, un déplacement chimique compris entre 2 et 3 ppm correspond à un ligand acide α -hydroxycarboxylique aromatique et, enfin, la formation de complexes à deux ligands se traduit dans la plupart des cas par des déplacements chimiques supérieurs à 8,5 ppm.

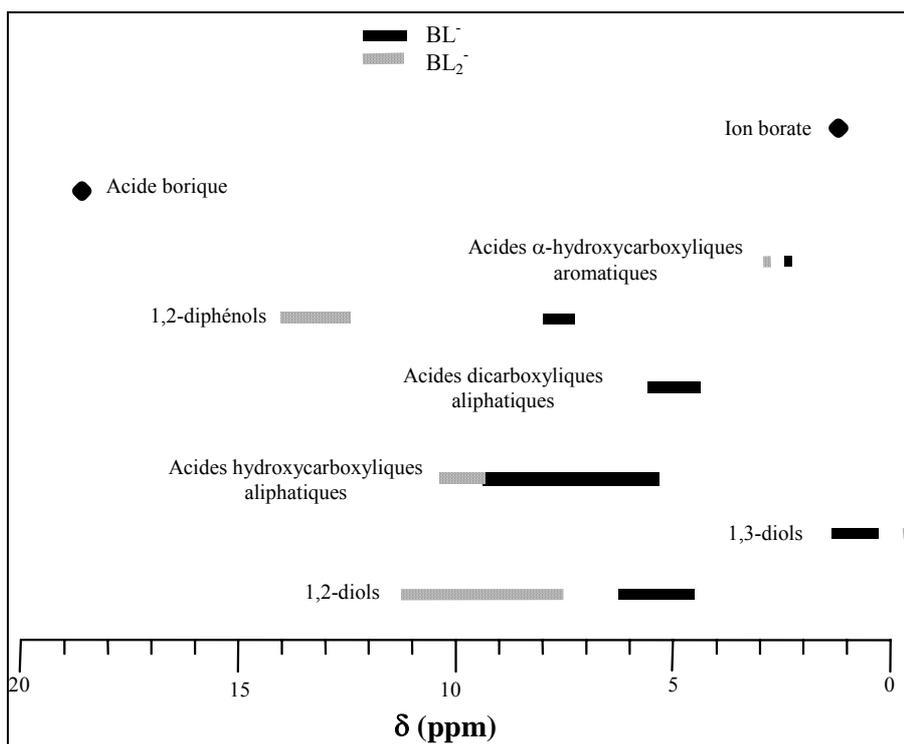


Figure 6 : Déplacements chimiques observés en RMN de ^{11}B pour les complexes du bore avec différents types de ligands organiques.

Les constantes de complexation acquises dans le cadre de cette étude peuvent permettre d'évaluer la quantité de bore susceptible d'être fixée par la matière organique naturelle. Les acides humiques et fulviques contiennent environ 2-2,5 mmol/g de sites phénoliques et 4-4,5 mmol/g de sites carboxyliques [33]. Les teneurs de carbone organique dissous dans les lacs et les rivières sont typiquement de 2 à 10 mg/L dont environ la moitié dans les acides humiques ou fulviques [33]. En considérant que la teneur moyenne de carbone dans les acides humiques et fulviques est d'environ 50%, les rivières et les fleuves contiennent au maximum $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L de sites phénoliques et $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L de sites carboxyliques. En utilisant les constantes de complexation du bore par le catéchol et l'acide citrique, on trouve que seulement 1 % du bore dissous dans les rivières peut être complexé, principalement par les fonctions phénoliques des acides humiques. Dans les sols, la teneur en carbone organique peut atteindre 100 kg/m^3 [40], soit en prenant une porosité égale à 50%, environ 100 g d'acide humique par litre d'eau interstitielles. Les eaux de sols peuvent donc contenir en suspension ou être au contact avec un maximum de 0,25 mol/L de sites phénoliques et 0,45 mol/L de sites carboxyliques. Dans ces conditions, entre 80 et 100 % du bore dissous pourrait être complexé par les acides organiques naturels entre pH=3 et pH=12.

Ce résultat doit être pris avec précaution, car il est probable que seule une faible proportion des sites des acides humiques naturels sont accessibles au bore, en raison de leur stéréochimie et de la compétition des autres éléments pour leur occupation. Il n'en demeure pas moins que la matière organique des sols peut piéger une proportion importante du bore dissous dans les eaux de surface. La fixation sous forme de complexes tétraédriques permet d'envisager des fractionnements isotopiques importants, avec un enrichissement de l'isotope lourd (^{11}B) dans les eaux de sols.

Tableau 5 : Déplacements chimiques observés en RMN de ^{11}B lors de la complexation du bore par différents ligands organiques.

	Fonction complexante	Ligand	$\delta(^{11}\text{B}) \text{BL}^-$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B}) \text{BL}_2^-$ (ppm)	référence	
Composés aliphatiques	1,2-diols	Glycol	4,9	8,7	[34]	
		Acide Glycérique	5,6	10	[34]	
		Pentose et sucres associés	5,6-6,3	9,6-10,8	[35]	
		Saccharides et polyols	4,5-5,7	8,4-10,2	[36, 37]	
		Acide Tartrique	5,85-6,15	10,2-11,2	[2], cette étude	
	1,3-diols	Saccharides et polyols	0,2-0,7	-0,2- -0,3	[36, 37]	
	acide α -hydroxycarboxylique	Acide Glycolique	6,8	10,3	[34]	
		Acide Glycérique	5,9	9,3	[34]	
		Acide Ascorbique	5,2	9,1	[38]	
		Acide Tartrique	9,4		cette étude	
		Acide β -hydroxycarboxylique	Acide Citrique	8,5		cette étude
		acide α -dicarboxylique	Acide Oxalique	4,3		[34]
acide β -dicarboxylique	Acide Citrique	4,85-5,6		cette étude		
Composés aromatiques	α -diphenols	Tiron	~8	13,5-14	[39]	
		Catechol	7,1-7,7	12,55-13,1	[35], cette étude	
	acide α -hydroxycarboxylique aromatique	Acide Salicylique	2,32	2,77	cette étude	

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons étudié la complexation du bore avec des molécules simples représentatives des principales fonctions chimiques présentes dans la matière organique naturelle. L'extrapolation de nos résultats aux acides humiques et fulviques, démontre que la matière organique est susceptible de se complexer fortement au bore par formation de complexes bidentates tétraédriques, y compris en milieu très acide. Aux pH inférieurs à 9, lorsque le bore est présent en solution sous forme d'acide borique trigonal, le changement de coordination entre bore libre et bore complexé est susceptible de provoquer un fractionnement isotopique de cet élément. Les comparaisons des diagrammes de spéciation du bore en fonction du pH ont permis d'établir qu'en milieu acide le bore est préférentiellement associé aux fonctions carboxyliques, mais qu'à partir de pH~5, ce sont les fonctions alcooliques et phénoliques qui le complexent le plus fortement. Il ressort également de cette comparaison que le catéchol est le plus fort complexant du bore parmi les composés étudiés. On peut donc en déduire que les fonctions α -diphénols présentes dans la matière organique humique auront pour le bore une affinité particulièrement forte permettant sa complexation aux pH neutre et basiques.

Des calculs préliminaires, conduits en utilisant les constantes de stabilité des complexes organiques du bore déterminées dans ce travail, montrent que si la matière organique dissoute dans les eaux de surface exerce certainement une influence négligeable sur la spéciation du bore, les acides humiques des sols sont, par contre, susceptibles de fixer une partie important du bore contenu dans les eaux de sols. Ces résultats nécessitent cependant d'être vérifiés par l'étude expérimentale des interactions du bore avec les acides humiques et fulviques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. N. Akinfiyev, "Balance" computer code for calculating mineral-aqueous solution-gas equilibria, *Geokhimiya* 6 (1986) 882-890.
- [2] R. Pizer and P. J. Ricatto, Ternary alkaline earth metal complex ions in the M²⁺/borate/tartrate system as studied by ¹¹B NMR., *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4985-4990.
- [3] K. Kustin and R. Pizer, Temperature-jump study of the rate and mechanism of the boric acid-tartaric acid complexation, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 317-322.
- [4] L. I. Katzin and E. Gulyas, Optical rotatory dispersion studies on the borotartrate complexes and remarks on the aqueous chemistry of boric acid, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5209-5212.
- [5] Y. Sasakia, S. Sekiya, M. Handa and K. Usami, Chelate complexes with boron as lithium salts for lithium battery electrolytes, *J. Power Sources.* 79 (1999) 91-96.
- [6] M. J. Taylor, J. A. Grigg and I. H. Laban, Triol borates and aminoalcohol derivatives of boric acid: their formation and hydrolysis, *Polyhedron* 15 (1996) 3261-3270.
- [7] M. D. Ristic and L. V. Rajakovic, Boron removal by anion exchangers impregnated with citric and tartaric acids, *Sep. Sci. Technol.* 31 (1996) 2805-2814.
- [8] A. Queen, L. Davies and A. Con, The kinetics of the reactions of boric acid with 5-substituted salicylate ions, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 920-923.
- [9] R. Pizer and L. Babcock, Mechanism of the complexation of Boron Acids with Catechol and Substituted Catechol, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1677-1681.
- [10] D. A. Oxspring, S. McClean, E. O'Kane and W. F. Smyth, Study of the chelation of boron with Azomethine H by differential pulse polarography, liquid chromatography and capillary electrophoresis and its analytical applications, *Anal. Chim. Acta.* 317 (1995) 295-301.
- [11] M. Bartusek, J. Havel and D. Matula, Boron chelates with citrate, *Scr. Chem. (Brno)* 21 (1991) 63-67.
- [12] V. M. Dembitsky, R. Smoum, A. A. Al-Quntar, H. A. Ali, I. Pergament and M. Srebnik, Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms, *Plant Sci.* 163 (2002) 931-942.

- [13] S. Goldberg, Reanalysis of boron adsorption on soils and soil minerals using the constant capacitance model, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63 (1999) 823-829.
- [14] S. Goldberg, H. S. Forster and E. L. Heick, Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and soils, *Soil Sci.* 156 (1993) 316-321.
- [15] S. Goldberg and R. A. Glaubig, Boron Adsorption on Aluminium and Iron Oxide Minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49 (1985) 1374-1379.
- [16] S. Goldberg and R. A. Glaubig, Boron Adsorption and Silicon Release by the Clay Minerals Kaolinite, Montmorillonite, and Illite, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50 (1986) 1442-1446.
- [17] S. Goldberg and R. A. Glaubig, Boron Adsorption on California Soils, *Soil Sci.* 50 (1986) 1173-1176.
- [18] S. Goldberg and R. A. Glaubig, Boron and Silicon Adsorption on an Aluminium Oxide, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52 (1988) 87-91.
- [19] S. Goldberg, S. M. Lesch and D. L. Suarez, Predicting Boron Adsorption by Soils Using Soil Chemical Parameters in the Constant Capacitance Model, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64 (2000) 1356-1363.
- [20] R. Keren and R. G. Gast, pH-Dependent Boron adsorption by Montmorillonite Hydroxy-Aluminium complexes, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47 (1983) 1116-1121.
- [21] R. Keren, R. G. Gast and B. Bar-Yosef, pH-dependence Boron adsorption by Na-Montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45 (1981) 45-48.
- [22] R. Keren and U. Mezuman, Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equations, *Clays Clay Miner.* 29 (1981) 198-204.
- [23] A. J. Spivack, M. R. Palmer and J. M. Edmond, The sedimentary cycle of the boron isotopes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987) 1939-1949.
- [24] B. Gu and L. E. Lowe, Studies on the adsorption of boron on humic acids, *Can. J. Soil Sci.* 70 (1990) 305-311.
- [25] C. F. Baes and R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, Wiley, New York, 1976.
- [26] H. Kakihana, M. Kotaka, S. Satoh, M. Nomura and M. Okamoto, Fundamental Studies on the Ion-Exchange Separation of Boron Isotopes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 158-163.
- [27] M. R. Palmer, A. J. Spivack and J. M. Edmond, Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987) 2319-2323.

- [28] A. E. Martell and R. M. Smith, NIST Standard Reference Database 46, Version 3.0, NIST Standard Reference Data, Gaithersburg, USA., 1997.
- [29] G. S. Pokrovski and J. Schott, Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 3413-3428.
- [30] N. N. Akinfiev, Algorithm of calculations of heterogeneous equilibrium for microcomputers (in Russian), *Geokhimiya* 6 (1986) 882-890.
- [31] H. C. Helgeson, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressure, *Am. J. Sci.* 267 (1969) 729-804.
- [32] A. Herbelin and J. C. Westall, FITEQL: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, 1996.
- [33] J. I. Drever, *The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments.*, Prentice Hall, New Jersey, 1997.
- [34] M. Van Duin, J. A. Peters, Kieboom, A. P. G. and H. Van Bekkum, Studies on borate esters I: The pH dependence of the stability of esters of boric acid and borate in aqueous medium as studied by ^{11}B NMR, *Tetrahedron* 40 (1984) 2901-2911.
- [35] Chappelle, Stella and J.-F. Verchere, A ^{11}B and ^{13}C NMR determination of the structures of borate complexes of pentoses and related sugars, *Tetrahedron* 44 (1988) 4469-4482.
- [36] R. van den Berg, J. A. Peters and H. van Bekkum, The structure and (local) stability constants of borate esters of mono- and di-saccharides as studied by ^{11}B and ^{13}C NMR spectroscopy, *Carbohydr. Res.* 253 (1994) 1-12.
- [37] M. Van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom and H. Van Bekkum, Studies on borate esters II: Structure and stability of borate esters of polyhydroxycarboxylates and related polyols in aqueous alkaline media as studied by ^{11}B NMR, *Tetrahedron* 41 (1985) 3411-3421.
- [38] N. Obi, M. Katayama, J. Sano, Y. Kojima, Y. Shigemitsu and K. Takada, NMR spectroscopic study of the formation of borate esters ascorbic acid and isoascorbic acid, *New Journal of Chemistry* (1998) 933-934.

- [39] C. Shao, S. Matsuoka, Y. Miyazaki and K. Yoshimura, Studies on the complexation of boric acid with polyhydroxyl compounds, Anal. Sci. 17 Supplement (2001) 1475-1478.
- [40] FAO-Unesco (1974) Soil Map of the World, 1:5000000, Unesco- Paris.

CHAPITRE III :
FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE
DU BORE LORS DE SON
ADSORPTION SUR UN ACIDE
HUMIQUE

Nous venons de voir dans le chapitre II que les fonctions organiques, carboxyliques ou phénoliques présentent une forte affinité pour l'acide borique ou les ions borates et forment avec ces espèces des complexes dans lesquels le bore est tétra coordonné. La matière organique naturelle -en particulier les acides humiques et fulviques- présente dans les eaux de surface et les sols est connue pour contenir des teneurs élevées de groupements carboxyliques (~5 mmol/g) et phénoliques (~2 mmol/g). Le bore est donc susceptible de former avec les acides humiques des complexes de structure tétraédrique. En solution aqueuse, le bore est présent principalement sous forme d'acide borique trigonal jusqu'à pH~9. Sa complexation par la matière organique aux pH acides et neutres implique donc un changement de coordination susceptible de provoquer un changement de l'abondance relative de ses deux isotopes ^{10}B et ^{11}B .

Ce chapitre présente les résultats de nos expériences d'adsorption du bore sur un acide humique du commerce (Aldrich). A partir de titrations acido-basiques de l'acide humique, de la mesure du taux d'adsorption du bore en fonction du pH et de sa concentration (isotherme de Langmuir), de l'analyse structurale du bore adsorbé par RMN ^{11}B et de la modélisation des équilibres chimiques, nous avons pu déterminer la nature et la concentration des complexes formés par le bore à la surface de l'acide humique. Nous avons ensuite tenté de relier les fractionnements isotopiques du bore mesurés lors de son adsorption à la structure des complexes formés à la surface de l'acide humique.

Cette étude démontre que les acides humiques sont susceptibles d'avoir un impact important sur le cycle géochimique du bore, avec un coefficient d'adsorption ($K_d = [\text{B}_{\text{adsorbé}}]/[\text{B}_{\text{dissous}}]$) qui peut atteindre 40 et un fractionnement isotopique maximum entre ^{10}B et ^{11}B , $\Delta = (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{adsorbé}} - (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{dissous}} = -25\text{‰}$. En outre, nous montrons pour la première fois que les fractionnements isotopiques observés ne dépendent pas uniquement de la spéciation aqueuse du bore mais aussi de la distribution et de la structure des complexes qu'il forme à la surface de l'acide humique.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article publié dans *Geochimica & Cosmochimica Acta*.

(Lemarchand E., Schott J. and Gaillardet J. (2005) Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3519-3533).

III-A Résumé de l'article

III-A-1 Préparation et caractérisation de l'acide humique

L'acide humique utilisé dans cette étude provient d'un humate de sodium Aldrich (HA, catalog H1,675-2 lot 15308-59) qui a été purifié par deux lavages successifs suivis de centrifugations : 1) à la soude (pH=11), puis 2) à l'acide chlorhydrique (pH=1). Le produit obtenu a ensuite été séché en l'étuve à 40°C pendant 48h.

La composition chimique élémentaire (% massique) de l'acide humique ainsi obtenu est la suivante : 35,7% de C, 3,71% de H, 54,4% de O, 0,73% de N et 5,4 % de cendres.

Deux titrations acido-basiques de ce matériau ont été réalisées à 25°C dans des solutions de force ionique 0,15M afin de caractériser la nature et la concentration des acides monoprotiques présents à sa surface. Lors de la première titration, nous avons dissous 0,02 g d'acide humique sec dans 40 mL de NaCl 0,15 M et le pH de la solution obtenue a été ajusté à une valeur de 3,5 par ajout d'HCl 0,1M. Pour la deuxième titration, nous avons ajouté du chlorure de calcium à la solution d'acide humique afin de le faire flocculer ; la titration a été ensuite réalisée 24 heures plus tard. Les deux solutions obtenues ont été titrées jusqu'à pH 10,5 avec une solution de NaOH 0,1M. La concentration des différents groupements acides a été déterminée à partir des résultats de ces deux titrations dans le cadre d'un modèle discret de sites déprotonables par mise en œuvre du logiciel FITEQL 3.2.

Les résultats montrent que les deux titrations peuvent être correctement modélisées par un modèle à deux sites (un site carboxylique de pKa=5,1 et un site phénolique de pKa=8,4) ou à trois sites (deux sites carboxyliques de pKa=5,0 et 6,8 et un site phénolique de pKa=9,1). La comparaison des deux titrations met en évidence une diminution importante du nombre de sites carboxyliques lorsque l'acide humique est flocculé par l'ajout de chlorure de calcium. Cette diminution est due pour une part à l'occupation des sites carboxyliques par les ions Ca²⁺ et, d'autre part, au changement de structure de l'acide humique lors de la flocculation qui rend probablement certains sites inaccessibles aux protons.

III-A-2 Adsorption du bore sur l'acide humique flocculé

Dans une première étude, nous avons examiné l'influence du pH sur l'adsorption du bore à 25°C et I=0,15M. Dans ce but, 1 ppm de bore a été ajouté à une suspension contenant

10g/L d'acide humique floclé à des pH variant entre 4 et 12. Après 48 heures, la solution et l'acide humique ont été séparés par ultrafiltration à 5000 Daltons, puis nous avons mesuré la concentration de bore dans la solution par dilution isotopique (mesures réalisées au spectromètre de masse à thermo-ionisation positive (P-TIMS)). La concentration de bore adsorbé à la surface de l'acide humique a été déterminée par différence avec la solution initiale. La courbe de variation du coefficient d'adsorption du bore ($K_d = [B_{\text{adsorbé}}] / [B_{\text{dissous}}]$) en fonction du pH présente une forme en cloche, augmentant à partir de pH=6, passant par un maximum ($K_d=40$) pour des pH de l'ordre de 9,5, puis diminuant au-delà de pH=10. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Gu et Lowe (1990) qui ont trouvé des K_d compris entre 40 et 80 suivant l'acide humique étudié. La valeur du coefficient d'adsorption de B sur l'acide humique est plus élevée que celles déterminées lors de l'adsorption de cet élément sur des matériaux inorganiques : $0,5 < K_d < 3$ pour les argiles (Keren et Mezuman, 1981; Goldberg et Glaubig, 1986; Palmer et al., 1987), $0,4 < K_d < 13$ pour les oxydes de fer et d'aluminium (Goldberg and Glaubig, 1985) et $2 < K_d < 23$ lors de l'incorporation de B dans les carbonates (Hemming et al., 1995). Ces résultats démontrent donc une forte affinité du bore pour la matière organique.

Afin de quantifier la quantité de sites surfaciques disponibles pour l'adsorption du bore, nous avons réalisé une isotherme d'adsorption de B sur l'acide humique à pH=9 pour une force ionique $I=0,15M$. Des quantités de bore croissantes de 1 à 500 ppm ont été ajoutées à une suspension d'acide humique floclé, puis après 48 heures, l'acide humique et la solution ont été séparés par ultrafiltration à 5000 Daltons. Les concentrations de bore dans la solution et à la surface de l'acide humique ont été mesurées par ICP-MS. La courbe d'adsorption en fonction de la concentration de bore en solution suit une isotherme de Langmuir et implique une concentration maximale de 187 mmol de bore adsorbé par kg d'acide humique. Cette valeur est un ordre de grandeur plus petite que le nombre total de sites déprotonables déterminé par titration acido-basique. Ce résultat témoigne probablement de la formation de complexes multidendates du bore à la surface de l'acide humique. La formation de tels complexes n'est possible, en effet, que lorsque au moins deux sites de l'acide humique sont assez proches pour permettre la formation de chélates.

La structure des complexes surfaciques formés par le bore à pH=6 et à pH=9 a été caractérisée par RMN-MAS de ^{11}B . On observe deux pics aux deux pH examinés, respectivement à 1,5 et 5,6 ppm, représentant deux complexes tétraédriques distincts du bore. Le pic situé à 1,5 ppm correspond probablement à un complexe constitué par un anneau à 6 branches formé sur deux fonctions alcool en position 1,3, tandis que le pic à 5,5 ppm

représente un complexe constitué par un anneau à 5 branches formé sur deux fonctions alcool en position 1,2 ou bien un complexe formé sur deux fonctions carboxyliques.

Les constantes de formation des complexes observés par la RMN de ^{11}B ont été calculées, à partir de la courbe d'adsorption en fonction du pH, par mise en œuvre du logiciel FITEQL3.2. Les résultats de ce calcul montrent que l'adsorption du bore peut être décrite par un modèle à 3 ou 4 complexes, dont un complexe lié à une fonction déprotonable de $\text{pK}_a \geq 11$ qui n'avait pu être mis en évidence par nos titrations acido-basiques réalisées jusqu'à $\text{pH}=10,5$.

III-A-3 Fractionnement isotopique du bore lors de son adsorption sur l'acide humique

Le coefficient de fractionnement isotopique ($\alpha = (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{adsorbé}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{dissous}}$) entre bore adsorbé sur l'acide humique et bore dissous a été déterminé en fonction du pH à partir de la mesure de la composition isotopique du bore dissous en équilibre avec le bore adsorbé. Les compositions isotopiques du bore ont été déterminées par mesure du complexe Cs_2BO_2^+ aux masses 308 et 309 au P-TIMS. Les compositions isotopiques du bore adsorbé ont été calculées en effectuant le bilan de masse entre le bore restant en solution et le bore introduit initialement. Les résultats montrent que la sorption du bore induit un fort fractionnement isotopique de $\Delta^{11}\text{B} = (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{adsorbé}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{dissous}} = -25 \text{ ‰}$ entre $\text{pH}=5$ et $\text{pH}=9$ et que le bore adsorbé est enrichi en ^{10}B par rapport à la solution. Le fractionnement isotopique diminue ensuite très rapidement lorsque la valeur du pH augmente au-delà de 9; il est quasiment nul à partir de $\text{pH}=10$.

La courbe de fractionnement isotopique du bore en fonction du pH que nous avons obtenu ne peut être modélisée en faisant l'hypothèse que le fractionnement observé résulte uniquement du fractionnement isotopique en solution entre l'ion borate et l'acide borique. Afin de modéliser la courbe de fractionnement isotopique de B, nous avons donc fait l'hypothèse, qu'outre un fractionnement en solution entre l'acide borique et l'ion borate, il se produisait un fractionnement entre l'acide borique et chaque complexe formé par le bore à la surface de l'acide humique. Connaissant la constante de stabilité de chaque complexe surfacique formé, les valeurs des coefficients de fractionnement isotopique pour chacun de ces complexes ont été ajustées par la méthode des moindres carrés. Cette méthode nous a permis de décrire nos données expérimentales à partir des modèles d'adsorption à trois et à quatre complexes surfaciques. La modélisation montre également que le fractionnement

isotopique est dépendant de la structure du complexe formé. Ainsi, le complexe très distordu formé sur des fonctions phénoliques en position 1,3 montre un fractionnement isotopique plus élevé ($\Delta \sim -41-47\%$) que le complexe formé sur des fonctions phénoliques en position 1,2 ($\Delta \sim -18-19\%$) qui lui n'est pas distordu et est plus stable. Le complexe stable formé sur les fonctions dicarboxyliques en position 1,2 présente lui aussi un fractionnement peu élevé par rapport au complexe phénolique en position 1,3 ($\Delta \sim -22-27\%$)

Cette étude montre que le bore présente une forte affinité pour l'acide humique et s'y adsorbe en formant des complexes tétraédriques sur les fonctions carboxyliques aux pH acide et neutre, et sur des fonctions phénoliques à pH basique. Cette adsorption entraîne un fort fractionnement isotopique, de l'ordre de -25% (enrichissement en ^{10}B du bore adsorbé par rapport au bore dissous) entre pH 5 et 9, qui diminue très rapidement lorsque le pH augmente et devient nul à $\text{pH} > 10$. Ce fractionnement isotopique ne peut pas être expliqué par le seul fractionnement entre les espèces du bore en solution, mais il dépend aussi de la distribution et de la structure des complexes surfaciques formés.

Ce travail permet de mieux contraindre le cycle géochimique du bore. Il démontre, en particulier, que l'adsorption du bore marin sur les acides organiques peut contribuer significativement à l'enrichissement de l'eau de mer en ^{11}B . De plus, dans les sols riches en matière organique, l'adsorption du bore sur la matière organique peut entraîner une variation de la composition isotopique du bore de 16 à 20 ‰ dans les eaux de sols. Cette sorption du bore sur la matière organique, tout comme celle sur les argiles ou les hydroxydes de Fe et Al, peut ainsi expliquer le décalage d'environ 20‰ observé entre les eaux de rivière ou les minéraux des sols et la croûte continentale (Lemarchand et al. 2002b ; Rose et al. 2000). Les concentrations de matière organique dissoute dans les rivières sont par contre généralement trop faibles pour entraîner un changement significatif de la composition isotopique du bore.

Enfin, on sait que le bore incorporé dans les plantes forme avec les polysaccharides des complexes similaires à ceux que nous avons mis en évidence sur les acides humiques. Ainsi, l'assimilation du bore par les plantes pourrait entraîner un enrichissement de la phase aqueuse en ^{11}B et, à contrario, un enrichissement en ^{10}B des tissus organiques. Cependant, la compréhension du rôle de la végétation sur la composition isotopique du bore dans les eaux de surface et, plus généralement, sur le cycle géochimique global du bore nécessite des études supplémentaires et beaucoup plus de données.



ELSEVIER

doi:10.1016/j.gca.2005.02.024

Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed

EMMANUEL LEMARCHAND,¹ JACQUES SCHOTT,^{1,*} and JÉRÔME GAILLARDET²¹Géochimie: Transfert et Mécanismes, LMTG UMR 5563, Centre National de la Recherche Scientifique-Université Paul-Sabatier, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France²Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe de Paris, Université Paris 7, UMR 7579, Tour 14/24 3ème étage, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

(Received April 14, 2004; accepted in revised form February 16, 2005)

Abstract—Boron isotopic fractionation during adsorption onto Ca-flocculated Aldrich humic acid (HA) has been investigated experimentally as a function of solution pH at 25°C and I = 0.15 M. Boron aqueous concentration and isotopic composition were determined by Cs_2BO_2^+ Positive Thermal Ionization Mass Spectrometry analysis, while the structure of B surface complexes on HA was characterized using ^{11}B Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR). Significant B sorption on HA was observed at $6 < \text{pH} < 12$ with a maximum value of Kd, the partition coefficient between adsorbed and aqueous boron, equal to 40 at $\text{pH} = 9.5$ –10. Combined ^{11}B MAS NMR analysis and FITEQL modeling of B sorption on HA showed that this element forms tetrahedrally coordinated five- or six-membered ring chelates, most likely 1,2-diol and 1,3-diol complexes at alkaline pH ($8 < \text{pH} < 11$) and dicarboxylic complexes at near neutral conditions ($6 < \text{pH} < 9$). Results of this study demonstrate for the first time that boron sorption on HA induces a strong pH-dependent isotope fractionation—with ^{11}B depleted at the surface of HA—that reaches a maximum at $5 < \text{pH} < 9$ ($\alpha = 0.975$, $\Delta = -25\%$) and decreases sharply at $\text{pH} > 9$. The measured isotope fractionation cannot be modeled assuming that the isotopic composition of the sorbed borate species is identical to that of $\text{B}(\text{OH})_4^-$ species in the parent solution. It is shown that the extent of isotopic fractionation depends not only on B aqueous speciation but also on the distribution and structure of the borate surface complexes formed. In agreement with energetic constraints, calculation of the isotope fractionation factors between aqueous boric acid and boron surface complexes suggests that the formation of the strained six-membered ring 1,3-diol complex yields a much higher fractionation ($\alpha_{\text{BL-p1-III}} = 0.954$ –0.960, $\Delta = -41$ –47%) than that of the very stable five-membered ring 1,2-diol ($\alpha_{\text{BL-p2-III}} = 0.983$, $\Delta = -18\%$). The results of this study open new perspectives to understand and model boron biogeochemical cycle. It is predicted that boron sorption onto organic matter can have important consequences for the boron isotopic composition of surface water reservoirs (seawater, groundwater, soil waters) in which either abundant organic surfaces or significant boron concentrations are available. In addition, the large isotope fractionation between aqueous boric acid and surface boron-organic complexes found in the present work makes boron a promising tracer of biologic activity. Copyright © 2005 Elsevier Ltd

1. INTRODUCTION

Boron, which has the ground state electronic structure $[\text{He}]2s^22p^1$, is a strong Lewis acid with a very high affinity for oxygen. Because of this chemical character, it is very susceptible to fractionation in earth processes as illustrated by its strong enrichment in the upper continental crust compared to the primitive mantle (16 vs. 0.1 ppm according to Leeman and Sisson (2002)). Boron exhibits a wide range of concentration in geological environments, from a few ppb in rain (Chetelat et al., 2005) to several g/L in hydrothermal fluids, and more than 200 naturally occurring boron solid compounds have been described, with tourmalines being by far the most widespread (Anovitz and Grew, 2002). Except for comparatively rare magmatic environments, boron is always bonded to oxygen, forming both trigonal and tetrahedral complexes. In aqueous solution, for example, boron is mainly present as the trigonal $\text{B}(\text{OH})_3$ complex at acidic and weakly alkaline pHs, but as tetrahedral $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in strongly alkaline solutions (the pKa of

boric acid dissociation reaction is equal to 9.24 at 25°C; Baes and Mesmer, 1976). It is worth noting that, unlike what is generally observed for the other cations, the hydrolysis of boric acid results in an increase of its coordination due to its Lewis acidity.

Boron has two stable isotopes, ^{10}B and ^{11}B , with average relative abundance of 20 and 80%, respectively. As it has no natural redox chemistry, the important fractionation occurring between its two isotopes in many geological processes is almost entirely controlled by their relative partitioning between the trigonal and tetrahedral species. In agreement with energetic constraints, the heavy isotope, ^{11}B , is concentrated in the trigonal species where it is more strongly bound, and the light isotope, ^{10}B , is concentrated in the tetrahedral species. For instance, the isotope fractionation factor between boric acid and borate anion in aqueous solution at 25°C ($\alpha_{\text{IV-III}} = [^{11}\text{B}/^{10}\text{B}]_{\text{IV}}/[^{11}\text{B}/^{10}\text{B}]_{\text{III}}$) is equal to 0.981 (Kakihana et al., 1977). Boron is generally tetrahedrally coordinated in solid phases (Anovitz and Grew, 2002), so its sorption/incorporation from aqueous solution yields a pH-dependent isotopic fractionation with ^{10}B enrichment in the solids (i.e., silicates and carbonates).

Boron is known to be required for growth and development

* Author to whom correspondence should be addressed (schott@lmtg.obs-mip.fr).

of vascular plants, algae, diatoms, and cyanobacteria (Dembitsky et al., 2002). In plants, it is associated with pectinic polysaccharides, and like Si, has a significant role in the stabilization of tissues (in particular wood). Until now, there is no clear evidence of boron isotope fractionation associated with biologic uptake. Wieser et al. (2001) reported boron isotopic compositions of coffee beans ranging from -12‰ to $+19\text{‰}$ (with most of the values below 0‰) but the isotopic composition of the B-feeding soil solutions were not reported by these authors.

Boron readiness to change its chemical speciation and fractionate its isotopes in many different environments explains why it is used in earth sciences to trace/characterize water-rock interactions at the Earth's surface. The behavior of boron isotopes during the weathering of continental rocks is poorly documented, but there are several recent evidences that low-temperature chemical reactions can significantly impact boron isotope distribution, with ^{11}B being enriched in the fluid phase (Spivack et al., 1987; Rose et al., 2000; Lemarchand et al., 2002b). For example, the mean B isotopic composition of the world's largest rivers is 15 to 20‰ higher than the boron isotopic composition of continental rocks (Lemarchand et al., 2002b), suggesting that ^{10}B is preferentially retained in secondary solid phases. The possibility of using boron isotopes in carbonates as proxy of paleo-ocean pH has generated a number of studies over the last decade (Vengosh et al., 1991; Hemming and Hanson, 1992; Sanyal et al., 1996; Lemarchand et al., 2000; Pearson and Palmer, 2000; Zeebe et al., 2001; Anderson and Archer, 2002; Lemarchand et al., 2002b). However, to be utile, such use of boron isotopes, both as sources or processes proxy, requires that the physicochemical processes that control boron incorporation in carbonates be rigorously characterized and that the related chemical and isotopic fractionation be quantified.

In this regard, knowledge of (i) the mechanisms of boron interaction with organic matter and sedimentary materials, including the stability and structure of complexes formed, and (ii) the extent of boron isotopic fractionation induced by these interactions, particularly in relation with the structure of formed complexes, is a prerequisite for using boron isotopes to better constrain water-rock interactions. Several studies quantified boron sorption as a function of pH on important inorganic solid phases like oxides (Sims and Bingham, 1968; MacPhail et al., 1972; Goldberg and Glaubig, 1985; Su and Suarez, 1995; Goldberg et al., 2000; Peak et al., 2003) and clay minerals (Sims and Bingham, 1967; Keren and Mezuman, 1981; Goldberg and Glaubig, 1986; Palmer et al., 1987; Goldberg et al., 2000; Williams et al., 2001a). Few works also addressed boron sorption on natural organic matter (Gu and Lowe, 1990; Lehto, 1995; Schmitt-Kopplin et al., 1998; Goldberg et al., 2000; Williams et al., 2001b), and one investigated the influence of organic matter on boron isotope distribution in oil reservoirs (Williams et al., 2001b). However, despite the interaction of boron with soil organic matter, including humic and fulvic acids, is likely to exert a significant control on boron chemical and isotopic budgets in surficial continental environments, very few studies looked into the structure of surface complexes formed by boron (Schmitt-Kopplin et al., 1998), and to our knowledge, none measured the isotopic fractionation related to these interactions.

The aim of this study is to fill this gap by (i) performing, as a function of pH, boron adsorption experiments on flocculated humic acids, (ii) characterizing via ^{11}B NMR the structure of the formed organic boron complexes, and (iii) relating the resulting boron isotopic fractionation to the structure of boron surface complexes. It is expected that this study will both help to better identify boron isotopic fractionation mechanisms and to improve our knowledge of boron isotope behavior in surface environments, particularly in organic-rich soils.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Humic acid sodium salt from Aldrich (HA, catalog H1.675-2 lot 15308-059) was purified following a standard method. Briefly, 10 g of humic acid were added to 100 mL of deionized MilliQ water contained in a polystyrene flask. This solution was adjusted at pH 11 with 0.1 M boron-free NaOH and degassed by bubbling pure N_2 for 12 h. It was then centrifuged during 20 min at 2800 g and the sedimented pellet was thrown out. This step allowed the elimination of humines and inorganic solids like clays, quartz, and sodium salts. After adjustment of pH to 1 with doubly distilled HCl, the soluble fraction was centrifuged again at 2800 g; humic acids precipitated while the lighter organic molecules, that is, fulvic acids, remained in solution. Precipitated humic acids were then washed with doubly distilled 0.1 M HCl and centrifuged again. This treatment was repeated until less than 50 mg/L of organic matter was obtained in the supernatant solution. The resulting brown gel was dried 24 h at 40°C . The elemental composition (wt %) of the obtained powder was 35.7% C, 3.71% H, 54.4% O, 0.73% N, and 5.4% ashes. Flocculated suspensions of humic acid were obtained by adding 5 mL of a 7.5×10^{-2} M CaCl_2 solution to 0.1 g of purified humic acid contained in a 30 mL polystyrene vial. Complete flocculation of the acid was achieved in 24 h.

Experimental solutions were prepared using doubly distilled HCl, and Prolabo Normapur H_3BO_3 , NaCl, NaOH, and CaCl_2 . Reagents were dissolved at the desired concentrations in MilliQ water (18.2 MΩ cm). In the case of NaOH, a supplementary purification step on the specific boron resin Amberlite IRA 743 was necessary to remove any trace of boron.

2.2. Humic Acid Titration

The potentiometric titrations were performed with a programmable Mettler DL 70 ES Titrino equipped with a Mettler Toledo DG 114-SC glass electrode. The electrode was calibrated before and after each titration using Merck buffers (pH = 4.01, 6.86, and 9.22 at 25°C). Temperature was maintained constant ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) in the titration cell with the aid of a water thermostat, and the humic acid suspension was vigorously stirred using an electric driven shaft stirrer. The titrations were performed at 25°C in constant ionic media of 0.15 M NaCl, and pure N_2 was continuously bubbled through the solution during the preparation and titration of the humic acid suspension. Two series of titrations were carried out with flocculated and nonflocculated humic acid, respectively. Titration runs proceeded as follows: 0.025 g of humic acid (HA) was added to 40 g of the NaCl solution, and the suspension pH was adjusted to 3.5 with known amount of 0.1 M HCl; HA was then titrated to pH = 10.5 with 0.1 M NaOH. Titration proceeded automatically by successive addition of NaOH, each addition yielding a ~ 5 mV potential decrease. After each NaOH addition, potential was recorded when its drift was less than 0.6 mV/min.

2.3. Boron Sorption Experiments

2.3.1. Boron sorption as a function of pH

Experiments were performed at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ and consisted of adding a given amount of boric acid in a suspension of flocculated humic acid adjusted at various pHs ranging from 4 to 12. In brief, 5 mL of a 7.5×10^{-2} M CaCl_2 solution was added to 0.1 g of purified humic acid contained in a 30 mL polystyrene container; 0.3 mL of a 3×10^{-3} M solution of boric acid was added 24 h later. The suspension was

adjusted to a volume of 10 mL and a 0.15 M ionic strength by adding the correct amounts of NaCl and MilliQ water. pH was maintained at the selected value during each sorption run via the addition of doubly distilled HCl or purified NaOH solutions. Adsorption equilibrium was achieved within one day as determined by kinetic experiments. However, typical equilibration time of two days was used throughout the experiments. At the end of each run, pH was measured, and the suspension was centrifuged for 30 min at 2800 g using a 5000 Daltons filtration device (Millipore Ultrafree-15 Biomax-5K NMWL membrane). The boron blank of the entire procedure described above never exceeded 24 ng, which represents 0.24% of the amount of B present in solution. Dissolved organic carbon (DOC), and boron concentration and isotopic composition were measured in the filtrated solutions. It should be noted that DOC represented only ~ 1 to 4% (at the highest pH values) of the total amount of organic matter available for sorption runs.

2.3.2. Boron sorption isotherm

The experiment was carried out at pH = 9 and I = 0.15 M, using flocculated humic acid and a 1000 ppm boron solution prepared by dissolving B(OH)₃ in MilliQ water. The ionic strength and pH of both the boric acid solution and humic acid suspension was adjusted to 0.15 M and 9, respectively. Ten mL of the humic acid suspension was introduced in a 30 mL polystyrene container and given amounts of the boron and NaCl 0.15 M solutions were added to this suspension to obtain 1g/L humic acid suspensions in the presence of boron concentrations ranging from 1 to 500 ppm. Exposure time was two days. At the end of the experiment, pH was measured, suspension was filtered through a 5000 D membrane, and both the solid and aqueous fractions were recovered. Boron was desorbed from the solid fraction by successive washings (typically 3) with 10⁻² M HCl for two days. Boron concentration was measured in the filtrated and desorbed solutions. Measured desorbed B was corrected for aqueous boron trapped in humic acid.

2.4. Solution Analysis

Solution pH was measured using a combination glass electrode (Schott Blue Line 12 pH) calibrated on the activity scale with Merk buffers (pH = 4.01, 6.86, and 9.22 at 25°C). Precision of pH measurements was ± 0.02 U. Total aqueous boron concentration was determined by isotopic dilution for pH-dependent boron adsorption experiments and by Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for the boron adsorption isotherm (see below). DOC was analyzed using a carbon total analyzer (Shimadzu TOC 5000) with an uncertainty better than 3%.

2.5. Determination of Boron Isotopic Ratio and Concentration

Boron isotopic ratios were measured only in solution. The mass conservation equation allowed to deduce adsorbed B isotopic composition from its aqueous composition:

$$R_{\text{Bads}} = \frac{m_{\text{Btot}} \cdot R_{\text{Btot}} - m_{\text{Bsol}} \cdot R_{\text{Bsol}}}{m_{\text{Bads}}} \quad (1)$$

where m_{Bads} , m_{Bsol} , m_{Btot} , R_{Bads} , R_{Bsol} , and R_{Btot} stand for the mass and isotopic composition of adsorbed, aqueous, and total boron, respectively.

Analyses of B isotopes were performed at the Institut de Physique du Globe (IPG) Paris on a Thomson THN 206 mass spectrometer (30 cm radius, 60°). The accelerating voltage was fixed at 6 kV, and ion beams were collected in a single collector cup coupled to a 10¹¹ Ω resistor. The isotopic ratios were determined using an optimized version of Positive Thermal Ionization Mass Spectrometry (PTIMS) cesium borate technique (Cs₂BO₂⁺; Spivack and Edmond, 1986) with addition of graphite, mannitol, and HCl. Boron chemical purification and isotopic measurement procedures have been described in detail in previous studies (Gaillardet et al., 2001; Lemarchand et al., 2002a). The procedure for B chemical purification consists of successive loading, rinsing, and elution on the boron-specific resin Amberlite IRA 743. We used successively a 10 μL and a 3 μL resin column. The final volume of

purified solution is of 40 μL. Boron is then separated from organic matter using the “microsublimation” technique described in Gaillardet et al. (2001) and Lemarchand et al. (2002a). The purified boric acid is evaporated at 60°C and dissolved in 2 μL HCl 0.1 M, 1 μL mannitol 0.055 M, and 1 μL CsOH 0.031 M. This solution is loaded step-by-step on a tungsten filament previously coated with 1 μL of a 13 g/L graphite solution and dried under a heating lamp for 15 min. This filament is introduced in the mass spectrometer, and boron isotopic ratios are determined by successive analysis of the ion current at mass 308 (¹³³Cs₂¹⁰B¹⁶O₂), 309 (¹³³Cs₂¹¹B¹⁶O₂), and 306.5 (reference mass). A typical analysis consists of 15 blocs of 10 cycles. The external reproducibility for analysis of standard NIST SRM 951 is 0.38‰ (±2σ). The ¹⁷O contribution is corrected by deducing 0.00078 to the measured 309/308 mass ratio. Repeated analyses of the standard give an average isotopic ratio of 4.05123 ± 0.00025. The boron blank of this chemical procedure, as measured by isotopic dilution, is 1.4 ng, which represents less than 0.6% of the total amount of B to be analyzed. Reproducibility between sample replicate analyses was better than 0.4%.

For pH-dependent adsorption experiments, boron concentrations were determined by the isotopic dilution method using the ¹⁰B enriched standard solution NIST SRM 952 with a precision of 1% or better.

For boron adsorption isotherm, concentrations were measured by ICP-MS. Analyses were performed on a Perkin Elmer ELAN 6000 spectrometer, using a homemade external standard to calculate boron concentrations, and the instrumental drift was corrected using Be as internal standard. The detection limit and precision of B analyses was 1 ppb and ≤5%, respectively.

2.6. ¹¹B MAS NMR Spectroscopy

Boron complexes formed at pH = 6 and pH = 9 on the surface of humic acid were characterized by ¹¹B Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) spectroscopy with ¹H decoupling. Samples were prepared from humic acid suspensions (10 g/L humic acid) equilibrated with 0.1 mol/L boric acid at pH 6 and 9. After separation from the solution via ultrafiltration, the solid phase was dried for one night at 40°C. To obtain a better signal/background ratio, three supplementary experiments were carried out at pH 6, 8, and 11 with humic acid and boric acid concentration to 30 g/L and 1 mol/L, respectively.

¹¹B MAS NMR spectra were recorded on a Bruker Avance-400 spectrometer operating at 128.4 MHz. The samples were packed into a 4-mm-diameter zirconia rotor. The MAS rotation frequency was 10 KHz. For the acquisition of ¹¹B MAS spectra, single pulse excitation was used. A 1.5 μs pulse was used with 10 s delay time to enable relaxation, and proton decoupling was applied. For the least concentrated samples, 5000 to 8000 FID accumulations were necessary to obtain spectra with acceptable signal-to-noise ratio; 128 scans were enough for the most concentrated samples. The chemical shifts of ¹¹B nuclei are given relative to BPO₄ at -3.6 ppm, used as a secondary reference vs. BF₃(C₂H₅)₂O at 0 ppm.

2.7. Modeling

2.7.1. Speciation calculations

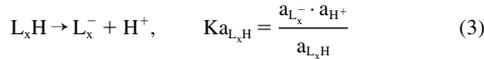
Standard state adopted in the present study for the aqueous species was unit activity for a hypothetical, one molal ideal solution. The activity coefficients of charged aqueous species were calculated with the extended Debye-Hückel equation according to (Helgeson, 1969)

$$\log \gamma_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot \hat{a} \cdot \sqrt{I}} + \Gamma_\gamma + C(T) \cdot I \quad (2)$$

where A and B are the electrostatic Debye-Hückel parameters, Γ_γ designates the mol fraction-to-molality conversion factor ($\Gamma_\gamma = -\log(1 + 0.0180153m^*)$) with m^* corresponding to the sum of the concentration for all solute species). C(T) stands for the deviation function at any given temperature; z_i denotes the charge of i^{th} species; \hat{a} , the ion size parameter, is taken equal to 4.5 Å for all species. The activity coefficients of humic acid and boron surface species were set equal to one. Because sorption experiments were carried out at constant ionic

strength ($I = 0.15$ M), the contribution of the electrostatic term ($\exp(-F\psi/RT)$) was constant in the calculation of equilibrium at the humic acid-solution interface. As a result, surface speciation calculations performed in this study only apply to a 0.15 M ionic strength. In calculation of boron aqueous speciation, boric acid dissociation constant, and calcium-borate and sodium-borate association constants were taken from Martell and Smith (1997) and Pokrovski et al., (1995).

Humic acid acidity constants and the concentration of surface sites were derived from acid base titration using FITEQL 3.2 software (Herbelin and Westall, 1996). Our modeling approach is similar to that used by Westall et al. (1995) for Leonardite humic acid. We use a discrete LogK model without explicit representation of electrostatic energy, considering the humic acid as an assembly of monoprotic acids L_xH with assumed pKa values:



where a_i stands for the activity of species i . The model should relate the observed pH to the amount of HCl and NaOH added to the system. At each titration point, the proton balance equation implies

$$T_H^{\text{calc}} = [H^+] - [OH^-] - \sum [L_x^-] \quad (4)$$

where T_H^{calc} (mol/L) is the total amount of component H^+ calculated from the concentrations of species in solution, $[X]$ (mol/L) is the concentration of species X , and the summation is taken over all types of acidic functional groups.

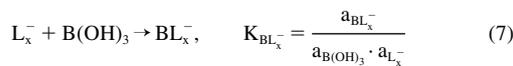
The experimental value of the total amount of component H^+ is determined from the concentrations of acid (HCl) and base (NaOH) added:

$$T_H^{\text{exp}} = C_a - C_b + T_H^0 \quad (5)$$

where C_a and C_b represent the concentration of acid and base added to the system at each titration step, and T_H^0 (mol/L) represents the concentration of acid and base initially present. The problem of the determination of T_H^0 has been thoroughly discussed by Westall et al. (1995). Two sources of uncertainty can affect the value of T_H^0 . A first potential source arises from the humic acid purification procedure, which can alter the acid-base balance of the system. Another potential source of uncertainty is the knowledge of the degree of conversion of humic acid to the fully protonated form (i.e., $T_H^0 = 0$). These uncertainties lead us, as did Westall et al. (1995), to treat T_H^0 as an adjustable parameter. FITEQL 3.2 (Herbelin and Westall, 1996) allowed fitting simultaneously values of the equilibrium constants $K_{a_{L_xH}}$ and the total concentration of protonable sites T_{L_xH} that better minimize the difference function:

$$Y = T_H^{\text{calc}} - T_H^{\text{exp}} \quad (6)$$

FITEQL 3.2 software was also used to extract the values of boron sorption equilibrium constants ($K_{BL_x^-}$) from experimental boron sorption data. For each type of site, boric acid sorption reaction was expressed as



The fitting procedure was as follows: In a first step, we took the values of proton binding constants ($K_{a_{L_xH}}$) deduced from humic titrations and we fitted simultaneously all B sorption constants ($K_{BL_x^-}$). When the fit was not satisfying, we introduced a supplementary sorbing site and we fitted simultaneously its protonation constant (K_a) and all B sorption constants ($K_{BL_x^-}$).

2.7.2. Isotopic calculations

Boron isotope fractionation factor α between solution and humic acid was deduced from boron aqueous and surface speciation calculations. Isotope fractionation factors $\alpha_{BL_x^- - III}$ are all defined between aqueous boric acid ($B(OH)_3^0$) and boron surface species BL_x^- . With this

convention, the fractionation factor measured at equilibrium between the solution and adsorbed boron can be deduced from

$$\alpha = \frac{\sum ([BL_x^-] \cdot \alpha_{BL_x^- - III})}{[B_{III}] + [B_{IV}] \cdot \alpha_{IV - III}} \times \frac{[B_{III}] + [B_{IV}]}{\sum [BL_x^-]} \quad (8)$$

where $\alpha_{BL_x^- - III} = (^{11}B/^{10}B)_{BL_x^-} / (^{11}B/^{10}B)_{B_{III}}$, $[\alpha_{IV - III}] = 0.981$ is the isotopic fractionation factor between borate ion and boric acid at 25°C, and $[BL_x^-]$, $[B_{III}]$, and $[B_{IV}]$ stand for the concentrations of boron surface complex BL_x^- , H_3BO_3 , and $B(OH)_4^- + NaB(OH)_4^0 + CaB(OH)_4^0$, respectively. Least square fitting of Eqn. 8 allowed extracting values of $\alpha_{BL_x^- - III}$ from experimentally measured α and the calculated distribution of boron species, assuming that all B_{IV} aqueous species exhibits the same $^{11}B/^{10}B$ ratio.

3. RESULTS

3.1. Humic Acid Titrations

3.1.1. Experimental results

Titrations of flocculated and nonflocculated humic acids are shown on Figure 1, where pH is plotted as a function of the concentration of NaOH added to the suspension. It can be seen that the addition of calcium chloride yields significant changes. The curve obtained without addition of calcium chloride (nonflocculated HA) exhibits humic acid's typical shape and is very close to the titration curve reported by Masini et al. (1998) for an Aldrich humic acid (0.1 M NaCl). During the titration performed in the presence of $CaCl_2$ (flocculated humic acid), pH increases more rapidly upon addition of NaOH than in the absence of $CaCl_2$ (nonflocculated HA), but the two curves meet for $pH \geq 9$. This means that Ca^{2+} preferentially bonds to carboxylic functional groups, thus decreasing the number of deprotonable carboxylic sites.

3.1.2. Modeling of proton binding

Nonflocculated HA. The values of the adjustable parameters determined with FITEQL (Herbelin and Westall, 1996) for the model representing the binding of protons are listed in Table 1. Two series of calculations have been performed with two and three discrete-site pKa spectrum. The titration curves calculated from the model with parameters from Table 1 are represented in Figure 1 by the dashed and dotted lines for the two-site and three-site model, respectively. We can see that a perfect fit of experimental titrations is obtained with the three-site model (correlation coefficient >0.999), but that the two-site model also yields a quite satisfactory fit (correlation coefficient >0.987). The fitted $pK_{a_{L_xH}}$ values correspond to one phenolic (or alcoholic) site in both models, but to one- and two-carboxylic sites in the two- and three-site models, respectively.

Flocculated HA. A first modeling attempt was performed assuming Ca^{2+} complexation with HA carboxylic and phenolic sites. In this calculation, values of surface site concentrations and $pK_{a_{L_xH}}$ were those derived for nonflocculated HA, but Ca-surface complexation constants were considered as adjustable parameters. The titration curves calculated with this model (not shown) do not satisfactorily adhere to experimental data, and the derived values of Ca complexation constants are two to four orders of magnitude higher than those reported by Martell

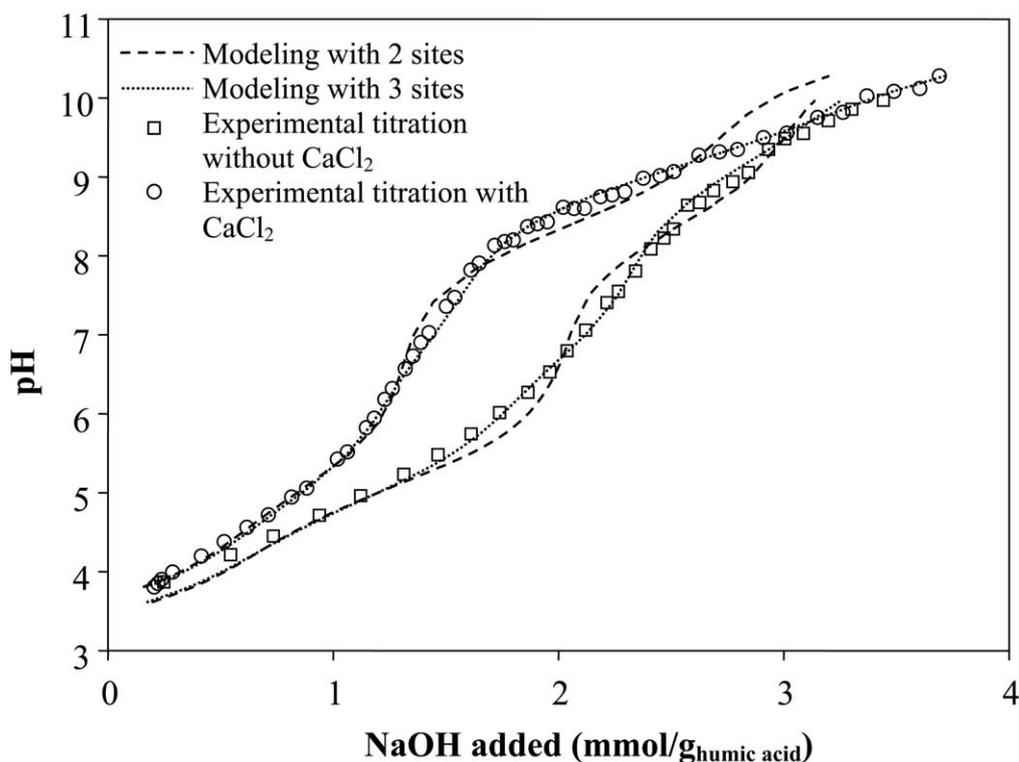


Fig. 1. Acid-base titration of the Aldrich humic acid at $I = 0.15\text{ M}$ and $T = 25^\circ\text{C}$. Circles and squares represent experimental titrations performed with and without CaCl_2 , respectively, but the dashed and dotted lines stand for the two-site and three-site model fits, respectively.

and Smith (1997) for Ca complexation with simple aqueous organic acids. This is likely to signify that HA flocculation in the presence of aqueous CaCl_2 not only results in Ca sorption on acidic functional groups, but also in the apparent decrease of the total number of acidic groups. As emphasized by Clark and Lucas (1998), the binding of Ca^{2+} on the carboxylic functions results in a charge reduction and the coiling of humic acid molecules, which is likely to provoke the shielding of protonable functions. Consequently, to model the flocculated HA titration curve, we assumed that the effect of flocculation was to decrease the number of accessible surface groups (without explicit account of Ca-surface complexation). In this calculation, the concentrations of the different acid sites were considered as adjustable parameters, but the $\text{pK}_{\text{a}_{\text{L}_x\text{H}}}$ values of these sites were those derived for the nonfloculated humic acid. The titration curves calculated from the model with parameters

Table 1. Values of parameters in the models describing the acid-base titration of the Aldrich humic acid at $I = 0.15\text{ M}$ and $T = 25^\circ\text{C}$. L_C^- = carboxylic functions; L_P^- = phenolic functions.

	Site	pKa	Site density (mmol/kg)	
			Without CaCl_2	With CaCl_2
3-sites model	L_C1^-	5.0	1380	420
	L_C2^-	6.8	640	240
	L_P^-	9.1	1040	1110
2-sites model	L_C^-	5.1	1640	570
	L_P^-	8.4	1170	1050

from Table 1 are represented in Figure 1 by the dashed and dotted lines for the two-site and three-site model, respectively. As in the case of nonfloculated HA, the three-site model yields an excellent fit of experimental data (correlation coefficient >0.999), but a quite satisfactory agreement between experiments and calculations is also obtained with the two-site model (correlation coefficient >0.987). Note that within this conceptual approach, the total concentration of protonable sites decreases by $\sim 40\%$ following HA flocculation in the presence of aqueous CaCl_2 .

3.2. Adsorption Results

3.2.1. pH dependent adsorption

Results of boron adsorption on humic acid at 25°C are listed in Table 2 and shown in Figure 2, where the partition coefficient K_d between adsorbed and aqueous boron ($K_d = (m_{\text{Bads}}/m_{\text{hum}})/(m_{\text{Bsol}}/m_{\text{sol}})$) is plotted as a function of solution pH. It can be seen, in accord with previous results on humic acids (Gu and Lowe, 1990), clay minerals, and hydroxides (Su and Suarez, 1995; Goldberg et al., 2000), that boron adsorption curve is bell-shaped like typical anion sorption curves. The extent of B sorption is limited and relatively unaffected by pH below a value of 6.5; above this value it rises sharply with pH up to ~ 9.5 , which is close to boric acid pKa. With further pH increase above 10, there is a sharp decrease of boron sorption as a result of the competition between hydroxide and borate ions for HA surface sites. The maximum value of K_d (~ 40)

Table 2. Initial conditions and final results of adsorption and isotopic experiments.

Experiment	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Final pH	4.11 ± 0.1	4.19 ± 0.1	5.00 ± 0.1	5.64 ± 0.1	6.76 ± 0.1	6.83 ± 0.1	8.34 ± 0.1	8.89 ± 0.1	9.10 ± 0.1	9.35 ± 0.1
Humic acid (g/L)	10.1 ± 0.1	10.1 ± 0.1	49.5 ± 0.5	10.2 ± 0.1	10.2 ± 0.1	9.6 ± 0.1	10.0 ± 0.1	10.1 ± 0.1	15.9 ± 0.16	14.5 ± 0.14
Total B (ppm)	1.008 ± 0.01	0.996 ± 0.01	0.899 ± 0.009	1.016 ± 0.01	1.010 ± 0.01	0.955 ± 0.01	0.991 ± 0.01	1.008 ± 0.01	0.954 ± 0.01	0.907 ± 0.009
CaCl ₂ (mmol/L)	38	34	50	38	38	35	37	38	45	43
NaCl (mmol/L)	37	37	0	38	42	45	48	47	29	30
Final dissolved B (ppm)	0.998 ± 0.01	0.968 ± 0.01	0.743 ± 0.007	0.971 ± 0.01	0.899 ± 0.009	0.856 ± 0.009	0.774 ± 0.008	0.753 ± 0.008	0.594 ± 0.006	0.570 ± 0.006
% adsorbed boron	1 ± 2.2	3 ± 2.2	17 ± 1.8	4 ± 2.1	11 ± 2.0	10 ± 2.0	22 ± 1.7	25 ± 1.7	38 ± 1.4	37 ± 1.4
Kd	1 ± 2.2	3 ± 2.3	4 ± 0.6	5 ± 2.3	12 ± 2.5	12 ± 2.7	28 ± 3.2	33 ± 3.4	38 ± 2.9	41 ± 3.2
¹¹ B/ ¹⁰ B in solution			4.01963 ± 0.00161		4.01157 ± 0.00160		4.02240 ± 0.00161	4.02405 ± 0.00161		4.01889 ± 0.00161
			<i>4.01857 ± 0.00161</i>					<i>4.02512 ± 0.00161</i>		
¹¹ B/ ¹⁰ B on humic acid			3.91073 ± 0.01463		3.91292 ± 0.02324		3.92342 ± 0.01042	3.93172 ± 0.00836		3.96992 ± 0.00394
			<i>3.91579 ± 0.01412</i>					<i>3.92856 ± 0.00857</i>		
α			0.9729 ± 0.0039		0.9754 ± 0.0061		0.9754 ± 0.0028	0.9771 ± 0.0022		0.9878 ± 0.0011
			<i>0.9744 ± 0.0037</i>					<i>0.9760 ± 0.00237</i>		
Experiment	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Final pH	9.50 ± 0.1	9.58 ± 0.1	9.75 ± 0.1	9.89 ± 0.1	9.94 ± 0.1	10.07 ± 0.1	10.74 ± 0.1	10.44 ± 0.1	11.65 ± 0.1	
Humic acid (g/L)	10.4 ± 0.1	16.3 ± 0.16	10.2 ± 0.1	13.7 ± 0.14	11.5 ± 0.12	10.1 ± 0.1	10.3 ± 0.1	12.0 ± 0.12	10.5 ± 0.11	
Total B (ppm)	1.005 ± 0.01	0.976 ± 0.01	1.010 ± 0.01	0.965 ± 0.01	1.101 ± 0.011	1.003 ± 0.01	0.997 ± 0.01	0.965 ± 0.01	1.030 ± 0.01	
CaCl ₂ (mmol/L)	39	42	38	42	41	35	35	41	36	
NaCl (mmol/L)	48	43	52	44	51	50	49	40	36	
Final dissolved B (ppm)	0.719 ± 0.007	0.588 ± 0.006	0.720 ± 0.007	0.653 ± 0.007	0.753 ± 0.008	0.737 ± 0.007	0.792 ± 0.008	0.835 ± 0.008	0.925 ± 0.009	
% adsorbed boron	28 ± 1.6	40 ± 1.3	29 ± 1.6	32 ± 1.5	32 ± 1.5	27 ± 1.6	21 ± 1.8	13 ± 1.9	10 ± 2.0	
Kd	38 ± 3.5	40 ± 3.0	39 ± 3.6	35 ± 3.0	40 ± 3.5	36 ± 3.5	25 ± 3.0	13 ± 2.3	11 ± 2.4	
¹¹ B/ ¹⁰ B in solution		4.01282 ± 0.00161	4.00634 ± 0.00160	4.00318 ± 0.00160	4.00655 ± 0.00160	4.00692 ± 0.00160	4.00177 ± 0.00160		4.00060 ± 0.00160	
			<i>4.00723 ± 0.00160</i>			<i>4.00627 ± 0.00160</i>				
¹¹ B/ ¹⁰ B on humic acid		3.98236 ± 0.00333	3.98678 ± 0.00497	3.99558 ± 0.00418	3.98812 ± 0.00438	3.98355 ± 0.00556	3.99666 ± 0.00732		4.00177 ± 0.01605	
			<i>3.98458 ± 0.00501</i>			<i>3.98535 ± 0.00552</i>				
α		0.9924 ± 0.0009	0.9951 ± 0.0013	0.9981 ± 0.0011	0.9954 ± 0.0012	0.9942 ± 0.0015	0.9987 ± 0.0019		1.0003 ± 0.0040	
			<i>0.9943 ± 0.0013</i>			<i>0.9948 ± 0.0014</i>				

Kd is the partition coefficient ($Kd = (m_{Bads}/m_{hum})/(m_{Bsol}/m_{sol})$), m_{Bads} , m_{hum} , m_{Bsol} and m_{sol} are the respective mass of adsorbed boron, humic acid, aqueous boron, and solution at equilibrium. m_{Bads} is deduced from the difference between initial and final boron concentration. Errors attached to Kd are calculated taking into account analytical errors of 1% for boron concentration measurements and 5% for humic acid concentration. α is the boron isotopes fractionation factor ($\alpha = (^{11}B/^{10}B)_{ads}/(^{11}B/^{10}B)_{sol}$). The ratio $(^{11}B/^{10}B)_{ads}$ is not directly measured but calculated from B isotopic budget between initial and final aqueous isotopic composition. Errors on B isotopic ratio and fractionation factor are calculated taking into account analytical errors of 1% for boron concentration measurements and of 0.4‰ for boron isotopic measurements. Initial ¹¹B/¹⁰B ratio in solution is equal to 4.00072. Italic numbers are isotope measurement replicates, not taken into account in the model calculations.

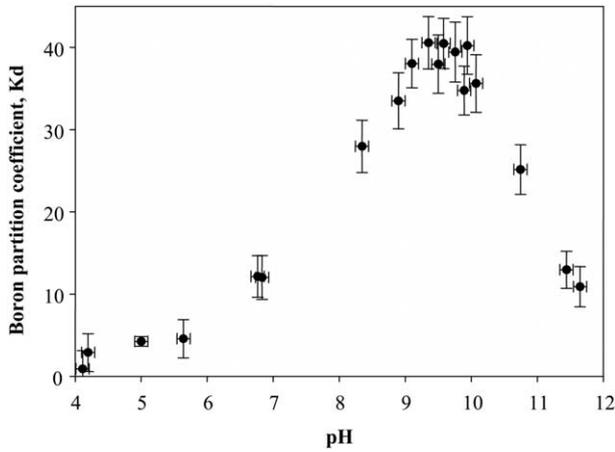


Fig. 2. Boron adsorption on humic acid: boron partition coefficient $K_d = (m_{B_{ads}}/m_{hum})/(m_{B_{sol}}/m_{sol})$ between adsorbed and aqueous boron as function of pH at 25°C and $I = 0.15$ M. Error bars were calculated taking into account concentration measurement uncertainties of 1%.

measured in this study is in accord with those reported by Gu and Lowe (1990) (between 40 and 80 depending on the origin of humic acids), but is significantly higher than those reported for boron adsorption on clays (0.5 to 3; Keren and Mezuman,

1981; Goldberg and Glaubig, 1986; Palmer et al., 1987) and aluminum and iron oxides (0.4 to 13; Goldberg and Glaubig, 1985), or for its incorporation in carbonates (2–23; Hemming et al., 1995). This illustrates the strong affinity of boron for organic matter.

3.2.2. Adsorption isotherm

Results of the adsorption isotherm performed at pH = 9 and 25°C on flocculated HA are illustrated in Figure 3, where boron sorbed concentration is plotted as a function of its aqueous concentration. Experimental data can be described in terms of a Langmuir isotherm:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} \cdot K_{B_{ads}} \cdot C}{1 + K_{B_{ads}} \cdot C} \quad (9)$$

where Γ and Γ_{max} , the boron surface concentration and maximum surface concentration, respectively, are expressed per mass of humic acid, $K_{B_{ads}}$ stands for boron adsorption constant, and C is aqueous boron concentration at equilibrium. It can be seen in Figure 3 that there is a good adherence of experimental data to the Langmuir equation with a correlation coefficient of 0.989. The value of HA sorption capacity for boron, $\Gamma_{max} = 187$ mmol/kg, is in accord with the values reported by Gu and Lowe (1990),

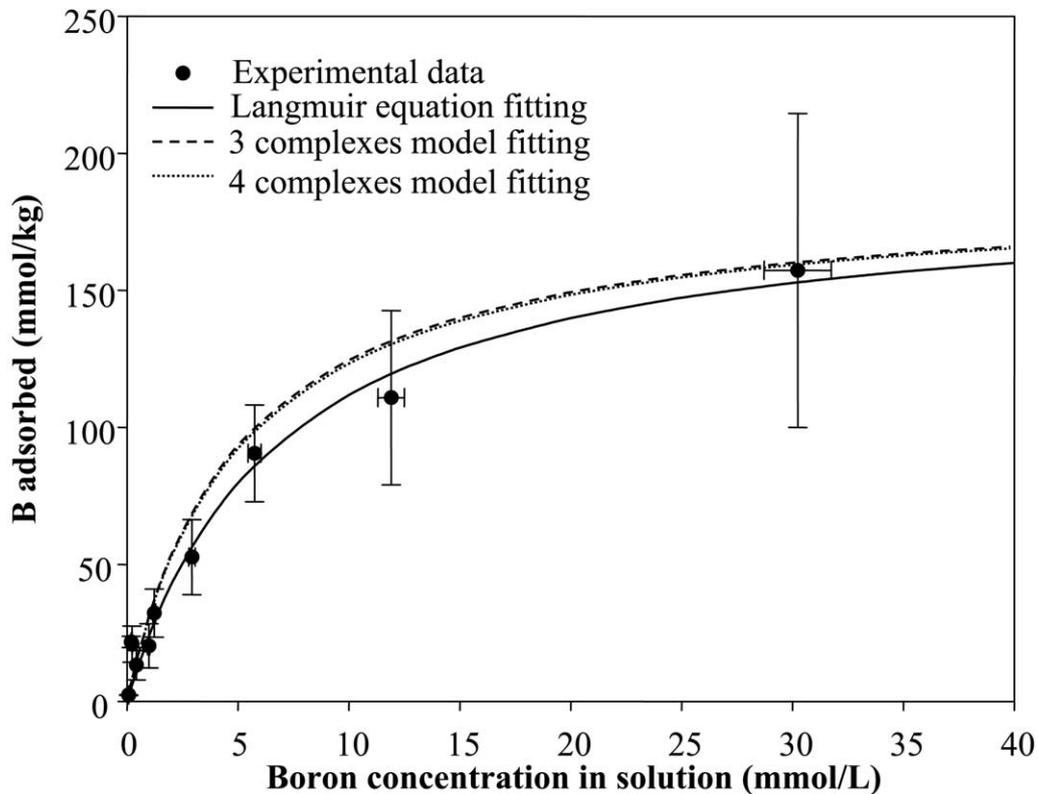


Fig. 3. Boron concentration sorbed at the surface of the Ca-flocculated humic acid as a function of aqueous boron concentration (Langmuirian adsorption isotherm) at pH = 9, $I = 0.15$ M, and $T = 25^\circ\text{C}$. The symbols represent the experimental data (errors bars take into account an uncertainty of 5% on boron chemical analyses). The solid line stands for the Langmuir equation fit, whereas the dashed and dotted lines represent the surface complexation model fit with three and four complexes, respectively.

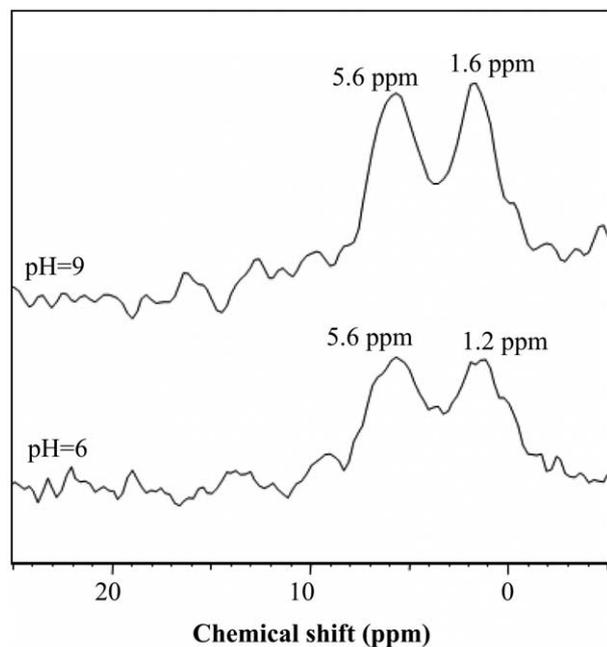


Fig. 4. ^{11}B MAS NMR spectra of boron adsorbed on humic acid at pH = 6 and 9 in a suspension of 10g/L of humic acid in presence of $[\text{B}] = 0.1 \text{ mol/L}$.

from 73 to 207 at pH = 8.8. This value is \sim one order of magnitude lower than the total concentration of protonable groups at humic acid surface, which strongly suggests that a significant amount of boron is sorbed in the form of bidentate and/or binuclear complexes. Indeed, the formation of such complexes requires a spacing between two adjacent sites (comparable to the B-O bond distances, 0.137 and 0.1477 nm in $\text{B}(\text{OH})_3$ and $\text{B}(\text{OH})_4$, respectively; Hawthorne et al., 2002), which is much smaller than the average distance between humic acid protonable sites (0.8–1.8 nm as deduced from the site densities of 0.3 to 1.5 sites/nm² reported by de Wit et al. (1993)). Thus the fraction of HA sites allowing bidendate binding should be very low ($\ll 1$). Note that the formation of B bidendate complexes has been further confirmed by ^{11}B MAS NMR spectroscopy (see section 3.3).

3.3. ^{11}B NMR

^{11}B MAS NMR spectra of humic acid reacted at pH = 6 and 9 in 0.1 M boron solutions are shown in Figure 4. The two spectra are similar, with the spectrum recorded at pH = 9 exhibiting a better resolution because there is more boron sorbed on HA at this pH value. The two peaks observed at ~ 1.5 and 5.5 ppm correspond to tetrahedral boron, which suggests that in the investigated pH range, B is tetrahedrally coordinated to humic acid surface. Note that the peak at 1.5 ppm should not be assigned to aqueous borate ions present in remaining interstitial solution, because it is also present at pH 6.

A ^{11}B NMR analysis of B complexation with humic substances in 0.04 M boron solutions was also carried out by Schmitt-Kopplin et al. (1998). They assigned the 1.5 ppm

resonance to B(IV) in a six-membered ring 1,3-diol complex. The second peak at 5.5 ppm was ascribed by these authors to a 1,2-diol complex, probably with phenolic functions. This chemical shift, which is very close to that of boron-oxalate complexes (5.4 ppm), could also correspond to dicarboxylic complexes. Note that the formation of bischelates (i.e., two 1,2-diol rings on the same boron atom) can be ruled out because it should be associated with the appearance of a resonance between 8 and 14 ppm (Schmitt-Kopplin et al., 1998), which is not detected on our spectra.

To obtain a better resolution, NMR spectra were also collected with humic acid reacted in 1 M boric acid solutions. The obtained spectra (not shown) demonstrate the formation of polyborate species with chemical shifts at 1.5 and 12 to 13 ppm, very close to those observed with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. These spectra were not taken into account to interpret the adsorption and isotope fractionation experiments of this study performed in 10^{-4} M boron solutions in which polyborates cannot form.

3.4. Isotopic Fractionation

Results of isotope analyses listed in Table 2 provide, for each pH, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios in solution and at humic acid surface, and boron isotopic fractionation factors between humic acid surface and aqueous solution:

$$\alpha = \frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{adsorbed}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{final solution}}} \quad (10)$$

The variation of α as a function of pH is illustrated in Figure 5. It can be seen that B isotope fractionation varies considerably with solution pH. Almost constant strong fractionation is observed at $5 < \text{pH} < 9$, with sorbed boron enriched in ^{10}B ($\alpha = 0.975$ corresponding to $\Delta = \frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{adsorbed}} - (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{final solution}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{final solution}}} \times 1000 = -25\%$), but it decreases sharply between pH 9 and 10 (α and Δ are equal to 1 and 0%, respectively, at pH = 10). At higher pH, sorbed boron is not fractionated or very slightly enriched in ^{11}B . The maximum isotopic fractionation measured in this study is comprised between those following boron sorption on marine clays ($\alpha = 0.968$; Palmer et al., 1987) and its incorporation in carbonates ($\alpha = 0.977$ – 0.981 ; Hemming et al., 1995; Sanyal et al., 1996; Sanyal et al., 2000). Its dependence on solution pH is close to that observed during B coprecipitation with calcite (Sanyal et al., 2000) or B sorption on clay minerals (Palmer et al., 1987), but the fractionation drop observed in this study as a function of pH in alkaline solutions is much steeper.

4. MODELING

4.1. Adsorption

The two-site and three-site HA surface speciation models generated in this study with values of relative concentrations and deprotonation constants of acidic functional groups from Table 1 were used as a starting point to describe the interaction of boric acid with humic acid as a function of solution

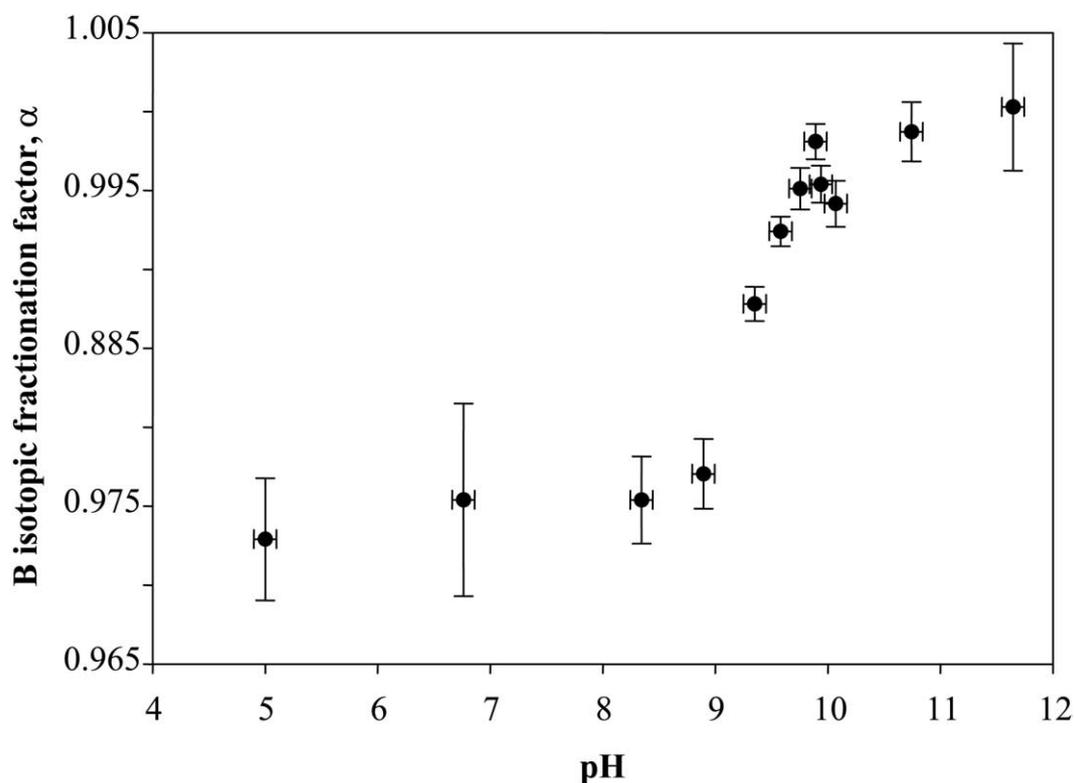


Fig. 5. Boron isotopic fractionation during adsorption onto humic acid: variation of boron isotope fractionation factor as a function of pH at 25°C. Boron isotopic composition was measured in solution at equilibrium. Isotopic composition of sorbed boron was deduced from its aqueous isotopic composition using Eqn. 1. Error bars account for analytical uncertainty of 1% and 0.4‰ on boron concentration and isotopic measurements, respectively.

pH. The value of the total concentration of acidic functional groups accessible to boric acid was that derived from the adsorption isotherm performed in this study (187 mmol/kg). Our two complexation models, which are based on HA titrations limited to pH = 10, did not allow description of boron sorption experimental data at very high pH values. Therefore, it was necessary to add in the models a supplementary acidic site with a pKa >10. In the fitting procedure, we attributed to this site the same concentration as that of the phenolic (or alcoholic) site characterized in our titrations. Its pKa was fitted simultaneously with boric acid complexation constants.

Boron adsorption curves derived from the two models with parameter values from Table 3 are represented by the

lines in Figures 6 and 7. The three-site model provides a satisfying fit, with only a slight deviation from experimental results at pH 5.5 (Fig. 6), whereas the four-site model exhibits an excellent adherence to experimental data in the all-pH range investigated (Fig. 7). Both models also accurately describe adsorption isotherm experiments as shown by Figure 3.

In both models, the fitted pKa_{LxH} values correspond to carboxylic and phenolic (or alcoholic) functional groups. In the three-site-model, boron forms one complex with a carboxylic function (BL_C⁻) and two complexes with phenolic functions (BL_{P1}⁻ and BL_{P2}⁻). In the four site-model, two boron-carboxylic complexes (BL_{C1}⁻ and BL_{C2}⁻) and two boron-phenolic

Table 3. Modeling of boron adsorption onto humic acid and of the related isotopic fractionation.

	L _x H density (mmol/kg)	pKa _{LxH} = -log Ka _{LxH}	log K _{BL_x⁻}	α _{BL_x⁻-III}	
3-sites model	BL _C ⁻	39.7	5.1	2.5	0.975
	BL _{P1} ⁻	73.7	8.4	2.8	0.960
	BL _{P2} ⁻	73.7	11.1	4.9	0.981
4-sites model	BL _{C1} ⁻	27.4	5.0	2.6	0.973
	BL _{C2} ⁻	15.6	6.8	2.9	0.978
	BL _{P1} ⁻	72.0	9.1	3.0	0.954
	BL _{P2} ⁻	72.0	11.1	4.9	0.983

Ka_{LxH} represents the deprotonation constant of surface site L_xH. K_{BL_x⁻} corresponds to the equilibrium constant of reaction 7.

α_{BL_x⁻-III} = (¹¹B/¹⁰B)_{BL_x⁻}/(¹¹B/¹⁰B)_{B(OH)₃}, is the isotopic fractionation factor between adsorbed complex BL_x⁻ and aqueous boric acid.

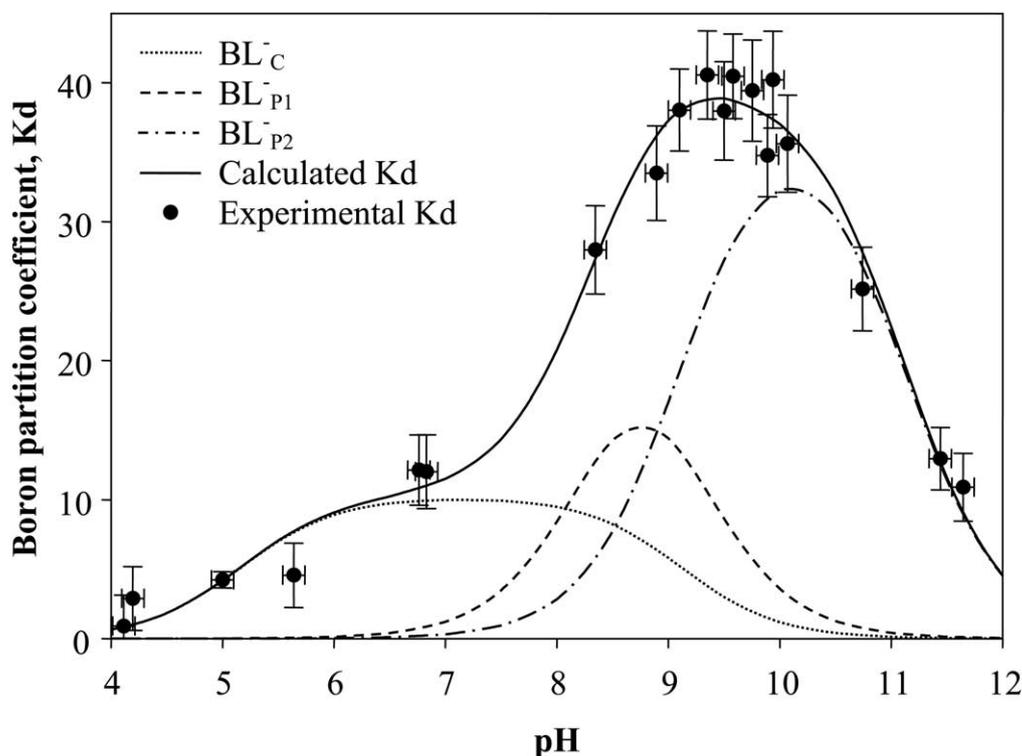


Fig. 6. Boron adsorption (K_d) as a function of pH modeled with three complexes formed on two carboxylic functions and one phenolic function. Values of model parameters are listed in Tables 1 and 3.

nolic complexes (BL_{P1}^- and BL_{P2}^-) are formed. Note that the fitted values for boron complexation constants $\log K_{BL_X^-}$ are close to those reported for its aqueous complexation with simple organic compounds (0.5–2 for carboxylic acids and 3–5 for phenols; Martell and Smith, 1997).

4.2. Isotopic Fractionation

4.2.1. No specific isotope fractionation induced by sorption

Building on the studies of Hemming et al. (1995) and Sanyal et al. (1996, 2000) on boron incorporation in carbonates, it was first assumed that borate ion sorption did not induce a specific isotope fractionation, and as a result, that measured isotope fractionation only reflects fractionation between aqueous boric acid and borate ion ($\alpha_{IV-III} = 0.981$ (Kakihana et al., 1977)). The calculated B isotopic fractionation curve based on this assumption is represented by the dotted line in Figure 8. It can be seen that such an assumption yields a very poor fit of experimental data. Taking an α_{IV-III} value of 0.975 instead of 0.981 allows us to describe our experimental data at $5 < \text{pH} < 7$, but we still cannot describe the sharp drop of isotopic fractionation observed between pH 8 and 9.5 (dashed line in Fig. 8). Note that such a low value of α_{IV-III} is very unlikely, and that recent refinement of this value based on vibrational spectroscopy measurements yields $\alpha_{IV-III} = 0.983$ (Sanchez-Valle, 2003). This first modeling attempt shows that the measured isotopic fractionation following boron sorption on HA is different from the calculated isotopic composition of the $B(OH)_4^-$ species in the parent solution. In other words, tetrahedrally

coordinated boron adsorbed on humic acid surface is isotopically different from the aqueous borate anion.

4.2.2. Sorption dependent isotope fractionation

In this calculation, it is assumed that there is a specific fractionation factor $\alpha_{BL_X^- - III}$ between aqueous boric acid and each type of boron complex present at humic acid surface. Knowing the distribution of boron aqueous and surface species, fitting of Eqn. 8 by a least square method allows the calculation of the values of the fractionation factors $\alpha_{BL_X^- - III}$. Values of $\alpha_{BL_X^- - III}$ generated within the framework of the three- and four-site complexation models are listed in Table 3, and the calculated boron fractionation factor (α) between solution and humic acid is plotted as a function of solution pH in Figure 9. Values of the individual fractionation factors listed in Table 3 are generally different from that of α_{IV-III} (0.981) and can be as low as 0.954, which confirms the strong influence on the fractionation factor of the structure of boron surface complexes formed. The two complexation models provide a satisfying description of experimental α values. In particular, they both account for the steep dependence of isotope fractionation on pH observed between pH 9 and 10. Close examination of boron surface speciation diagrams (Figs. 6 and 7) shows that it is the replacement of highly fractionated B-phenolic complexes ($\alpha_{BL_{P1}^- - III} = 0.954$ –0.960, $\Delta = -41$ – -47%) by more weakly fractionated B-phenolic complexes ($[\alpha_{BL_{P2}^- - III}] = 0.981$ –0.983, $\Delta = -18$ – -19%) that explains the rapid decrease of isotope fractionation at $\text{pH} > 9$.

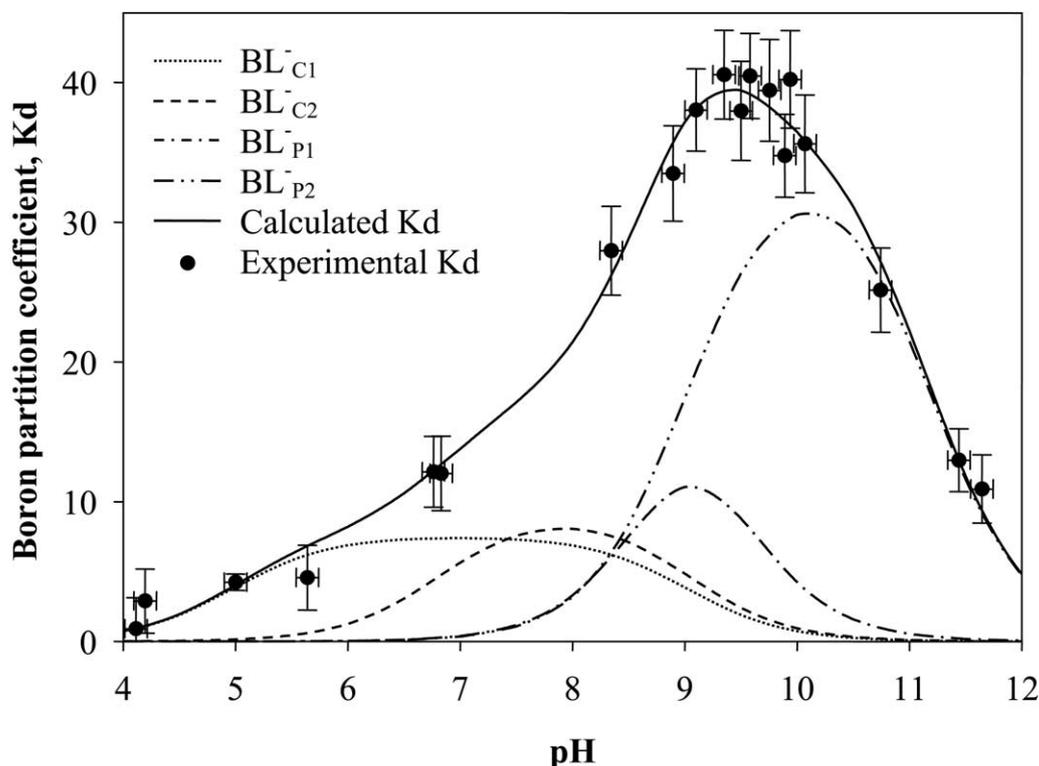
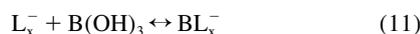


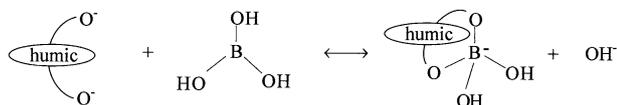
Fig. 7. Boron adsorption (K_d) as a function of pH modeled with four complexes formed on two carboxylic and two phenolic functions. Values of model parameters are listed in Tables 1 and 3.

5. DISCUSSION

The combination of the various macroscopic, spectroscopic, and modeling techniques employed in this study provides important insights on the mechanisms that control boron sorption on humic acids and its related isotopic fractionation. Both the three- and four-site model accurately describe boron sorption and isotopic fractionation with the following reactions occurring on each type of HA sites and in aqueous solution:



which can be geometrically viewed as



This sketch is consistent with boron preferentially forming tetrahedrally coordinated chelates with organic functional groups (Oxspring et al., 1995; Taylor et al., 1996; Schmitt-Kopplin et al., 1998), and the ^{11}B NMR evidence presented in this study that boron is adsorbed as tetragonal complexes on the surface of humic acid.

Values calculated in this study for the acidity constants of the ionizable sites present in humic acid show that one (three-site model) or two sites (four-site model) accommodate carboxylic functions ($\text{pK}_a = 5.0\text{--}5.1$ and 6.8), while the two others corre-

spond to phenolic functions ($\text{pK}_a = 8.4\text{--}9.1$ and 11.2). Our NMR spectroscopy study (see section 3.3 and Fig. 4) provides deeper insights on the nature of these sites. The chemical shift observed at 1.5 ppm likely corresponds to a 1,3-diol six-membered ring complex affected by strong steric strains that should both decrease its stability (Martell and Hancock, 1996) and induce important isotopic fractionation (Fig. 10). This shift is thus consistent with the BL_{P1}^- complex evidenced by FITEQL modeling (Herbelin and Westall, 1996; $\text{pK}_a = 8.4\text{--}9.1$ and $\log K_{BL_{P1}^-} = 2.8\text{--}3.0$), which exhibits the strongest isotopic fractionation ($\alpha_{BL_{P1}^- - III} = 0.954\text{--}0.960$, $\Delta = -41\text{--}47\%$). The second NMR peak at 5.5 ppm could correspond to a 1,2-diol or a dicarboxylic complex. Both complexes are likely to form and could correspond to BL_C^- (dicarboxylic) and BL_{P2}^- (1,2-diol) as evidenced by the values of the acidity constants derived for these sites. BL_C^- corresponds to B sorption on a weak acid group, probably an aliphatic dicarboxylic acid, which implies again the formation of a six-membered ring, but in this case, the absence of π bonding gives more freedom to surface boron, thus decreasing steric strains. This explains that the isotopic fractionation associated with the formation of BL_C^- , although significant, is smaller ($[\alpha_{BL_C^- - III}] = 0.973\text{--}0.978$, $\Delta = -27\text{--}22\%$) than that for BL_{P1}^- . BL_{P2}^- is a 1,2-diol complex formed on an aromatic cycle. The five-membered ring conformation of this complex is more stable than those of the other B complexes and results in both higher formation constant ($\log K_{BL_{P2}^-} = 4.8\text{--}4.9$) and lower isotopic fractionation ($\alpha_{BL_{P2}^- - III} = 0.981\text{--}0.983$, $\Delta = -19\text{--}18\%$) comparable to that occurring in solution between B(III) and B(IV). Note the sign and amplitude of the calculated Δ values for the

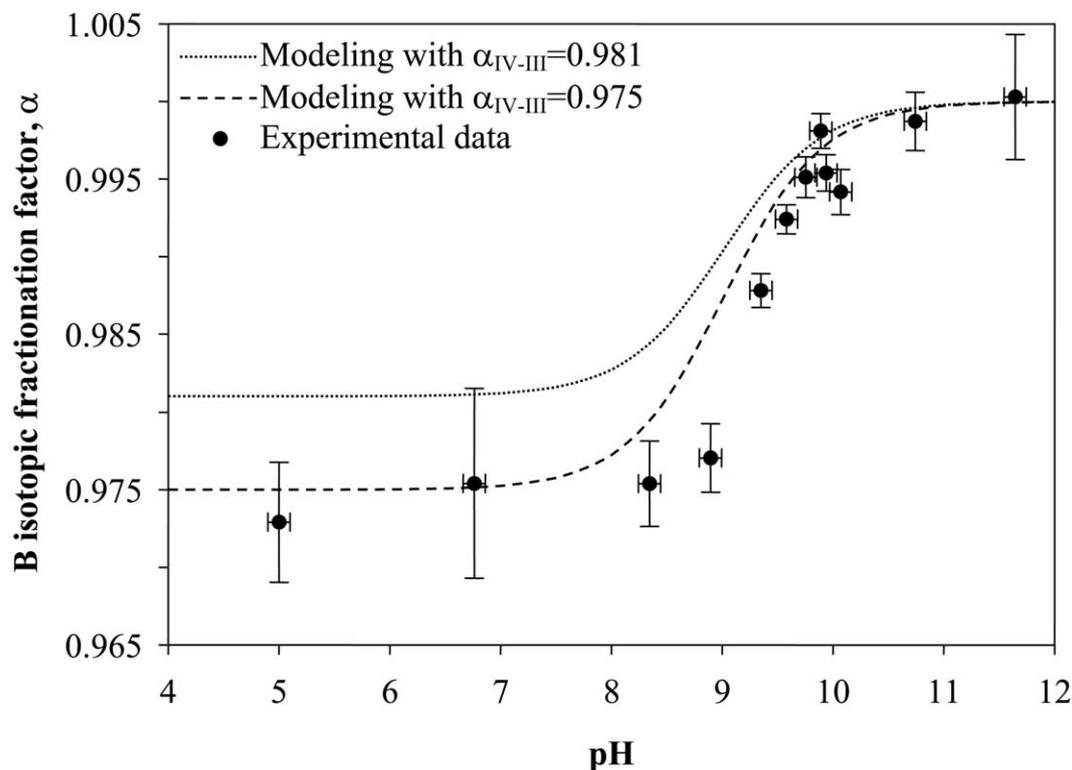


Fig. 8. Modeling of boron isotopic fractionation, assuming it resulted solely from the fractionation between aqueous boric acid and borate ion (see section 4.2.1).

different species are consistent with results of quantum mechanical calculations (Criss, 1999) that predict that the heavier isotope (i.e., ^{11}B) should concentrate in the species in which it is bonded most strongly (i.e., trigonal boric acid with shorter B-O bonds) and that among tetrahedral boron species, it is the least stable six-membered ring complex that should be the most depleted in ^{11}B .

The model generated in this study probably provides a simplified picture of speciation at the humic acid-solution interface, but it accounts accurately for our experimental results both on boron sorption and its isotopic fractionation. Moreover, it clearly shows that boron isotopic fractionation during adsorption onto humic acids depends not only on the aqueous speciation of this element but also on the distribution and structure of the surface complexes it forms.

6. CONCLUDING REMARKS AND GEOCHEMICAL IMPLICATIONS

The present study has several important implications for both the mechanism of boron sorption onto organic surfaces and the significance of boron isotopic fractionation in surficial environments.

1. Boron adsorption at 25°C on a purified Aldrich humic acid (HA) is rapid and pH-dependent, and its extent is distinctly higher than that observed on clay minerals. B adsorption curve is bell-shaped, which is typical of anion complex sorption, with a maximum occurring at $9 \leq \text{pH} \leq 10$.
2. Experiments performed in this study demonstrate for the first time that B sorption on HA strongly fractionates boron isotopes. Isotope fractionation, with ^{11}B being depleted at the surface of HA, is solution pH-dependent, reaching a maximum at $5 < \text{pH} < 9$ ($\alpha = 0.975$, $\Delta = -25\%$) and decreasing very sharply at $9 < \text{pH} < 10$.
3. Combined spectroscopic (^{11}B NMR) and thermodynamic analyses of B sorbed on HA surface show that this element forms tetrahedrally coordinated five- or six-membered ring chelates, most likely 1,2-diol and 1,3-diol complexes at alkaline pH ($8 < \text{pH} < 12$) and dicarboxylic complexes at near-neutral conditions ($5 < \text{pH} < 9$).
4. Results of this study clearly show that B isotopic fractionation during sorption onto HA depends not only on boron aqueous speciation (relative concentrations of boric acid and borate ion) but also on the distribution and structure of the surface complexes formed. Calculation of the isotope fractionation factors between aqueous boric acid and boron surface complexes demonstrates that fractionation is much higher upon the formation of the strained six-membered ring 1,3-diol complex ($\alpha_{\text{III-BL-p1}} = 0.954-0.960$, $\Delta = -41/-47\%$) than that of the much more stable five-membered ring 1,2 diol ($\alpha_{\text{III-BL-p2}} = 0.981-0.983$, $\Delta = -18-19\%$). Boron isotopic fractionation following its sorption onto humic acid is significantly higher than that expected from the simple change of boric acid aqueous speciation as a function of pH, and thus the only knowledge of α between aqueous $\text{B}(\text{OH})_3$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$ is not sufficient to model boron

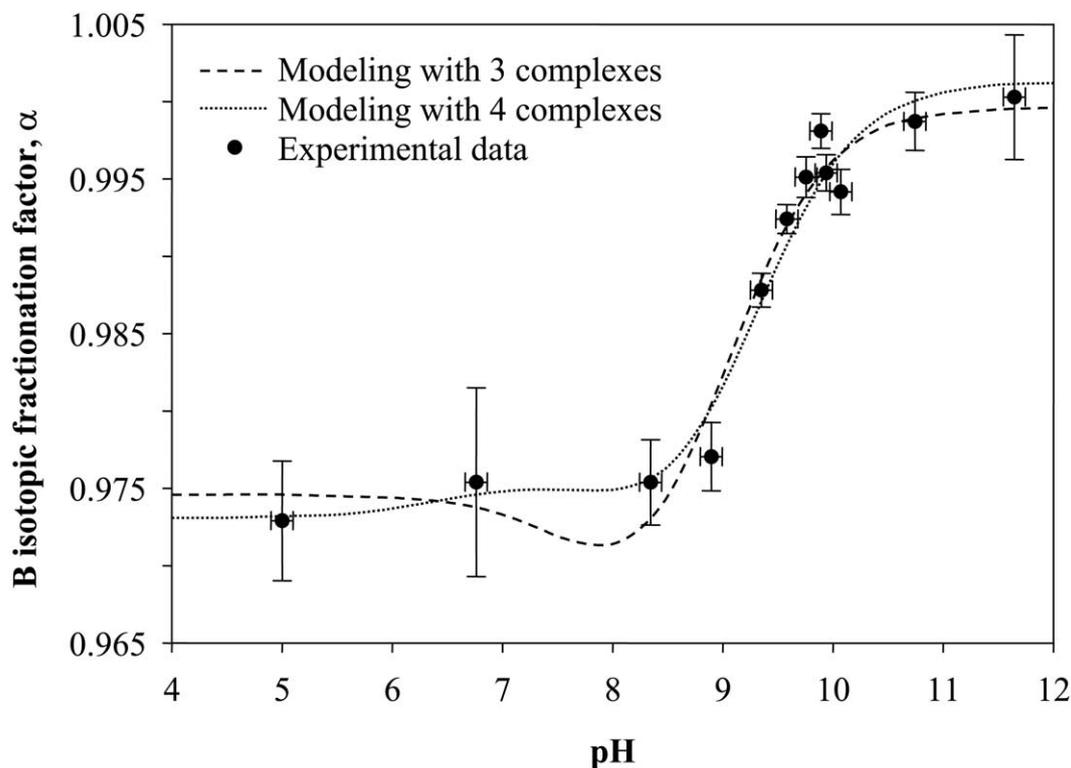


Fig. 9. Modeling of sorption-dependent boron isotopic fractionation with three and four surface complexes. Values of isotopic fractionation factors are listed in Table 3.

isotope fractionation. This occurs because the structure (coordination number, bonds lengths and angles, etc.) of boron surface complexes is not the same as that of boron aqueous complexes. Similar results have been obtained in a recent study of boron isotopic fractionation during sorption onto goethite and Mn oxides (Lemarchand et al., 2003), or the IRA 743 resin (Lemarchand, 2001), thus further confirming that, despite the bonding of boron to oxygen atoms in both its aqueous and surface complexes, the important steric strains induced by its sorption on discrete surface sites can cause significant isotopic fractionation.

The results obtained in this study should allow better constraint in several important features of the boron geochemical cycle.

An ancient and still unresolved problem of boron geochemistry is the enrichment of boron in shales (up to 100 ppm) compared to the granitic continental crust (10 ppm; Goldschmidt and Peters, 1932). It has been suggested that this enrichment originates in the sorption of seawater boron on clay sediments through several weathering and deposition cycles (Schwarz et al., 1969; Perry, 1972; Palmer et al., 1987; Spivack et al., 1987; Williams et al., 2001a). Our study demonstrates that boron sorption onto organic surfaces is an additional process that may contribute to the enrichment of sedimentary materials in B. Taking a flux of 0.07 Pg (10^{15} g) of organic carbon to the present day ocean and assuming that 70% of riverine carbon is in the form of humic acids (50% carbon), it is found with a $K_d \sim 30$ at pH = 8.3

that $1.3 \cdot 10^{10}$ g of boron can be adsorbed on organic surfaces and scavenged into the estuaries. This value is lower than those generally invoked for boron output fluxes: $27 \cdot 10^{10}$ g for oceanic crust alteration, $13 \cdot 10^{10}$ g for boron adsorption on sediments, and $6 \cdot 10^{10}$ g for B coprecipitation in carbonates (Lemarchand et al., 2000), but is of the same order of magnitude as the last value. The adsorption of seawater boron onto humic/organic acids is therefore a significant process that can contribute to ^{11}B enrichment in seawater.

The results of this study also shed new light on the continental paths of boron geochemical cycle. Because high concentrations of organic matter are available in soils and rivers, boron sorption on these materials, especially in soils of high pH, is likely to yield significant ^{11}B enrichments in soil solutions and rivers. In the same manner as its adsorption (and coprecipitation) on clays or Fe oxyhydroxides, boron surface complexation on organic ligands may explain, to a significant extent, the isotopic shift observed in river waters ($\Delta = 20\%$; Lemarchand et al., 2002b) or in soil minerals (Rose et al., 2000) compared to the continental crust. This can be demonstrated by the following rough estimate: On a global scale, the soil's organic carbon content ranges from 5 to 100 kg C/m³ (FAO-Unesco 1974). Taking a mean soil porosity of 50%, approximate concentrations of humic acids in soils range between 20 and 400 mg of humic acids per g of soil water (water-saturated conditions). With a mean boron concentration of 5 to 10 $\mu\text{g/L}$ in soil solutions (taken the same as in rivers) and a K_d value of 10 (pH = 7), it follows that boron uptake onto organic matter should

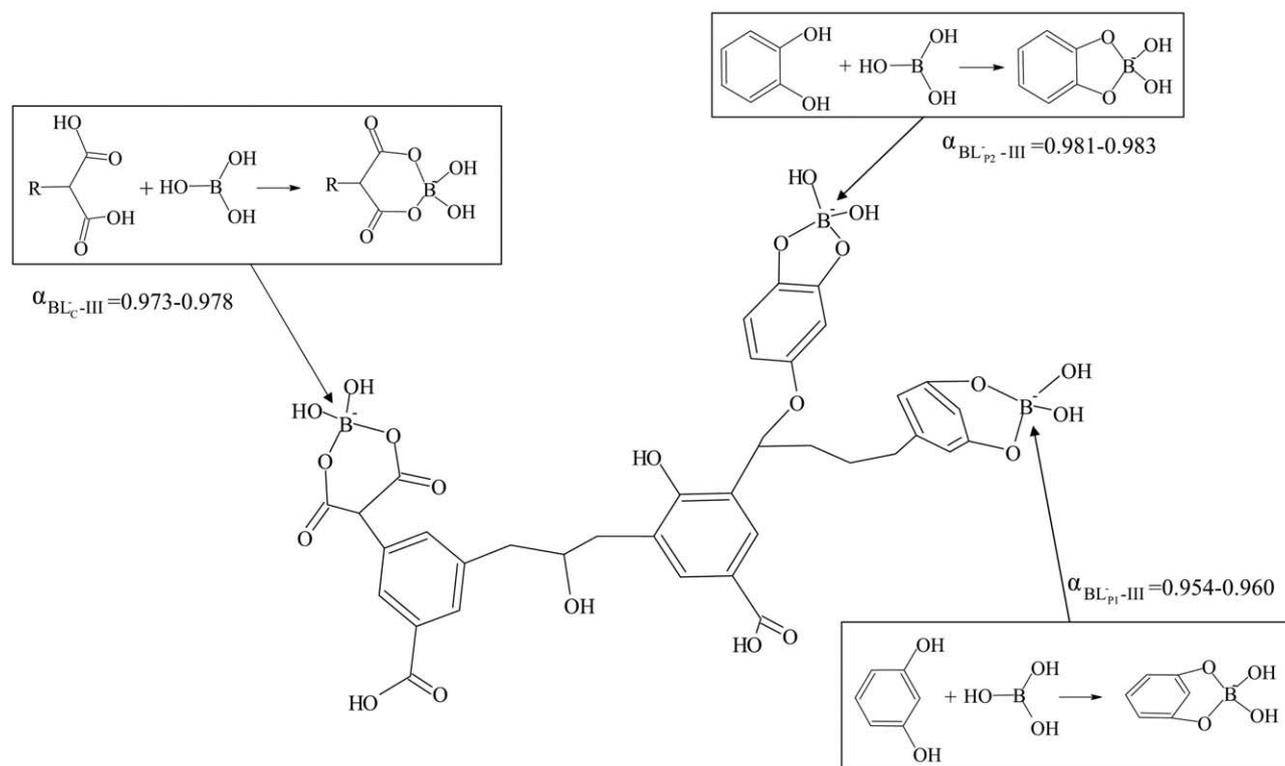


Fig. 10. Schematic structures of boron surface complexes formed within the framework of the three-site and four-site models. It is assumed that the structures of boron surface complexes are the same in the two models with, in the case of the four-site model, an additional BL_C complex formed on weaker carboxylic functions.

produce an isotopic shift of 16 to 20‰ in solution. Note that with the typical dissolved boron concentrations found in rivers, the mean organic content of rivers (10 mg/L) is too low to generate a significant isotopic shift. We therefore conclude that the interaction in soils of aqueous boron with humic substances is a significant process that can explain the ^{11}B enrichment measured in rivers. This outcome will have to be confirmed by field data.

Finally, the results of this paper have important implications for the fractionation of boron isotopes by living organisms. Boron is well known to be one of the essential microelements for higher plants, where it is found to accumulate in stalks, roots, and cell walls. It is likely to participate in the stabilization of cell membranes through the formation of boron-containing complexes with *cis*-diol configurations (see Dembitsky et al. (2002) for a recent review). Its concentration ranges between 10 and 50 ppm (Park and Schlesinger, 2002). Based on our results, it is clear that boron complexation with the organic groups present in the cell walls of plants, algae, diatoms, and bacteria should lead to important ^{11}B enrichment in the liquid phase. Conversely, organic tissues are expected to be depleted in ^{11}B compared to the soil feeding solutions. Boron chemical and isotopic analyses in plants and living organisms are extremely scarce, and much more data are needed to approximate their impact on boron aquatic composition, and more generally, on boron geochemical cycle.

Acknowledgments—This study was supported by Programme National de Recherches Sols et Erosion (PNSE) of Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and by a Ph.D. fellowship to E. L. from the French Ministère de l'Enseignement et de la Recherche. ^{11}B MAS NMR analyses were performed by Lionel Montagne at the Laboratoire de Cristalochimie et Physicochimie du Solide, UPRESA CNRS 8012, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, France. We are grateful to Lionel Montagne for his help in the interpretation of NMR spectra. Elemental composition of humic acids was determined at the Service Central d'Analyses, USR 59-CNRS, France. Jocelyne Escalier and Carole Causserand are thanked for performing DOC analyses, Remi Freydtier and Frederic Candaudap are thanked for their help with ICP-MS analyses. We also would like to thank Oleg Pokrovsky for his advice for the design of sorption experiments and acid-base titrations, Stephan Kohler for his knowledge of humic substance, and Damien Lemarchand and Benjamin Chetelat for help with isotopic analyses and helpful discussions. We are grateful to Garrison Spósito, N. Gary Hemming, Marc Chaussidon, and an anonymous reviewer whose insight and thorough reviews helped us to greatly improve this manuscript. This work represents INSU-PNSE and IPGP contributions n°374 and n°2025, respectively.

Associate editor: G. Spósito

REFERENCES

- Anderson D. M. and Archer D. (2002) Glacial-interglacial stability of ocean pH inferred from foraminifer dissolution rates. *Nature* **416**, 70–73.
- Anovitz L. M. and Grew E. S. (2002) Mineralogy, petrology and geochemistry of boron: An introduction. In *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, v. 33, Reviews in Mineralogy (ed.

- Grew E. S. and Anovitz L. M.), pp. 140, Mineralogical Society of America.
- Baes C. F. and Mesmer R. E. (1976) *The Hydrolysis of Cations*. Wiley.
- Chetelat B., Gaillardet J., Freydisier R., and Negrel Ph. (2005) Boron isotopes in precipitation: Experimental constraints and field evidence from French Guiana. *Earth Planet Sci. Lett.* (in press).
- Clark M. M. and Lucas P. (1998) Diffusion and partitioning of humic acid in a porous ultrafiltration membrane. *J. Membr. Sci.* **143**, 13–25.
- Criss R. E. (1999) *Principles of Stable Isotope Distribution*. Oxford University Press.
- de Wit J. C. M., van Riemsdijk W. H., and Koopal L. K. (1993) Proton binding to humic substances. 1. Electrostatic effects. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2005–2014.
- Dembitsky V. M., Smoum R., Al-Quntar A. A., Ali H. A., Pergament I., and Srebnik M. (2002) Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms. *Plant Science* **163**, 931–942.
- FAO-Unesco (1974) *Soil Map of the World, 1:5000000*. Unesco, Paris.
- Gaillardet J., Lemarchand D., Göpel C., and Manhès G. (2001) Evaporation and sublimation of boric acid: application for boron purification from organic rich solutions. *Geostand. Newsl.* **25**, 67–75.
- Goldberg S. and Glaubig R. A. (1985) Boron adsorption on aluminum and iron oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**, 1374–1379.
- Goldberg S. and Glaubig R. A. (1986) Boron adsorption and silicon release by the clay minerals kaolinite, montmorillonite and illite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 1442–1446.
- Goldberg S., Lesch S. M., and Suarez D. L. (2000) Predicting boron adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**, 1356–1363.
- Goldschmidt V. M. and Peters C. (1932) Zur geochemie des bors. Teil I, II. Nachrichten akad wissenschaften göttingen. *Math-Phys Klasse* **5**, 528–545.
- Gu B. and Lowe L. E. (1990) Studies on the adsorption of boron on humic acids. *Can. J. Soil Sci.* **70**, 305–311.
- Hawthorne F. C., Burns P. C., and Grice J. D. (2002) The crystal chemistry of boron. In *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, v. 33, Reviews in Mineralogy (ed. Grew E. S. and Anovitz L. M.), pp. 41–116, Mineralogical Society of America.
- Helgeson H. C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressure. *Am. J. Sci.* **267**, 729–804.
- Hemming N. G. and Hanson G. N. (1992) Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 537–543.
- Hemming N. G., Reeder R. J., and Hanson G. N. (1995) Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 371–379.
- Herbelin A. and Westall J. C. (1996) *FITEQL*, Version 3.2, Department of Chemistry, Oregon State University.
- Kakahana H., Kotaka M., Satoh S., Nomura M., and Okamoto M. (1977) Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 158–163.
- Keren R. and Mezuman U. (1981) Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. *Clays Clay Miner.* **29**, 198–204.
- Leeman W. P. and Sisson V. B. (2002) Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. In *Boron: Mineralogy, Petrology and Cosmochemistry*, v. 33, Reviews in Mineralogy (ed. Grew E. S. and Anovitz L. M.), pp. 645–708, Mineralogical Society of America.
- Lehto T. (1995) Boron retention in limed forest mor. *For. Ecol. Manag.* **78**, 11–20.
- Lemarchand D. (2001) *Géochimie Isotopique du Bore: Erosion Continentale, Bilan Océanique et Paléo-pH*. Ph.D. Thesis, Université Denis Diderot.
- Lemarchand D., Gaillardet J., Lewin E., and Allègre C. J. (2000) The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature* **408**, 951–954.
- Lemarchand D., Gaillardet J., Gopel C., and Manhès G. (2002a) An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chem. Geol.* **182**, 323–334.
- Lemarchand D., Gaillardet J., Lewin E., and Allègre C. J. (2002b) Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chem. Geol.* **190**, 123–140.
- Lemarchand E., Gaillardet J., and Schott J. (2003) Boron sorption and isotopic fractionation on humic acid and goethite. *Geophys. Res. Abs.* **5**, 10065.
- MacPhail M., Page A. L., and Bingham F. T. (1972) Adsorption interactions of monosilicic and boric acid on hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Sci.* **36**, 510–514.
- Martell A. E. and Hancock R. D. (1996) *Metal Complexes in Aqueous Solutions*. Plenum Publishing.
- Martell A. E. and Smith R. M. (1997) *NIST Standard Reference Database 46*, Version 3.0, NIST Standard Reference Data, Gaithersburg, MD.
- Masini J. C., Abate G., Lima E. C., Hahn L. C., Nakamura M. S., Lichtig J., and Nagatomi H. R. (1998) Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. *Anal. Chim. Acta* **364**, 223–233.
- Oxspring D. A., McClean S., O’Kane E., and Smyth W. F. (1995) Study of the chelation of boron with azomethine H by differential pulse polarography, liquid chromatography and capillary electrophoresis and its analytical applications. *Anal. Chim. Acta* **317**, 295–301.
- Palmer M. R., Spivack A. J., and Edmond J. M. (1987) Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2319–2323.
- Park H. and Schlesinger W. H. (2002) Global biogeochemical cycle of boron. *Global Biogeochem. Cycles* **16**, doi:10.1029/2001GB001766.
- Peak D., Luther G. W. III, and Sparks D. L. (2003) ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2551–2560.
- Pearson P. N. and Palmer M. R. (2000) Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature* **406**, 695–699.
- Perry E. A. J. (1972) Diagenesis and the validity of the boron paleosalinity technique. *Am. J. Sci.* **272**, 150–160.
- Pokrovski G. S., Schott J., and Sergeev A. S. (1995) Experimental determination of the stability constants of NaSO_4^- and $\text{NaB}(\text{OH})_4^-$ in hydrothermal solutions using a new high-temperature sodium-selective glass electrode—Implications for boron isotopic fractionation. *Chem. Geol.* **124**, 253–265.
- Rose E. F., Chaussidon M., and France-Lanord C. (2000) Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 397–408.
- Sanchez-Valle C. (2003) *Etude Expérimentale des Propriétés Thermodynamiques des Fluides Aqueux de Haute Pression: Spéciation et Réactivité Chimique*. Ph.D. Thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon.
- Sanyal A., Hemming N. G., Broecker W. S., Lea D. W., Spero H. J., and Hanson G. N. (1996) Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: evidence from culture experiments. *Paleoceanography* **11**, 513–517.
- Sanyal A., Nugent N., Reeder R. J., and Bijma J. (2000) Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1551–1555.
- Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Garrison A. W., Freitag D., and Kettrup A. (1998) Influence of borate buffers on the electrophoretic behavior of humic substances in capillary zone electrophoresis. *Anal. Chem.* **70**, 3798–3808.
- Schwarcz H., Agyei E., and McMullen C. (1969) Boron isotopic fractionation during clay adsorption from seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**, 1–5.
- Sims J. R. and Bingham F. T. (1967) Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials: I. Layer silicates. *Soil Sci.* **31**, 728–732.
- Sims J. R. and Bingham F. T. (1968) Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials: III. Iron and aluminum-coated layer silicates and soil materials. *Soil Sci.* **32**, 369–373.

- Spivack A. J. and Edmond J. M. (1986) Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the cesium metaborate cation. *Anal. Chem.* **58**, 31–35.
- Spivack A. J., Palmer M. R., and Edmond J. M. (1987) The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1939–1949.
- Su C. and Suarez D. L. (1995) Coordination of adsorbed boron: a FTIR spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 302–311.
- Taylor M. J., Grigg J. A., and Laban I. H. (1996) Triol borates and aminoalcohol derivatives of boric acid: their formation and hydrolysis. *Polyhedron* **15**, 3261–3270.
- Vengosh A., Kolodny Y., Starinsky A., Chivas A. R., and McCulloch M. T. (1991) Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2901–2910.
- Westall J. C., Jones J. D., Turner G. D., and Zachara J. M. (1995) Models for association of metal ions with heterogeneous environmental sorbents. 1. Complexation of Co(II) by leonardite humic acids as a function of pH and NaClO₄ concentration *Environ. Sci. Technol.* **29**, 951–959.
- Wieser M. E., Iyer S. S., Krouse H. R., and Cantagallo M. I. (2001) Variations in the boron isotope composition of coffee arabica beans. *Appl. Geochem.* **16**, 317–322.
- Williams L. B., Hervig R. L., Holloway J. R., and Hutcheon I. (2001a) Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1769–1782.
- Williams L. B., Hervig R. L., Wieser M. E., and Hutcheon I. (2001b) The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA. *Chem. Geol.* **174**, 445–461.
- Zeebe R. E., Sanyal A., Ortiza J. D., and Wolf-Gladrow D. A. (2001) A theoretical study of the kinetics of the boric acid-borate equilibrium in seawater. *Mar. Chem.* **73**, 113–124.

CHAPITRE IV :
FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE
DU BORE LORS DE SON
ADSORPTION SUR LES OXYDES
METALLIQUES

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la composition isotopique du bore dissous dans les eaux continentales pouvait être fortement altérée lors des interactions de cet élément avec la matière organique des sols. Nous savons également que le bore subit des fractionnements isotopiques significatifs lors de son adsorption sur les argiles (Palmer et al., 1987). Afin de mieux contraindre l'influence des sols sur la composition isotopique du bore, il apparaît indispensable d'étudier la réactivité et le comportement isotopique du bore en présence des autres constituants importants des sols que sont les oxydes métalliques. Il est bien connu que le bore s'adsorbe sur les oxydes de fer et d'aluminium (Goldberg et Glaubig, 1985), mais les fractionnements isotopiques associés à cette adsorption n'ont jamais été mesurés.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de nos expériences d'adsorption du bore sur un oxy- hydroxyde de fer, la goethite, et un oxyde de manganèse, la birnessite. A partir de la mesure du taux d'adsorption du bore à la surface de ces oxydes en fonction du pH et de sa concentration (isothermes de Langmuir), de l'étude des complexes surfaciques formés par spectroscopie infrarouge et de la modélisation thermodynamique des équilibres chimiques surfaciques, nous avons déterminé la nature et la concentration des complexes formés par le bore à la surface de la goethite et de la birnessite. Nous avons ensuite relié à la nature des complexes surfaciques formés les fractionnements isotopiques mesurés lors de l'adsorption du bore sur ces minéraux .

Nous avons ainsi pu montrer que le bore peut s'adsorber fortement à la surface de ces deux oxydes avec un coefficient d'adsorption ($K_d = [B_{\text{adsorbé}}] / [B_{\text{aqueux}}]$) qui atteint à pH=8-9 la valeur maximum de 39 et 34 pour la goethite et la birnessite, respectivement. Lors de la sorption de B sur la goethite, la surface est s'enrichie fortement en ^{10}B par rapport à la solution, avec un fractionnement isotopique maximum à pH acide et neutre $\Delta = (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{adsorbé}} - (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{aqueux}} = -40\text{‰}$. Un comportement différent est observé lors de son adsorption sur la birnessite. Le fractionnement isotopique du bore n'atteint que -15‰ à pH acide, et à pH basique, on observe un enrichissement de la surface en ^{11}B avec un fractionnement isotopique égal à +23‰. Nous avons pu montrer que ces différences de comportement vis-à-vis des isotopes du bore sont imputables à la structure surfacique des complexes formés, les complexes bidendates entraînant de forts fractionnements isotopiques, alors qu'un fractionnement très faible est observé lors de la formation de complexes de sphères externes.

Enfin, nous montrons sur l'exemple des sols tropicaux des bassins de Nsimi et de Rio Icacos que l'adsorption du bore sur les oxydes de fer peut fortement affecter la composition isotopique du bore des eaux ayant drainé ces sols.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article que nous soumis à Earth and Planetary Science Letters.

IV-A Résumé de l'article

IV-A-1 Préparation et caractérisation des oxydes métalliques

Pour cette étude, nous avons utilisé une goethite synthétique commerciale (Sikovit 10E172, BASF, Allemagne) et une birnessite que nous avons synthétisé en suivant la méthode décrite par Loganathan et Bureau (1977).

La goethite BASF a été caractérisée par diffraction des rayons X, analyses chimiques par ICPAES, et microscopie à balayage à haute résolution (Prelot, 2001; Prelot et al., 2003). Les diagrammes de rayons X sont conformes avec la structure de la goethite (ASTM 29-713). La composition chimique mesurée par ICP-AES est FeOOH , $0,25\text{H}_2\text{O}$, et les principales impuretés détectées sont S, Si et Ca (respectivement 2600, 720 et 650 ppm). La dimension moyenne des particules de goethite observées par microscopie électronique est égale à $600 \times 80 \times 80$ nm et leur surface spécifique (N_2 -BET) est égale à $17,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur est proche de celle que nous avons nous-même mesurée dans cette étude ($20 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$). La poudre de goethite a été lavée une dizaine de fois à l'eau Milli-Q ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) avant les expériences d'adsorption.

La birnessite a été synthétisée en ajoutant, sous agitation vigoureuse, 400 mL d'HCl 9 M à 4 L d'une solution à 0,2 M de KMnO_4 . Le solide précipité a ensuite été filtré, lavé plusieurs fois à l'eau Milli-Q, puis séché à 50°C pendant 12 heures. Le solide obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X, analyses chimiques (spectroscopie d'absorption atomique) et analyses thermo gravimétriques. La surface spécifique mesurée par la méthode N_2 -BET est égale à $29 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$. Le diagramme de rayons X obtenu correspond à une birnessite mal cristallisée, avec des pics de diffraction à 1,41, 2,43, 3,67, 7,25 Å, et une série de pics mal définis situés entre 1,4 et 2,3 Å. La teneur en eau mesurée par analyse thermo gravimétrique, est égale à $14,25 \pm 1 \%$ massique. Les analyses chimiques ont révélées la présence de potassium et de manganèse, respectivement à des teneurs égales à $41,8 \pm 0,5$ et $497 \pm 5 \text{ mg/g}$. La formule chimique de la birnessite déduite de ces analyses est $\text{K}_{0,1}\text{MnO}_{2,2}, 0,9\text{H}_2\text{O}$.

IV-A-2 Adsorption du bore à la surface des oxydes

Dans une première étude nous avons examiné l'influence du pH sur l'adsorption du bore à 25°C et pour une force ionique (I) des solutions égale à 0,1M. A cette fin, nous avons

ajouté 2 ppm de bore à des suspensions contenant 20 g/L de goethite ou de birnessite dont le pH a été ajusté à des valeurs comprises entre 4 et 12. Après 2 semaines, nous avons séparé la solution du solide par centrifugation puis filtration à 0,22 μm , puis nous avons mesuré la concentration de bore dans la solution par spectro-colorimétrie. La concentration de bore adsorbé a été déterminée par différence avec la concentration dans la solution initiale. L'adsorption augmente avec le pH jusqu'à pH=8, puis diminue au-delà de pH=9. Le maximum du coefficient d'adsorption ($K_d=[B_{\text{adsorbé}}]/[B_{\text{aqueux}}]$) atteint 40 pour la goethite et 35 pour la birnessite.

Afin de quantifier la quantité maximale de bore qui peut s'adsorber à la surface de la goethite et de la birnessite, nous avons réalisé des isothermes d'adsorption à pH=8,2 et I=0,1M. Des quantités de bore croissantes de 1 à 1000 ppm ont été ajoutées à chaque suspension d'oxyde métallique. Après une semaine, la solution et les solides ont été séparés par centrifugation, puis les concentrations de bore en solution et adsorbé sur les solides ont été déterminées par colorimétrie. Les courbes d'adsorption du bore en fonction de sa concentration en solution sont modélisables par des isothermes de Langmuir à deux termes et impliquent des concentrations maximales de bore adsorbé, respectivement égales à 150,2 et 126,5 mmol/kg de solide pour la goethite et la birnessite.

La structure des complexes formés par le bore à la surface des deux oxydes a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à réflectance diffuse (DRIFT) à pH=7,1 et 9,8 pour la goethite et pH=7,2 et 9,2 pour la birnessite. L'étude spectroscopique démontre la formation de complexes du bore trigonaux de sphère interne à la surface de la goethite et de la birnessite. L'analyse infrarouge met aussi en évidence la formation à la surface de la birnessite de complexes trigonaux de sphère externe. Ces analyses n'ont pas permis de détecter sans ambiguïté des complexes tétraédriques mais la présence de tels complexes peut avoir été masquée par les bandes d'adsorption des deux oxydes (908 cm^{-1} pour la goethite et 918 cm^{-1} pour la birnessite).

Les constantes de stabilité des complexes du bore formés à la surface de la goethite et de la birnessite ont été calculées en modélisant les courbes d'adsorption en fonction du pH à l'aide du logiciel FITEQL 3.2. L'adsorption du bore à la surface de la goethite a pu être modélisée dans le cadre de modèles à capacitance constante et à couche diffuse. Elle est très bien décrite par la formation d'un complexe trigonal et d'un complexe tétraédrique, tous deux de sphère interne. L'adsorption du bore à la surface de la birnessite a pu être modélisée avec précision dans le cadre d'un modèle à triple couche, par la formation de trois complexes

surfaciques différents, un complexe trigonal de sphère externe, et deux complexes de sphère interne -un trigonal et un tétraédrique.

IV-A-3 Fractionnements isotopiques du bore lors de son adsorption sur les oxydes métalliques

Le coefficient de fractionnement isotopique ($\alpha = (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{adsorbé}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{aqueux}}$) entre bore adsorbé sur la goethite ou la birnessite et bore dissous a été déterminé en fonction du pH à partir de la mesure de la composition isotopique du bore dissous en équilibre avec le bore adsorbé. Les compositions isotopiques ont été déterminées par la mesure de l'ion Cs_2BO_2^+ aux masses 308 et 309 au PTIMS. La composition isotopique du bore adsorbé a été calculée en effectuant le bilan de masse entre le bore dissous à l'équilibre et le bore introduit initialement.

Le fractionnement mesuré lors de l'adsorption du bore sur la goethite est très important ($\alpha = 0,960$, $\Delta = -40\%$) avec un enrichissement en ^{10}B de la surface à pH acide et neutre. Lorsque le pH augmente, le fractionnement isotopique diminue et devient quasiment nul à $\text{pH} > 10$. Lors de l'adsorption du bore sur la birnessite, la surface est aussi enrichie en ^{10}B à pH acide et neutre, mais avec un fractionnement isotopique moins important que dans le cas de l'adsorption à la surface de la goethite ($\alpha = 0,984$, $\Delta = -16\%$). Lorsque le pH augmente, le fractionnement isotopique diminue, s'annule à $\text{pH} \sim 9$, puis à $\text{pH} > 9$ la surface de la birnessite s'enrichit en ^{11}B par rapport à la solution ($\alpha = 1,023$, $\Delta = +23\%$ à $\text{pH} = 10,76$).

En utilisant les constantes de stabilité des différents complexes surfaciques formés par le bore en fonction du pH à la surface de la goethite et de la birnessite, nous avons ajusté par la méthode des moindres carrés les valeurs des coefficients de fractionnement isotopique entre chaque complexe et l'acide borique afin de reproduire, pour chaque oxyde, les courbes expérimentales de fractionnements isotopiques du bore en fonction du pH. Dans le cas de la goethite, cette modélisation montre, de façon surprenante, que le complexe trigonal est plus fractionné par rapport à l'acide borique ($\alpha = 0,958$) que le complexe tétraédrique ($\alpha = 0,978$). Ceci est certainement dû à la formation de complexes bidentates affectés de plus fortes contraintes stériques dans le cas des complexes trigonaux que tétraédriques, comme le montre le calcul des angles OBO des complexes attachés aux arêtes des octaèdres FeO_6 de la goethite. Dans le cas de la birnessite, la formation de complexes trigonaux de sphère externe de structure identique à celle de l'acide borique en solution peut expliquer à la fois le faible

fractionnement isotopique observé à pH acide et l'enrichissement surfacique en ^{11}B mesuré à pH basique lorsque l'ion borate tétraédrique est majoritaire en solution.

Enfin, nous montrons sur l'exemple des bassins tropicaux de Nsimi et de Rio Icacos que dans un sol particulièrement riche en fer, l'adsorption du bore sur les oxy-hydroxydes de fer peut entraîner un enrichissement en ^{11}B des solutions de sol.

Cette étude montre que l'adsorption du bore à la surface de la goethite et de la birnessite entraîne des fractionnements isotopiques importants de cet élément. Ces fractionnements dépendent fortement de la structure des complexes surfaciques formés. La formation de complexes bidendates fortement distordus entraîne de forts fractionnements isotopiques alors que le bore adsorbé sous forme de complexes de sphère externe n'est quasiment pas fractionné par rapport à l'acide borique. Cette étude montre également que les oxydes métalliques présents dans les sols peuvent exercer un contrôle important sur la composition isotopique du bore dans les eaux continentales, en particulier dans les sols riches en oxydes comme les latérites. Afin de contraindre correctement l'influence des sols sur la composition isotopique du bore dans les eaux continentales, il convient cependant d'étendre l'étude systématique entamée dans ce travail à l'ensemble des phases présentes dans les sols.

IV-B Article: Isotopic effects associated with the sorption of boron onto Fe and Mn oxides

Emmanuel Lemarchand, Jacques Schott and Jérôme Gaillardet

ABSTRACT

Although the pH-dependant property of boron isotopes to be fractionated between a solution and a precipitating mineral has been widely used in Earth Sciences, especially for reconstructing ancient seawater pH, the mechanisms by which boron adsorbs on solids or co-precipitates in minerals are still poorly known. Here we have investigated boron isotopic fractionation during adsorption on goethite (α -FeOOH) and birnessite ($K_{0.1}MnO_{2.2}, 0.9H_2O$) as a function of solution pH at $T=25^\circ C$ and $I=0.1M$. Maximum partition coefficient (K_d) between adsorbed and aqueous boron, equal to 39 and 34 for goethite and birnessite, respectively, are observed at $pH=8-9$. B adsorption at the surface of goethite induces its strong pH-dependent isotopic fractionation ranging from -40 ‰ (^{10}B enrichment on goethite) at $pH<8$, to zero at $pH>10$. During adsorption on birnessite at acid and neutral pH, boron isotopic fractionation is lower than during its sorption on goethite ($\Delta=-15\text{‰}$), decreases (α increases) with increasing pH above $pH=8$, and reverses at $pH>9$: ^{11}B enrichment ($+23\text{ ‰}$ at $pH = 10.8$) is observed at birnessite surface. Based on combined infrared (DRIFT) spectroscopic analysis and computer modeling of B speciation at oxides-solution interfaces, the observed isotopic fractionations can be rationalized by the formation of trigonal and tetrahedral boron inner-sphere complexes on goethite surface, and tetrahedral inner-sphere and trigonal outer-sphere and inner-sphere complexes on birnessite surface. B isotopic fractionation is strongly dependent on the structure of surface complexes formed: the high steric strain induced by the formation of trigonal boron bidendate binuclear complexes at goethite surface leads to a much higher isotopic fractionation (isotopically lighter sorbed boron) than that following the formation of tetrahedral bidendate binuclear complexes. Conversely, the formation at birnessite surface of trigonal outer-sphere complexes, having almost the same isotopic composition than aqueous boric acid, accounts for the heavier isotopic composition of birnessite than goethite boron, both at acid and alkaline pH.

These results show that, in nature, an important ^{11}B enrichment is expected in waters in equilibrium with iron or manganese oxides and that this enrichment is a function of pH that

changes boron speciation in solution and at solid surfaces. This is typically the case for soil solution in Fe- and Mn-rich environments and in seawater. In addition, the markedly different isotopic fractionation factor, at the same pH, of boron sorbed on goethite and birnessite (at pH=8.2, α is equal to 0.967 and 0.986 for goethite and birnessite, respectively) may be used to determine past ocean pH values without requiring knowledge of ocean past isotopic composition.

1. INTRODUCTION

Boron and boron isotopes are receiving an increasing interest in geochemistry, particularly for tracing Earth's surface processes. Boron has two isotopes, ^{11}B (80.2%) and ^{10}B (19.8%), whose abundance is generally expressed using the classical δ notation:

$$\delta^{11}\text{B} = 1000 \times \frac{\left(\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{sample}} - \left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{standard}} \right)}{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{standard}}}. \text{ Boron isotopes abundances fluctuate widely}$$

at the surface of the Earth, from -50 ‰ for the most ^{11}B depleted materials to $+59 \text{ ‰}$ in the most enriched [1]. Boron has a unique oxidation number and exists in solution as boric acid, a weak acid whose hydrolysis pKa is equal to 9,23 at 25°C [2]. At the common pH values of the Earth's surface fluids, its two aqueous forms, boric acid ($\text{B}(\text{OH})_3$, trigonal) and borate ion ($\text{B}(\text{OH})_4^-$, tetrahedral), therefore coexist. A major fractionation of the two boron isotopes occurs when boron passes from trigonal (boron bound to three oxygens) to a tetrahedral (boron bound to four oxygens) configuration. For example, between aqueous boric acid and tetrahedral borate ion, boron isotopes are fractionated by up to 20 ‰ ($1000 \ln \alpha$), the light isotope being enriched in the borate ion [3]. In solids, boron generally exhibits a tetrahedral coordination [4] and an important fractionation is thus expected when aqueous boric acid is adsorbed or coprecipitated. The pH-dependent property of boron isotopes to fractionate during the coprecipitation of boron into marine carbonates has been used to infer the paleo-acidity of ancient oceans [5-9]. The methods of paleo-pH determination have been calibrated on living culture organisms, but the exact mechanisms of boron incorporation into the carbonate lattice are not known. It is usually assumed that the borate ion is the only aqueous species to be precipitated and that vital effects explain the different isotopic fractionation factors observed in the different carbonate precipitating species [6-15].

However, carbonates are not the only minerals for which boron has an affinity. Clays, oxides and organic molecules also exhibit significant pH-dependant partition coefficient for

boron [16-27]. The interaction of boron with clays and humic acids has been demonstrated to significantly fractionate boron isotopes [27-29] and proposed as a mechanism responsible for the enrichment of seawater in ^{11}B ($\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} = 39.5 \text{ ‰}$) [27, 29, 30]. In continental environments, the use of boron isotopes to investigate chemical weathering reactions has been poorly documented [30, 31]. Recently, Lemarchand et al. [12] analyzed a set of major rivers of the world and calculated a mean average for surface waters of 15-20 ‰ higher than the boron isotopic composition of the continental crust. In a study focusing on the Mackenzie river basin, these authors also came to the conclusion that the variable enrichment of river waters in ^{11}B (up to 20‰ of isotopic variations throughout the basin) were due to the variable intensity of water-rock interactions and they were able to reproduce the observed isotopic variations using a reactive-transport model where dissolution and adsorption are the two main competing mechanisms [32]. In this model, high residence time of water masses lead to a more evolved adsorption path and ^{11}B rich-fluid. These results indicate that the boron isotopic composition of soil solutions, rivers and groundwaters is probably dominated by adsorption and coprecipitation reactions and that detailed studies of boron sorption or coprecipitation on the major mineral phases occurring at the surface of the Earth are necessary to make boron isotopes in natural waters a powerful proxy of chemical weathering reactions.

This paper is devoted to boron isotopic fractionation onto oxides. Although the adsorption of boron onto oxides has been extensively studied, in particular by the agronomical community [16-18, 20-22, 33-37], the related boron isotopes fractionation is not known. In a previous paper [27], we investigated the isotopic effects associated to the sorption of boron onto humic acids and demonstrated not only that boron has a strong affinity for organic matter, but also that its adsorption onto organic surfaces yields important isotopic fractionation, with preferential incorporation of ^{10}B to organic matter. We successfully modeled the pH-dependant isotopic fractionation by a model coupling solution and surface speciation. Different surface complexes form according to pH values and we proposed distinct isotope fractionation factor for each of them. Here, we investigate boron sorption on iron and manganese oxides (goethite and birnessite). This is justified by the abundance of such minerals in soils at the surface of the Earth or by the potential use of oceanic ferro-manganese crusts as a proxy of seawater pH. We performed boron adsorption experiments as a function of pH and measured the associated isotopic fractionation. Combining DRIFT spectroscopy measurements with sorption experiments and computer modeling of chemical speciation at oxides-solution interfaces, we have characterized the structure of boron surface complexes

and have related boron isotopes fractionation to the structural and thermodynamic properties of formed complexes.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Pure synthetic goethite (Sikovit 10E172) was purchased from BASF (Germany). Characterization of this goethite was carried out by Prélot [38] using various techniques (X-ray diffraction, chemical analysis by ICPAES, TEM, high resolution SEM, adsorption isotherms). X-ray diffraction patterns are consistent with the orthorhombic structure of goethite (ASTM 29-713). Goethite chemical composition as derived from ICP-AES analysis is $\text{FeOOH}\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ and the main detected impurities are S, Si and Ca (2600, 720 and 650 ppm, respectively). The mean dimensions of goethite particles from SEM are $600 \times 80 \times 80$ nm and their BET surface area (N_2 sorption) is $17.9 \text{ m}^2/\text{g}$. This value is in good agreement with BET specific surface area measured in this study ($20 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$). Goethite powder used for pH-dependent sorption experiments and adsorption isotherms was washed ten times with MilliQ water ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Birnessite was synthesized in this study according to Loganathan and Bureau [39]. 400 mL of 9 M HCl was added at 25°C to 4 L of a well stirred 0.2 M KMnO_4 solution. Precipitated solid was separated by filtration, washed several times with milli-Q water and dried at 50°C for 12 hours. The crystallographic structure and chemical composition of synthesized Mn oxide was determined via X-ray diffraction (Inel G 3000 powder diffractometer), and thermo-gravimetric (Setaram MTB 10-8 microbalance) and wet chemistry analyses. The obtained XRD pattern is consistent with a poorly crystallized birnessite: signal/background ratio is low but narrow diffraction peaks can be observed at 1.41, 2.43, 3.67 and 7.25 \AA , whereas several poorly defined peaks are apparent between 1.4 and 2.3 \AA . H_2O content, as measured by thermo-gravimetric analysis, was $14.25 \pm 1 \text{ w \%}$. K and Mn concentrations are 41.8 ± 0.5 and $497 \pm 5 \text{ mg/g}$, respectively. From these results, one can assume a composition $\text{K}_{0.1}\text{MnO}_{2.2}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$. Birnessite powder specific surface area was $29 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ as measured by 3-point N_2 adsorption using the BET method.

Experimental solutions were prepared using doubly distilled HCl, and Prolabo Normapur H_3BO_3 , NaCl and NaOH. Reagents were dissolved at the required concentrations

with Milli-Q water. For NaOH, a supplementary purification step on the specific boron resin Amberlite IRA 743 was necessary to remove any trace of boron.

2.2. Adsorption Experiments

2.2.1. pH dependent boron sorption experiments

Adsorption experiments were carried at 25 ± 0.1 °C in acid-cleaned 30 mL polystyrene backbones. They consisted in adding a given amount of boric acid to a preequilibrated suspension of solid at pH ranging from 4 to 12. NaCl, HCl or NaOH were added to obtain a 0.1M ionic strength and to maintain pH at the selected value. Typically, 0.2 mL of a 300 ppm B ($B(OH)_3$) solution was added to 15 mL of a 0.2 M NaCl solution containing 0.6 g of goethite or birnessite; pH was adjusted at the desired value by adding boron free NaOH or bidistilled HCl and then solution volume was completed to 30 mL by adding Milli-Q water. Typical exposure time was about 2 weeks although preliminary kinetic experiments demonstrated that equilibrium was achieved in ~ 5 days. At the end of each run, pH was measured, the suspension was centrifuged during 10 minutes at 2800 g, and the supernatant solution was filtrated through a 0.22 μ m Nylon filter. The boron blank of the entire procedure described above never exceeded 120 ng, which represents 0.2 % of the total amount of boron present in solution. Dissolved iron or manganese concentration, and boron concentration and isotopic composition were measured in the filtrated solutions (see below).

2.2.2 Boron adsorption isotherms

Adsorption isotherms experiences were performed at 25 ± 0.1 °C, pH 8.2 ± 0.1 and $I = 0.1$ M NaCl using 0.4 g/L of solid. 0.06 g of goethite or birnessite was introduced in a 180 mL polystyrene flask, and correct amounts of NaCl 0.1 M and B 2000 ppm-NaCl 0.1 M solutions (both adjusted at pH=8.2) were added to obtain boron aqueous concentrations ranging from 1 to 1000 ppm in a total volume of 150 mL. Exposure time was 7 days. During each run, pH was controlled and maintained constant by adding very small volumes of 0.01 or 0.1 M NaOH. At the end of the run, solid and solution were separated by centrifugation (10 mn, 2800 g), and the supernatant solution was filtrated at 0.22 μ m. Sorbed boron was removed from goethite by adding three times 5 mL of NaOH 10^{-3} M on the solid during two days, and centrifuging the resulting suspension. For birnessite, the same procedure was used to remove

sorbed boron, but HCl 10^{-3} M was used instead of NaOH. Boron concentration was measured in the filtrated and the supernatant solution. Measured desorbed B was corrected for aqueous boron remaining in interstitial solution.

2.3. Solution analysis

Solution pH was measured using a combination glass electrode (Schott Blue Line 12 pH) calibrated on the activity scale with NBS buffers (pH = 4.01, 6.86 and 9.22 at 25°C). Precision of pH measurements was ± 1 mV. Aqueous boron concentrations were determined by the azomethin H colorimetric method at 420 nm using a Technicon analyzer II, with a 50 mm flow cell. Uncertainty on B analyses was ± 0.02 ppm with a detection limit of 0.05 ppm. Fe and Mn concentrations in solution were determined by flameless atomic absorption (Perkin Elmer 5100 PC) with an uncertainty of $\pm 1\%$ and a detection limit of 5 ppb.

2.4. Determination of boron isotopic ratio

Boron isotopic ratios were measured only in solution. The mass conservation equation allowed to deduce adsorbed B isotopic composition from its aqueous composition:

$$R_{\text{Bads}} = \frac{m_{\text{Btot}} \cdot R_{\text{Btot}} - m_{\text{Bsol}} \cdot R_{\text{Bsol}}}{m_{\text{Bads}}} \quad (1)$$

where m_{Bads} , m_{Bsol} , m_{Btot} , R_{Bads} , R_{Bsol} and R_{Btot} stand for the mass and isotopic composition of adsorbed, aqueous and total boron, respectively.

Analyses of B isotopes were performed on two different mass spectrometers. Samples from sorption experiments on goethite were analyzed with a Thomson THN 206 (30 cm radius, 60°) at the Institut de Physique du Globe, Paris. Samples from experiments on birnessite were analyzed with a Thermo Finighan MAT 262 (23 cm radius, 90°) at the Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, Toulouse. The accelerating voltage was fixed at 6 and 8 kV for analyses on goethite and birnessite, respectively. For the two sets of analyses, ion beams were collected in a single collector cup coupled to a $10^{11} \Omega$ resistor. The isotopic ratios were determined using an optimized version of PTIMS cesium borate technique (Cs_2BO_2^+) [40], with addition of graphite, mannitol and HCl. Boron chemical purification and isotopic measurements procedures have been described in details in previous studies [41, 42]. First, remaining Fe or Mn was removed from the solution using the cationic resin Bio-Rad AG 50W-X8. Then, the procedure for B chemical purification consists in

successive loading, rinsing and elution on the boron specific resin Amberlite IRA 743. We used successively a 10 μl and a 3 μl resin column. The final volume of purified solution is equal to 40 μl . Boron is then separated from organic matter traces originating from the resin column using the “microsublimation” technique [41, 42]. The purified boric acid is evaporated at 60 °C and dissolved in 2 μl HCl 0.1 M, 1 μl mannitol 0.055 M and 1 μl CsOH 0.031 M. The obtained solution is loaded step by step on a tungsten filament previously coated with 1 μl of a 13 g/l graphite solution, and dried under heating lamp for 15 minutes. This filament is introduced in the mass spectrometer, and boron isotopic ratios are determined by successive analysis of the ion current at mass 308 ($^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2$), 309 ($^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2$), and 306.5 (reference mass). A typical analysis consists in 15 blocs of 10 cycles. The external reproducibility for analysis of standard NIST SRM 951 is 0.38 ‰ ($\pm 2\sigma$). The ^{17}O contribution is corrected by deducing 0.00078 to the measured 309/308 mass ratio. Repeated analyses of the standard give an averaged isotopic ratio of 4.05123 ± 0.00025 and 4.05074 ± 0.00045 with the Thomson THN 206 and the Thermo Finnigan MAT 262, respectively. The boron blank of this chemical procedure, as measured by isotopic dilution, is 1.4 ng, which represents less than 0.6 % of the total amount of B analyzed. Reproducibility between sample replicate analyses was better than 0.4‰.

2.5. Diffuse-Reflectance Infrared Fourier-Transformed (DRIFT) spectroscopy

Boron complexes formed at pH = 7.3 and pH = 9.2 on the surface of birnessite and at pH = 7.1 and pH = 9.8 on the surface of goethite were characterized by DRIFT spectroscopy. Samples were prepared by equilibrating a solid suspension (goethite: 30 g/L, birnessite: 10 g/L) equilibrated with 0.1 mol/L boric acid at the required pH. After separation from the solution via centrifugation at 2800 g, the solid phase was dried during twelve hours at 40°C.

The diffuse reflectance (DRIFT) spectra were recorded on a Bruker IFS88 FTIR spectrometer with an MCT detector by means of a diffuse reflectance attachment. All the accessories were from Harrick Scientific Co. The spectrometer was purged with CO₂-free dry air (Balston Filter). 50 mg of dry powder were dispersed in 350 mg of KBr, and lightly packed into a 5 mm diameter microsampling cup. The spectra were taken at 4 cm⁻¹ resolution by co-adding up to 200 scans in the 4000-500 cm⁻¹ region. The unit of intensity was defined as $\log(R/R_0)$ where R_0 and R are the reflectivities of the system without and with the

investigated sample, respectively. The contribution of atmospheric water was always subtracted from the spectra.

2.6. Modeling

2.6.1. Speciation calculations

Standard state adopted in the present study for both aqueous and surface species is unit activity for a hypothetical, one molal ideal solution. The activity coefficients γ_i of charged aqueous species were calculated using the Davies equation:

$$\log\gamma_i = Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - C.I \right) \quad (2)$$

where A and C are semi-empirical parameters that depend on temperature and the relative permittivity of the solvent. For this study performed in aqueous solution at 25°C, A and C values were set to 0.509 and 0.3, respectively. I represents the ionic strength of solution, and z_i denotes the charge of the i^{th} species. The thermodynamic constants for boric acid dissociation were taken from [2] and that for the formation of the NaB(OH)_4^0 ion pair was from [43].

Boron surface complexation constants and boron surface speciation were calculated from pH-dependent adsorption experiments using FITEQL 3.2 software [44]. Three different 2-pK surface complexation models were tested: the constant capacitance model, the diffuse layer model, and the triple layer model. For each oxide, we considered a single type of surface hydroxyl group (SOH) that can undergo protonation or deprotonation reactions, and can coordinate aqueous species including boric acid. Considered surface and aqueous reactions are listed in appendix A.

2.6.2. Isotopic calculations

Boron isotopes fractionation factor α between solution and goethite or birnessite surface was deduced from boron aqueous and surface speciation calculations. Isotope fractionation factors $\alpha_{\text{Boxy-III}} = (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{Boxy}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{III}}$ are defined between aqueous boric acid (B(OH)_3^0) and boron surface species (B_{oxy}). With this convention, the fractionation factor

measured at equilibrium between the solution and adsorbed boron can be deduced from the following equation:

$$\alpha_{\text{oxy-solution}} = \frac{\sum ([B_{\text{oxy}}] \alpha_{\text{Boxy-III}})}{\sum [B_{\text{oxy}}]} \times \frac{[B(\text{OH})_3] + [B(\text{OH})_4^-] + [NaB(\text{OH})_4]}{[B(\text{OH})_3] + ([B(\text{OH})_4^-] + [NaB(\text{OH})_4]) \alpha_{\text{IV-III}}} \quad (3)$$

where $\alpha_{\text{IV-III}} = 0.981$ [3] is the isotopic fractionation factor between borate ion and boric acid at 25°C and $[B_{\text{oxy}}]$ stands for the concentration of a given surface complex, and all the other [i] represent the concentration of boron aqueous species. Least square fitting of eq. (3) allowed extracting values of $\alpha_{\text{Boxy-III}}$ from experimentally measured α and the calculated distribution of boron aqueous and surface species.

3. RESULTS

3.1 Adsorption results

3.1.1 pH dependent adsorption

Results of boron sorption on goethite and birnessite at 25°C and 0.1 M are listed in table 1, and the partition coefficient K_d between adsorbed and aqueous boron ($K_d = (m_{\text{Bads}}/m_{\text{solid}})/(m_{\text{Baq}}/m_{\text{solution}})$) is plotted as a function of solution pH in figure 1. In agreement with previous results on iron oxides [18, 34-36, 45], humic acids [23, 27] and clay minerals [19, 24-26], the boron adsorption envelop for both goethite and birnessite is bell-shaped like typical oxyanions sorption curves. Boron sorption increases with pH up to pH 8.5-9, and decreases with further pH increase because of the repulsion between borate ion and negatively charged surface sites. The maximum value of K_d is slightly higher for goethite (40) than for birnessite (35). K_d values obtained in this study compare well with those deduced from Goldberg and Glaubig [18] sorption experiments at 25°C on goethite ($K_d=11$), hematite ($K_d=6.4$) and amorphous iron oxide ($K_d=170$).

Fractionnement isotopique du bore lors de son adsorption sur les oxydes métalliques

Table 1: Initial conditions and final results of adsorption and isotopic experiments onto goethite and birnessite. $K_d = (m_{\text{Badsorbed}}/m_{\text{solid}})/(m_{\text{Bsoluted}}/m_{\text{solution}})$ is the partition coefficient and $\alpha = (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{ads}}/(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{sol}}$ is the boron isotopes fractionation factor. Initial $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio in solution is equal to 4.00072.

	experiment	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
Goethite	final pH	4.99 ±0.01	5.79 ±0.01	6.33 ±0.01	6.88 ±0.01	7.05 ±0.01	7.18 ±0.01	7.38 ±0.01	7.83 ±0.01	7.86 ±0.01	8.18 ±0.01	8.67 ±0.01	9.02 ±0.01	9.14 ±0.01	9.75 ±0.01	10.28 ±0.01	10.60 ±0.01	10.95 ±0.01	
	goethite (g/L)	15.4 ±0.039	15.7 ±0.039	15.6 ±0.039	14.0 ±0.035	19.9 ±0.050	15.8 ±0.039	22.5 ±0.056	25.8 ±0.065	14.4 ±0.036	25.3 ±0.063	26.1 ±0.065	14.6 ±0.037	25.6 ±0.064	21.3 ±0.053	21.5 ±0.054	14.6 ±0.036	21.0 ±0.053	
	total B (ppm)	2.100 ±0.021	2.135 ±0.021	2.151 ±0.022	1.989 ±0.020	2.245 ±0.022	2.093 ±0.021	2.212 ±0.022	2.187 ±0.022	2.069 ±0.021	2.029 ±0.020	2.095 ±0.021	2.063 ±0.021	2.066 ±0.021	2.078 ±0.021	2.026 ±0.020	2.030 ±0.020	2.062 ±0.021	
	NaCl (mol/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	final dissolved B (ppm)	1.794 ±0.018	1.673 ±0.017	1.555 ±0.016	1.383 ±0.014	1.381 ±0.014	1.404 ±0.014	1.218 ±0.012	1.114 ±0.011	1.363 ±0.014	1.016 ±0.010	1.049 ±0.010	1.350 ±0.014	1.081 ±0.011	1.388 ±0.014	1.655 ±0.017	1.852 ±0.019	1.844 ±0.018	
	% adsorbed B	15 ±1.2	22 ±1.1	28 ±1.0	30 ±1.0	38 ±0.9	33 ±0.9	45 ±0.8	49 ±0.7	34 ±0.9	50 ±0.7	50 ±0.7	35 ±0.9	48 ±0.7	33 ±0.9	18 ±1.2	9 ±1.3	11 ±1.3	
	Kd	11 ±1.1	18 ±1.2	25 ±1.3	31 ±1.5	31 ±1.2	31 ±1.3	36 ±1.1	37 ±1.1	36 ±1.5	39 ±1.1	38 ±1.1	36 ±1.5	36 ±1.1	23 ±1.0	10 ±0.8	7 ±1.1	6 ±0.8	
	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ in solution	4.02648 ±0.00161	4.03677 ±0.00161	4.04659 ±0.00162	4.04870 ±0.00162		4.05260 ±0.00162	4.07458 ±0.00163		4.04736 ±0.00162	4.06707 ±0.00163		4.03538 ±0.00161	4.04530 ±0.00162	4.02047 ±0.00161		4.00311 ±0.00160	4.00281 ±0.00160	
	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ in goethite	3.84986 ±0.01949	3.87005 ±0.01300	3.88112 ±0.01040	3.89119 ±0.00992		3.89488 ±0.00875	3.91015 ±0.00589		3.91077 ±0.00824	3.93411 ±0.00471		3.93508 ±0.00704	3.95176 ±0.00436	3.96100 ±0.00609		3.97577 ±0.02497	3.98312 ±0.02031	
	α	0.9561 ±0.0049	0.9587 ±0.0032	0.9591 ±0.0026	0.9611 ±0.0025		0.9611 ±0.0022	0.9596 ±0.0015		0.9663 ±0.0021	0.9673 ±0.0012		0.9751 ±0.0018	0.9769 ±0.0011	0.9852 ±0.0016		0.9932 ±0.0063	0.9951 ±0.0051	
Birnessite	experiment	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	final pH	4.99 ±0.01	5.53 ±0.01	5.95 ±0.01	6.44 ±0.01	6.62 ±0.01	6.95 ±0.01	7.31 ±0.01	7.48 ±0.01	7.80 ±0.01	8.21 ±0.01	8.28 ±0.01	8.79 ±0.01	9.25 ±0.01	9.32 ±0.01	9.81 ±0.01	10.31 ±0.01	10.33 ±0.01	10.76 ±0.01
	manganese oxyde (g/L)	18.9 ±0.047	19.2 ±0.048	19.1 ±0.048	19.4 ±0.049	18.9 ±0.047	19.4 ±0.048	19.5 ±0.049	19.4 ±0.048	19.1 ±0.048	19.7 ±0.049	19.1 ±0.050	19.8 ±0.047	19.5 ±0.049	18.9 ±0.047	18.9 ±0.049	19.6 ±0.047	17.9 ±0.045	18.9 ±0.048
	total B (ppm)	1.924 ±0.019	1.963 ±0.020	1.895 ±0.019	1.933 ±0.019	1.943 ±0.019	1.928 ±0.019	1.961 ±0.020	1.972 ±0.020	1.992 ±0.020	2.004 ±0.020	1.949 ±0.019	1.951 ±0.020	1.912 ±0.019	1.954 ±0.020	1.920 ±0.019	1.949 ±0.019	1.832 ±0.018	1.906 ±0.019
	NaCl (mol/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	final dissolved B (ppm)	1.815 ±0.018	1.531 ±0.015	1.525 ±0.015	1.394 ±0.014	1.439 ±0.014	1.383 ±0.014	1.321 ±0.013	1.322 ±0.013	1.297 ±0.013	1.240 ±0.012	1.210 ±0.012	1.161 ±0.012	1.257 ±0.013	1.365 ±0.014	1.476 ±0.015	1.704 ±0.017	1.586 ±0.016	1.778 ±0.018
	% adsorbed boron	6 ±1.3	22 ±1.1	19 ±1.1	28 ±1.0	26 ±1.0	28 ±1.0	33 ±1.0	33 ±0.9	35 ±0.9	38 ±0.9	38 ±0.9	40 ±0.8	34 ±0.9	30 ±1.0	23 ±1.1	13 ±1.2	13 ±1.2	7 ±1.3
	Kd	3 ±0.8	15 ±0.9	13 ±0.9	20 ±1.0	19 ±1.0	20 ±1.0	25 ±1.1	25 ±1.1	28 ±1.1	31 ±1.2	32 ±1.3	34 ±1.2	27 ±1.1	23 ±1.0	16 ±0.9	7 ±0.8	9 ±0.9	4 ±0.8
	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ in solution			4.01804 ±0.00161	4.01856 ±0.00161					4.01630 ±0.00161	4.02709 ±0.00161		4.02666 ±0.00161	4.01810 ±0.00161	3.99939 ±0.00160	4.00827 ±0.00160	3.99901 ±0.00160		3.99913 ±0.00160
	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ in birnessite			3.95378 ±0.01139	3.95466 ±0.00747					3.96908 ±0.00607	3.96529 ±0.00603		3.97088 ±0.00549	3.98701 ±0.00480	4.00327 ±0.00559	3.99912 ±0.00653	4.02713 ±0.00873		4.09432 ±0.03276
α			0.9840 ±0.0029	0.9841 ±0.0019					0.9882 ±0.0016	0.9847 ±0.0015		0.9861 ±0.0014	0.9923 ±0.0013	1.0010 ±0.0015	0.9977 ±0.0017	1.0070 ±0.0022		1.0238 ±0.0082	

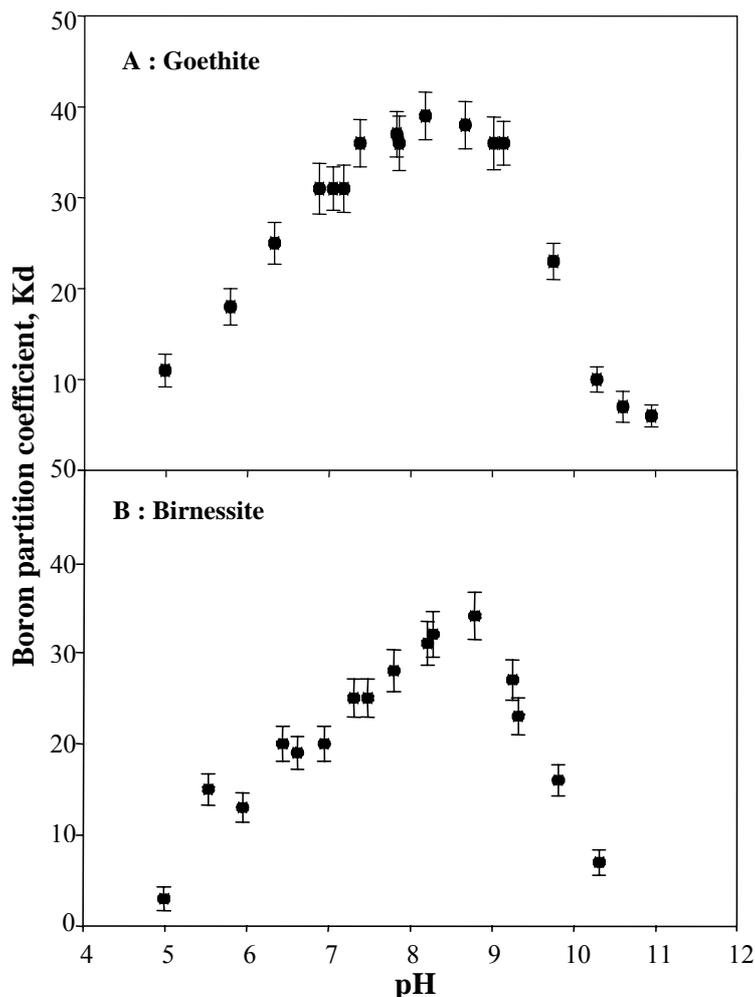


Figure 1: Boron adsorption on goethite (A) and birnessite (B): boron partition coefficient K_d ($K_d = (m_{\text{Badsorbed}}/m_{\text{goethite}})/(m_{\text{Baq}}/m_{\text{solution}})$) between adsorbed and aqueous boron as function of pH at 25°C and $I=0.1$ M. Error bars were calculated taking account of concentration measurement uncertainties of 1%.

3.1.2 Adsorption isotherms

Boron adsorption isotherms on goethite and birnessite at pH = 8.2 are presented in figure 2 where boron sorbed concentration ($\text{mmol/kg}_{\text{metal oxide}}$) is plotted as function of its aqueous concentration (mmol/L) at equilibrium. Both isotherms can be modeled within the framework of a two terms series Langmuir equation [46]:

$$\Gamma_B = \frac{\Gamma_1 K_1 [B]}{1 + K_1 [B]} + \frac{\Gamma_2 K_2 [B]}{1 + K_2 [B]} \quad (4)$$

where K_1 and K_2 are equilibrium constants, Γ_B , Γ_1 and Γ_2 represent total B surface concentration and maximum B surface concentration for hypothetical reactions 1 and 2,

respectively, and $[B]$ is boron aqueous concentration at equilibrium. Description of boron sorption by eq. (4) likely indicates that either two different surface species contribute to boron sorption or a single boron species is sorbed on two sites of different affinities. The maximum boron sorption capacities calculated from equation 14 are equal to 4.53 B/nm^2 and 2.54 B/nm^2 for goethite and birnessite, respectively.

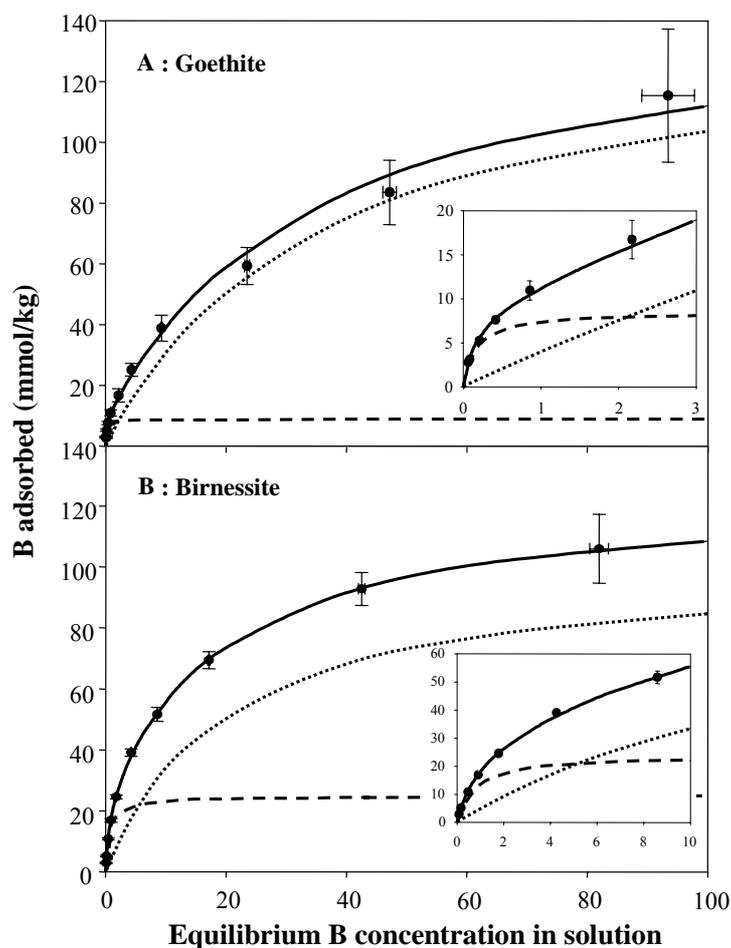


Figure 2: Boron concentration sorbed at the surface of goethite (A) and birnessite (B) as a function of aqueous boron concentration (Langmuir adsorption isotherm) at $\text{pH}=8.2$, $I=0.1\text{M}$ and $T=25^\circ\text{C}$. The symbols represent the experimental data (errors bars take account of an uncertainty of 1% on boron chemical analyses). The dashed and dotted lines represent the Langmuir equation fit of two hypothetical complexes, the solid line is the sum of dashed and dotted line. Values of fit parameters are $K_1=0.58$, $K_2=0.0025$, $\Gamma_1=8.5 \text{ mmol/kg}$, $\Gamma_2=141.7 \text{ mmol/kg}$ for goethite and $K_1=0.12$, $K_2=0.0045$, $\Gamma_1=23.8 \text{ mmol/kg}$, $\Gamma_2=102.7 \text{ mmol/kg}$ for birnessite.

3.2 DRIFT spectroscopy

DRIFT spectra (800 to 1500 cm^{-1}) of pure goethite and boric acid adsorbed on goethite at pH 7.1 and 9.8, and $I=0.1$ M are shown in figure 3-A, whereas DRIFT spectra of pure birnessite and boron adsorbed on birnessite at pH 7.2 and 9.2, and $I=0.1$ M are shown in figure 3-B. It can be seen that boron sorption is characterized by several absorption bands between 900 and 1500 cm^{-1} , in agreement with results of Su and Suarez [45] and Peak et al. [47]. Assignment of B sorption bands can be carried out based on the results of Peak et al. who performed a detailed ATR-FITR spectroscopic study of boric acid sorbed on hydrous ferric oxide. The four main regions of boron infrared absorbance determined by Peak et al. are identified on figure 3 by vertical gray bands numbered from 1 to 4. The peak around 1400 cm^{-1} (1) is assigned to the asymmetric stretching band of boric acid or trigonal outer-sphere boron complexes and the peaks between 1200 and 1350 cm^{-1} (2) to the asymmetric stretching bands of trigonal inner-sphere boron. B-O-H bending is characterized by a band around 1150 cm^{-1} (3) for both trigonal and tetrahedral boron whereas the peaks occurring between 900 and 1050 cm^{-1} (4) are assigned to the asymmetric stretching band of tetrahedral boron and the symmetric stretching band of trigonal inner-sphere boron. On both goethite and birnessite, the presence of trigonal inner-sphere boron complexes is clearly identified by peaks between 1200 and 1350 cm^{-1} . The peak observed at 1405 cm^{-1} on goethite and at 1394 and 1431 cm^{-1} on birnessite likely correspond either to a boron outer-sphere trigonal complex or to aqueous boric acid present in interstitial solution. The strong decrease of this peak intensity between pH 7.1 and 9.8 on goethite strongly suggests the presence of aqueous boric acid, whereas the presence of two peaks on birnessite probably correspond to the presence of both aqueous boric acid and boron trigonal outer-sphere complexes. The formation of tetrahedral boron surface complexes could not be detected because of the presence of a strong absorption peak centered at 908 and 918 cm^{-1} for goethite and birnessite, respectively, that corresponds to metal-hydroxides vibration bands [48, 49]. However, the intensity of the ~ 930 cm^{-1} band is enhanced for goethite samples subjected to boron sorption. In accordance with Su and Suarez [45] and Peak et al. [47] peak assignments, this likely indicates that tetrahedral boron is present at the surface of goethite.

To sum up, our DRIFT study clearly shows the presence of an inner-sphere trigonal complex at goethite surface, and of both inner-sphere and outer-sphere trigonal complexes at birnessite surface, but the probable formation of tetrahedral boron surface complexes is hidden by metal-hydroxides IR bands.

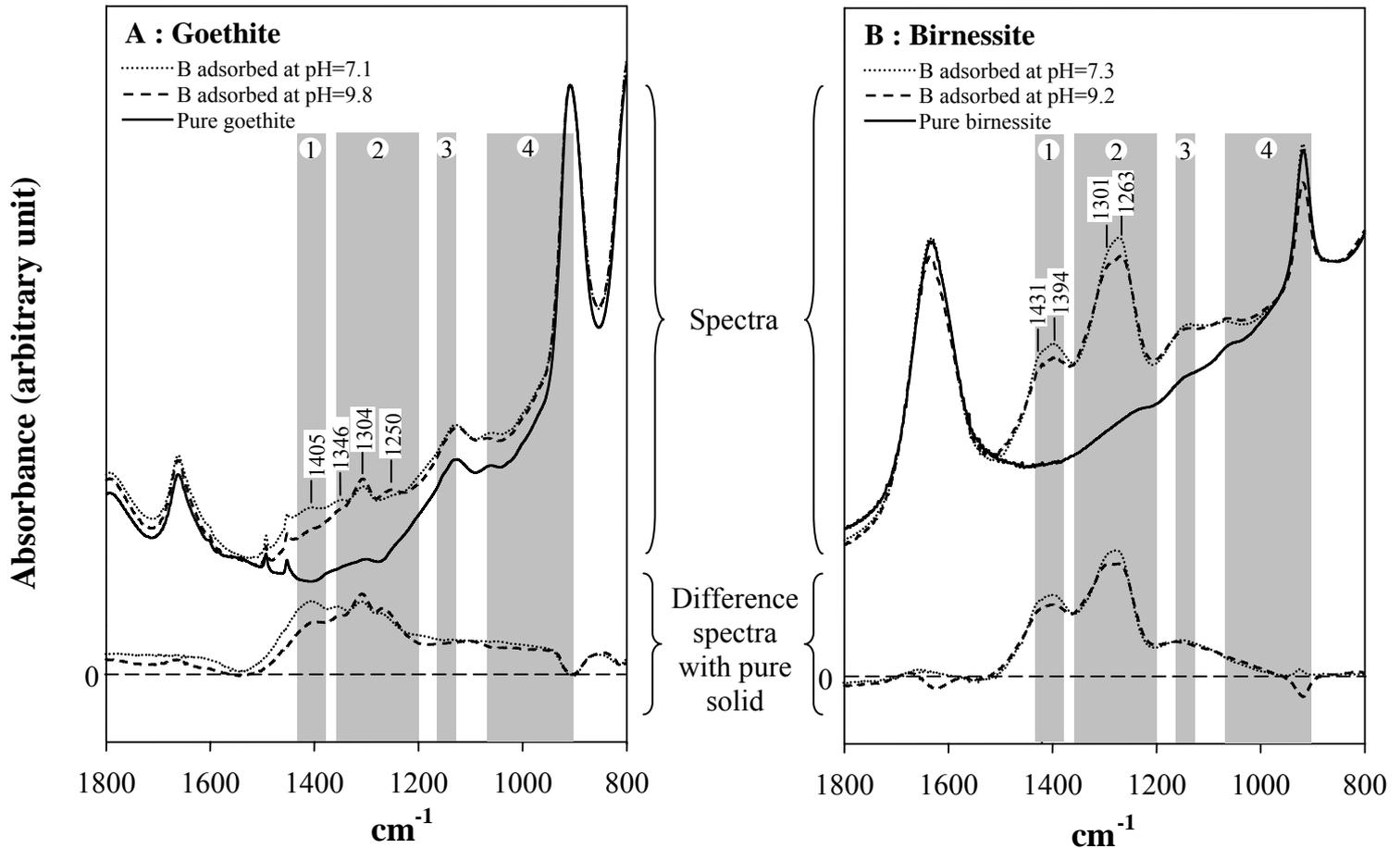


Figure 3: DRIFT spectra of boron adsorbed at 25°C on goethite (A) and birnessite (B) in presence of [B]=0.1mol/L in suspensions of 30 and 10 g/L for goethite and birnessite, respectively.

3.3 Isotopic fractionation

3.3.1 Goethite

Results listed in table 1 provide, for each pH, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios in solution and at goethite surface, and boron isotopic fractionation factor between goethite surface and aqueous solution:

$$\alpha_{\text{oxy-solution}} = \frac{\left(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}\right)_{\text{adsorbed}}}{\left(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}\right)_{\text{solution}}} \quad (5)$$

The variation of α as a function of solution pH is illustrated in Figure 4-A. It can be seen that α exhibits a sigmoidal dependence on solution pH. A roughly constant, very strong isotopic fractionation ($\alpha_{\text{oxy-solution}}=0.957/0.96$, $\Delta\sim-42\%$) occurs at $\text{pH}\leq 7.5$, with ^{10}B enriched at goethite surface. At higher pH, isotopic fractionation decreases slowly and approaches zero

($\alpha_{\text{oxy-solution}} \sim 1$) at pH=11. Boron isotopic fractionation measured at slightly acidic and circum neutral pHs is significantly higher than that following boron sorption on marine clays ($\alpha_{\text{oxy-solution}} = 0.968$ [29]) and humic acids ($\alpha_{\text{oxy-solution}} = 0.975$ [27]) or its incorporation in carbonates ($\alpha_{\text{oxy-solution}} = 0.977-0.981$ [6, 7, 9]).

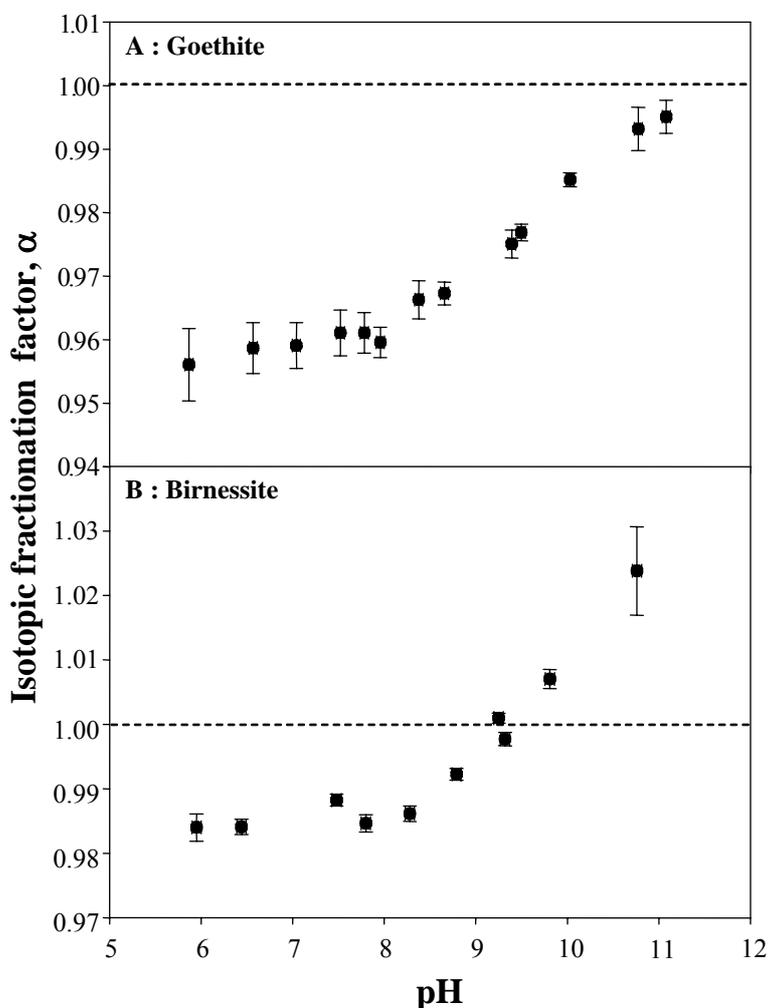


Figure 4: Boron isotopic fractionation following its adsorption at 25°C onto goethite (A) and birnessite (B): variation of boron isotopes fractionation factor as a function of pH. Error bars account for analytical uncertainty of 1% and 0.4 % on boron concentration and isotopic measurements, respectively.

3.3.2 Birnessite

Results are listed in Table 1 and illustrated in Figure 4-B where boron isotopic fractionation factor between birnessite surface and aqueous solution is plotted as a function of pH. As for goethite, ^{10}B is enriched at birnessite surface at acidic and circum neutral pH but

isotopic fractionation is much lower ($\alpha_{\text{oxy-solution}} \sim 0.985$, $\Delta \sim -15\%$). At $\text{pH} > 8$, isotopic fractionation decreases with pH , equals zero ($\alpha_{\text{oxy-solution}} = 1$) at $\text{pH} \sim 9$, and reverses ($\alpha_{\text{oxy-solution}} > 1$) at $\text{pH} > 9.5$ with ^{11}B enrichment at birnessite surface. At $\text{pH} = 10.76$, $\alpha_{\text{oxy-solution}} = 1.023$ ($\Delta = +23\%$). It is worth noting that total Δ variation between acidic and alkaline conditions ($5 < \text{pH} < 11$) approaches 40‰ which is close to that observed for the similar pH range at goethite surface (42‰).

4. MODELING

4.1. Adsorption modeling

4.1.1. Goethite

Based both on our DRIFT study that did not provide evidence for the formation of B outer-sphere complexes and the recent results of Goldberg [35] that showed very weak dependence on ionic strength of B sorption at goethite surface, adsorption modeling was performed assuming that boron only formed inner-sphere surface complexes. Boron adsorption at goethite surface was thus modeled within the framework of the constant capacitance (CCM) and the diffuse layer (DLM) models, assuming, in agreement with previous and the present IR studies, the formation of both trigonal and tetrahedral complexes. In both models, surface site concentration was taken from results of our isotherm experiment (4.53 site/nm²) whereas the specific surface area, as measured by N₂ absorption using the BET method, was set equal to 20 m²/g. In a first step, values for goethite surface protonation constants were taken from Sverjensky [50], and values for boron surface complexation constants were calculated using FITEQL 3.2 software [44]. A second modeling was performed in which goethite surface protonation constants and boron surface complexation constants were simultaneously fitted. Both the diffuse layer and the constant capacitance model provided comparable adsorption curves and surface constants but, in the case of the constant capacitance model, a correct fit of experimental data was obtained only for a value of the capacitance of the electric double layer ($C \geq 2 \text{ F/m}^2$) significantly higher than that commonly adopted for sorption studies on goethite (1.2 F/m²) [16, 34, 50]. For this reason, we chose to present only the results obtained with the diffuse layer model. Model parameters values are listed in Table 2, and boron surface speciation as function of pH is illustrated in

figure 5-A and 5-B. In table 2 is also provided, for each model, the goodness of fit expressed by WSOS/DF (the weighted sum of squares of the difference between experimental and fitted values divided by the degree of freedom). In principle, the best fit is obtained for the lower value of WSOS/DF.

Table 2: Modeling of boron adsorption at the surface of goethite and birnessite at 25°C. Surface site densities are equal to 4.53 and 2.54 sites/nm² for goethite and birnessite respectively. Specific surface areas are equal to 20 and 29 m²/g for goethite and birnessite respectively. Calculated constants are defined in appendix A.

	Goethite (Diffuse layer model)		Birnessite (Triple layer model)	
	Only B sorption constants optimized	Every constants optimised	Only B sorption constants optimized	Every constants optimised
pKa ₁	6.4 [*]	7.5	2.3 [#]	7.25
pKa ₂	12.0 [*]	11.2	4.2 [#]	10.43
log K _{Na⁺}			-3.3 [#]	-9.5
log K _{Bin}	2.4	2.3	0.9	1.7
log K _{B⁻in}	-6.6	-6.6	-1.2	-6.6
log K _{Bout}			-0.6	2.4
log K _{B⁻out}			-10.0	
C ₁			1.31 [#]	1.35
C ₂			0.2 [#]	1.72
WSOS/DF	6.9	0.8	11.6	1.4

^{*}: Values taken from Sverjensky (2005)

[#]: Values taken from Balistrieri and Murray (1982)

Figure 5-A shows that boron sorption modeled by fitting only boron sorption constants are not in accord with experimental data, particularly at pH<7. The best description of experimental data is obtained with goethite protonation/deprotonation pKa values of 7.5 and 11.2. This model accurately describes the overall experimental boron adsorption as a function of pH with the presence of two inner-sphere boron complexes, a neutral trigonal complex at pH<10, and a negative tetrahedral complex that becomes predominant at pH≥9 (fig. 5-B).

4.1.2. Birnessite

Because our DRIFT spectroscopy study clearly supports the presence at birnessite surface of both outer-sphere and inner-sphere complexes, we modeled boron sorption within the framework of the triple layer model (TLM). In this modeling, we also considered the

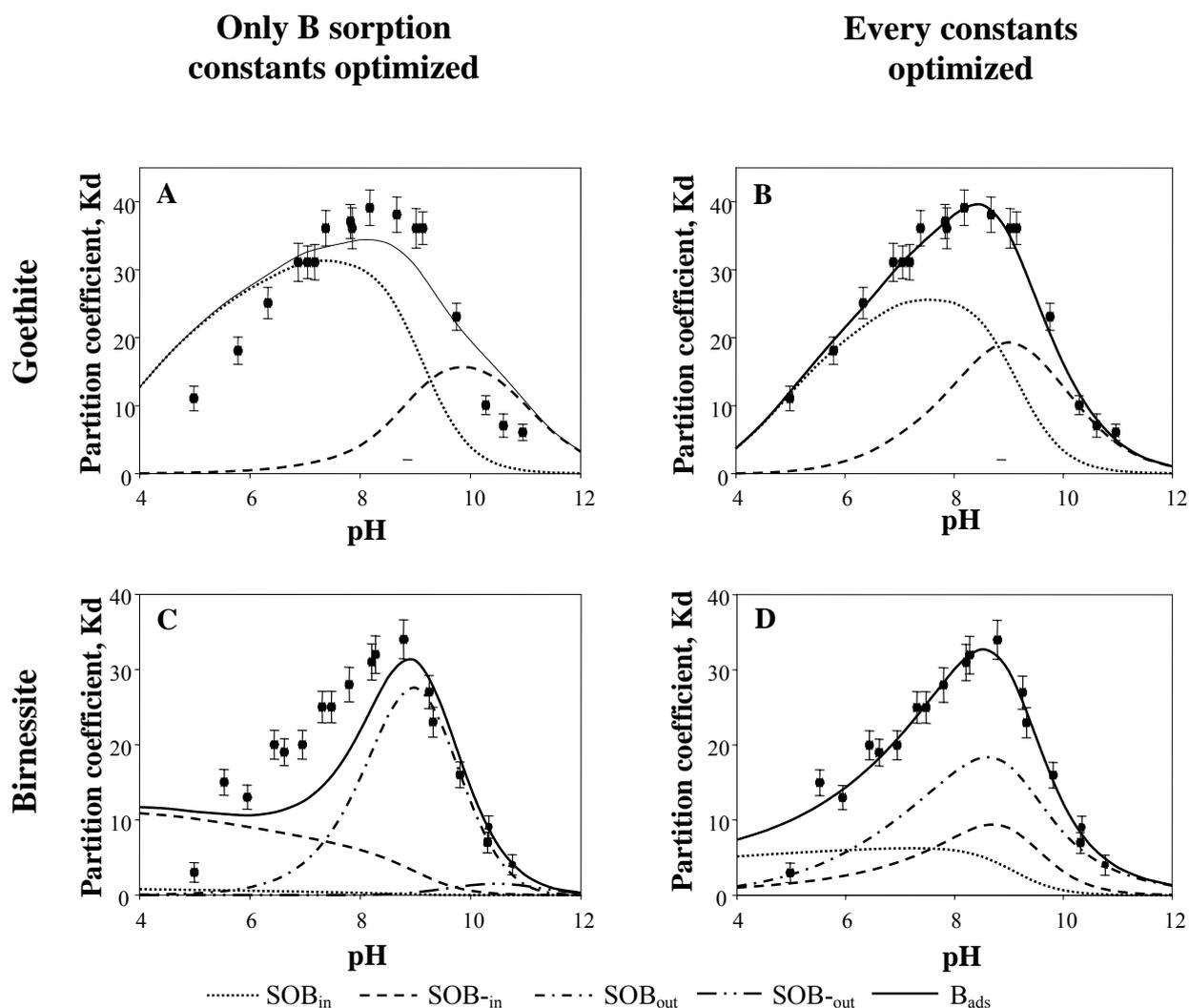


Figure 5: Modeling of boron sorption at the surface of goethite (A-B) and birnessite (C-D) at 25°C. Symbols represent experimental data but lines represent calculated K_d values. Values of models parameters are listed in Table 2.

formation of an inner-sphere tetrahedral boron complex probably hidden by birnessite Mn-OH vibration bands.

In a first modeling attempt, values of surface protonation/deprotonation constants and TLM capacitances values were taken from Balistreri and Murray [51] and only boron surface speciation constants were fitted. In a second attempt, surface capacitance values and all speciation constants were simultaneously fitted. In both models, birnessite surface site density was taken from the results of boron adsorption isotherm performed in this study (2.54 site/nm²). Model parameters values are listed in Table 2 and boron surface speciations obtained as function of pH are illustrated in figure 5-C and 5-D. The first model (fig 5-C) provides a poor fit of experimental data at pH<9 and could not account for the presence of

trigonal outer-sphere complexes evidenced by infrared spectroscopy. The second model (fig. 5-D), consistent with DRIFT observations, accurately describes boron experimental sorption with the following values of birnessite interfacial parameters ($C_1=1.35 \text{ F/m}^2$, $C_2=1.72 \text{ F/m}^2$, $\text{pK}_{a1}=7.25$ and $\text{pK}_{a2}=10.43$). The resulting high value for birnessite point of zero charge (pH_{ZPC}) may originate from the very poor crystallinity of our birnessite and non dissociative water physisorption resulting in high protonation constants [38]. According to this second model, a trigonal inner-sphere complex forms at acid pH conditions, and trigonal outer-sphere and tetrahedral inner-sphere complexes dominate boron surface speciation at $\text{pH}>7$.

4.2 Isotopic modeling

In agreement with Lemarchand et al. [27] study of boron isotopic fractionation during adsorption on humic acid, a specific fractionation factor $\alpha_{\text{Boxy-III}}$ was assumed between each type of boron complexes present at goethite or birnessite surface and aqueous boric acid. Knowing the distribution of boron aqueous and surface species, fitting of Eqn. (3) by a least square method allows determination of the values of the different $\alpha_{\text{Boxy-III}}$ fractionation factors. In this calculation, we only considered the speciation models with optimized surface speciation constants.

4.2.1 Goethite

Calculated values of individual fractionation factors of boron surface species are listed in table 3, whereas calculated boron isotopes fraction factor between solution and goethite surface is plotted as a function of solution pH and compared to experimental values in figure 6-A. It can be seen that goethite surface speciation model provides an accurate fit of experimental data and plausible values of the isotopic fractionation factors α_i , however, it should be noted that the isotopic fractionation factor is higher for surface trigonal ($\alpha_{\text{Bin-III}}=0.957$, $\Delta = -44\text{‰}$) than for surface tetrahedral complexes ($\alpha_{\text{B-in-III}}=0.977$, $\Delta = -23\text{‰}$).

4.2.2. Birnessite

Predicted values of individual boron isotopes fractionation are listed in Table 3, while calculated fractionation factor between solution and birnessite surface is plotted as a function

Table 3: Boron isotopic fractionation factors calculated within the framework of the optimized models of B sorption onto goethite and birnessite surfaces.

	Goethite	Birnessite
$\alpha_{\text{Bin-III}}$	0.957	0.971
$\alpha_{\text{B}^{\text{-in-III}}}$	0.977	0.960
$\alpha_{\text{Bout-III}}$		1.005

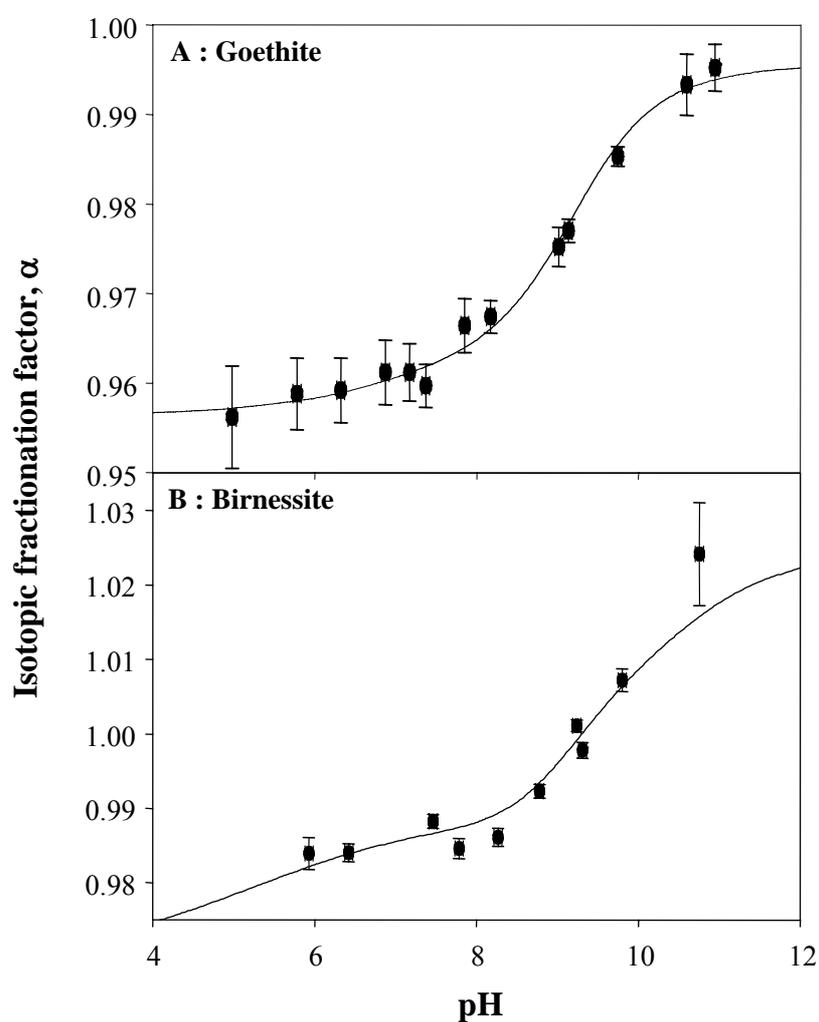


Figure 6: Modeling at 25°C (solid line) of sorption dependent boron isotopic fractionation on goethite (A) and birnessite (B). Corresponding adsorption models are those where every constants were optimized (see table 2 and figure 5) Values of B isotopic fractionations factors are listed in Table 3.

of pH and compared to its experimental counterpart in Figure 6-B. It can be seen that birnessite surface speciation model provides both likely α_i values and an accurate fit of experimental data on the overall pH range. Strong isotopic fractionation is predicted between aqueous boric acid and boron surface inner-sphere complexes which is consistent with the steric strains induced by the formation of bidendate binuclear complexes on metal oxides surfaces. Note the tetrahedral complex exhibits a higher isotopic fractionation ($\alpha_{B-in-III}=0.960$, $\Delta=-41\%$) than the trigonal one ($\alpha_{Bin-III}=0.971$, $\Delta=-29\%$). As could be expected, the isotopic composition of the outer sphere trigonal complex is close to that of aqueous boric acid ($\alpha_{Bout}=1.005$, $\Delta=+5\%$).

5. DISCUSSION

5.1 Boron isotopic fractionation and the structure of boron surface complexes

The combination of the various macroscopic, spectroscopic and modeling techniques used in this study provides important insights on the mechanisms that control boron sorption on metal oxides and its related isotopic fractionation. The different structures expected for boron complexes and their isotopic composition are presented in table 4.

Boron appears to form only inner-sphere complexes on goethite surface. Trigonal inner-sphere complexes are easily detected on DRIFT spectra, whereas the formation of tetrahedral complexes, if not clearly evidenced by infrared spectroscopy, cannot be rejected as the characteristic $\sim 940\text{ cm}^{-1}$ band of these complexes is likely to be hidden in the strong goethite Fe-OH vibration band at 800 to 1000 cm^{-1} . Moreover, two infrared studies [45, 47] have evidenced the formation of such tetrahedral complexes on amorphous ferric oxide which does not exhibit the metal oxide vibration band.

The formation of bidendate binuclear complexes on goethite surface is likely to be responsible for the surprisingly light isotopic composition of the trigonal complex ($\alpha_{Bin-III}=0.957$) compared to the tetrahedral complex ($\alpha_{B-in-III}=0.977$). Although infrared spectroscopy is not capable of distinguishing monodendate and bidendate surface boric acid, Peaks et al. [47] have proposed that, besides outer-sphere complexes, trigonal as well as tetrahedral boron form bidendate binuclear complexes on amorphous iron hydroxide. The formation of bidendate binuclear boron complexes on goethite surface is further supported by the XAFS spectroscopy evidence of the formation of bidendate silicic and arsenious acids

complexes on the corners of FeO_6 -octahedra [52-54]. The formation of such trigonal boron bidendate complexes induces strong steric strains as demonstrated by simple geometric considerations. In aqueous solution, the OBO angle is equal to 120 and 109 ° for boric acid and borate ion, respectively. The maximum length found for B-O bounds in solids is 1.403 and 1.512 Å for trigonal and tetrahedral boron, respectively [55]. With these values of B-O bonds and OBO angles, the maximum distance between two oxygen atoms is 2.430 and 2.462 Å for B(III) and B(IV), respectively. As the shortest distance between two oxygen atoms at goethite surface is equal to 2.593 Å [56], formation of bidendate binuclear complexes should yield an increase of the OBO angle of 15 and 9° in trigonal and tetragonal boron complexes, respectively. Thus, the formation of highly distorted bidendate structures is likely to account for the very light isotopic composition of sorbed trigonal boron as ^{11}B should concentrate in the species in which it is more strongly bonded [57].

Table 4: Different structures expected for boron adsorbed at the surface of goethite and birnessite and corresponding isotopic fractionation factors.

Solid	Structure of adsorbed boron	Isotopic fractionation factor relative to $\text{B}(\text{OH})_3, \text{aq}$	
		$\alpha_{\text{IV-III}}=0.981$	$\alpha_{\text{IV-III}}=0.965$
Goethite		0.957	0.958
		0.977	0.965
Birnessite		0.971	0.985
		0.960	0.965
		1.005	0.990

The presence of both inner- and outer-sphere B complexes at birnessite surface can account for the isotopic composition of sorbed boron as a function of pH. Both trigonal inner- and outer-sphere complexes can be clearly distinguished on infrared spectra whereas, as in the case of goethite, inner-sphere tetrahedral complexes are probably hidden by birnessite Mn-OH vibration band at 920 cm^{-1} . Both trigonal and tetrahedral inner sphere complexes strongly fractionate boron isotopes ($\alpha=0.971$ and 0.960 for trigonal and tetrahedral surface complexes, respectively). In birnessite, unlike in goethite, the long distance between two surface oxygen atoms (2.70 \AA as deduced from a Mn-O distance of 1.92 \AA in Na-birnessite [58]) makes difficult the formation of trigonal bidentate binuclear complexes. As a result boron is likely to form trigonal monodentate inner-sphere complexes with heavier isotopic composition than that of trigonal bidentate complexes at goethite surface. The higher length of the B-O bonds in tetrahedral boron allows the formation at birnessite surface of tetrahedral bidentate binuclear complexes, but with an increase of the OBO angle of at least 19° , which results in a very light isotopic composition of this complex ($\alpha_{\text{B-in-III}}=0.960$, $\Delta=-41\%$). By contrast, the formation of boron trigonal outer-sphere complexes very similar to aqueous boric acid is consistent with the small isotopic fractionation predicted between these complexes and boric acid ($\alpha=1.005$). It is the formation of this isotopically heavy boron outer-sphere complex that is likely to account for the heavier isotopic composition of birnessite boron than goethite boron both at acid and alkaline pH.

5.2 The critical influence of the boric acid-borate isotopic fractionation factor

It follows from the above analysis that the accurate knowledge of boron isotope fractionation factor between aqueous borate ion and boric acid ($\alpha_{\text{IV-III}}$) is of fundamental importance for the calculation and interpretation of isotope fractionation between boron species formed at solid surfaces and boric acid. In this study, the value of $\alpha_{\text{IV-III}}$ (0.981 at 25°C) was taken from Kakihana et al. [3]. This value, widely used for the analysis of boron isotopic data, has been recently confirmed by [59] based on vibrational spectroscopic measurements. However, using quantum mechanical methods, Zeebe [60] and Liu and Tossel [61] came out with much lower values for $\alpha_{\text{IV-III}}$, ranging between ~ 0.95 and 0.97 . To illustrate the impact of such lower $\alpha_{\text{IV-III}}$ values on the interpretation of boron isotopic fractionations measured in this study, we have carried out few calculations of isotope fractionation factors between boron complexes present at goethite and birnessite surfaces and

aqueous boric acid. In these calculations, we used the optimized boron surface speciation models developed in this study, with a value of 0.965 for both α_{IV-III} and $\alpha_{B^{in-III}}$ (the fractionation factor between tetrahedral surface boron and boric acid), thus assuming no isotopic fractionation between tetrahedral surface boron and aqueous borate ion. With these assumptions, equation (3) was used to both predict isotopic fractionation between adsorbed boron and boric acid as a function of pH, and values of $\alpha_{Bin-III}$ and $\alpha_{Bout-III}$, the fractionation factors between boric acid and inner-sphere and outer-sphere trigonal surface boron. Results are illustrated in Fig 7 where predicted isotopic fractionation between solid surface and solution is plotted as a function of pH and compared to experimental data. One can see that $\alpha_{IV-III}=0.965$ allows quite accurate description of experimental isotopic data. Examination of predicted $\alpha_{Bin-III}$ and $\alpha_{Bout-III}$ values (Table 4) confirms both the strong fractionation occurring

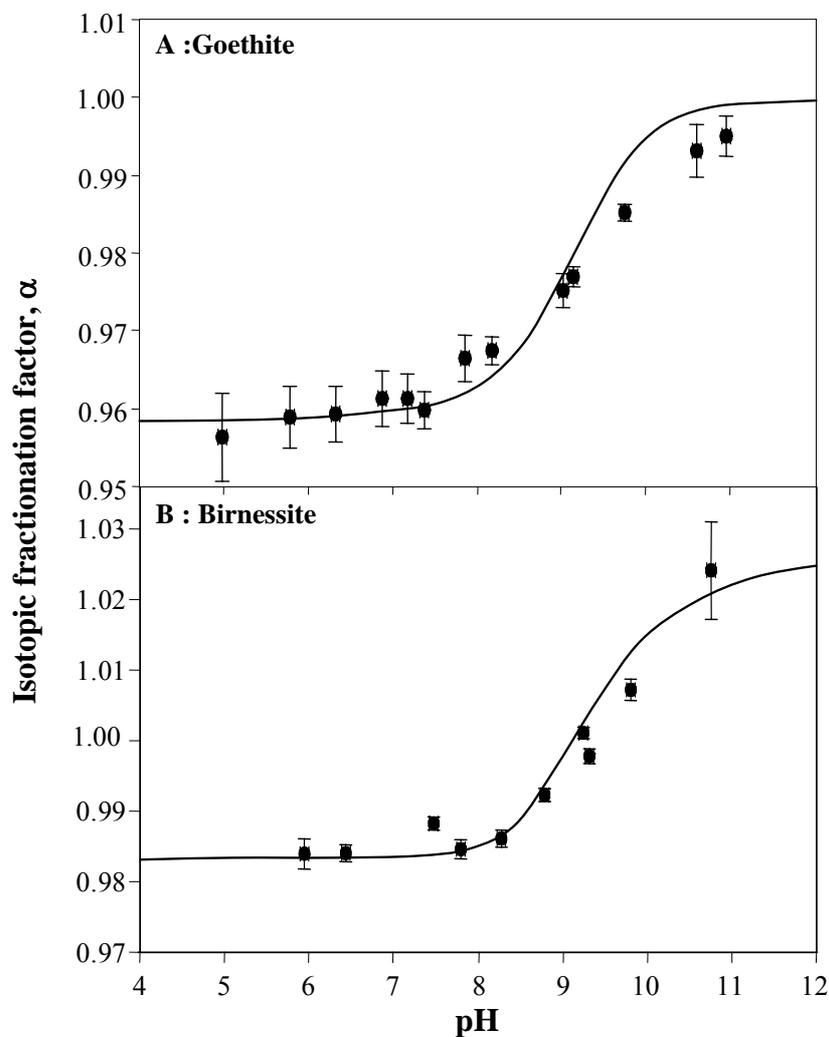


Figure 7: Modeling (solid line) of boron isotopic fractionation at the surface of goethite (A) and birnessite (B) taking an α_{IV-III} value equal to 0.965 at 25°C.

between boric acid and trigonal bidentate binuclear complexes present at goethite surface ($\alpha_{\text{Bin-III}}=0.96$) and the very weak fractionation induced by the sorption of outer-sphere trigonal boron on birnessite surface ($\alpha_{\text{Bout-III}}=0.99$).

5.3 Application to natural systems

The results obtained in this study have several implications for the boron cycle at the surface of the Earth.

1. In the pH range of natural waters, significant boron isotopes fractionation will occur during the interaction of soil solutions with oxide surfaces. Exchangeable boron isotopes can therefore be used as a proxy for pH, in paleosoils or sediments. It should be stressed at that point that the mechanisms studied here only concern adsorption and not coprecipitation which may be an additional natural mechanism for boron incorporation in minerals.
2. Our findings also have implications in modern soil systems. Several authors have advocated a strong impact of continental weathering on boron chemical and isotopic budget [12, 30, 31]. For example, Rose et al. [31] study of the isotopic composition of Himalayan rivers indicates that boron adsorption in soils may significantly affect its isotopic composition in rivers. It has been noted by Lemarchand et al. [12] in their global systematics of large rivers that tropical waters are systematically enriched in ^{11}B compared to continental crust. The above results do show that adsorption of boron onto Fe oxides is a significant process affecting the boron isotopic composition of soil and river waters. As a sensitivity test, we attempted to quantify the impact of boron sorption onto oxides in tropical soils by taking two extreme granitic weathering style represented by the Nsimi (Cameroon) and the Rio Icacos (Puerto Rico) watersheds. Both have been the subject of extensive studies [62, 63]. Total denudation rate of the Nsimi watershed are about 5 mm/kyr, with a ratio of chemical over physical erosion fluxes about unity. The Rio Icacos displays chemical weathering rates ~ 10 times those of Nsimi watershed. In both watersheds, goethite is recognized to be the dominant Fe-bearing phase (5% at Nsimi and 3.4% at R. Icacos). Expressing boron mass and isotopes conservation yields the following expression for boron isotopic fractionation between bed rocks and soil solution ($\Delta_{\text{w-rock}}$) as a function of the water/iron oxide ratio (W_{R}):

$$\Delta_{w-rock} (\text{‰}) = \frac{Kd(1-\alpha)}{\alpha Kd + W_R} \quad (6)$$

with Kd and α the partition coefficient and isotopic fractionation factor between solution and iron oxides, respectively. In Cameroon and Puerto Rico, soil porosity and density are typically 40-50 % and 2.7 g/cm^3 , respectively, which lead to typical water-rock ratios of 0.3-0.5 ml/g and hence water-Fe oxides ratios of 5-10. The isotopic shift induced by Fe oxide sorption at pH 5 (Nsimi) and 7 (Icacos) is shown on Fig. 8 as a function of the water/iron oxide ratio. It clearly shows that boron sorption onto Fe oxides significantly influences the soil solution isotopic composition. Like organic matter [27], iron oxides may thus be largely responsible for the heavy ^{11}B compositions exhibit by tropical rivers (Amazon: 15.1‰, Congo: 28.4‰, Niger: 35.2‰ [12]).

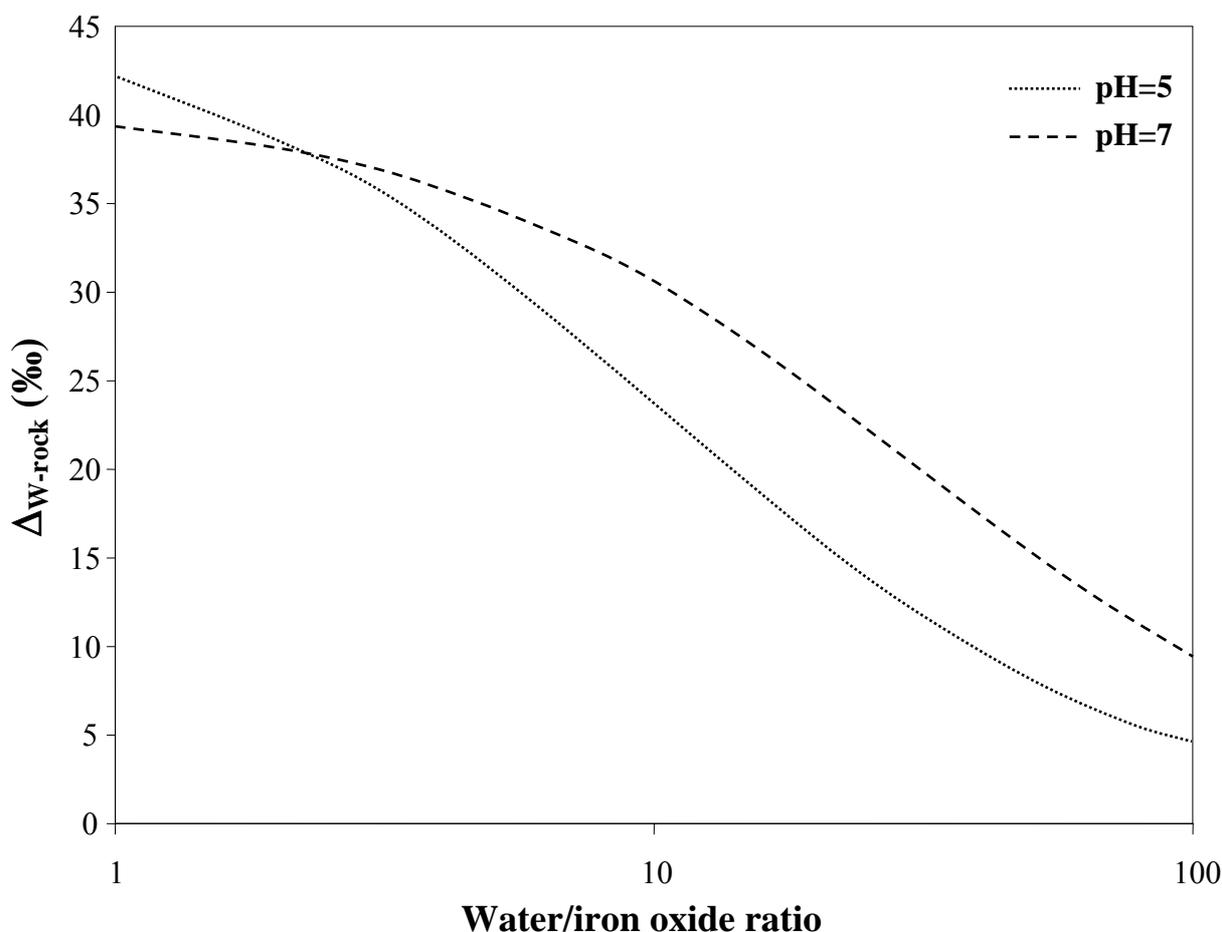


Figure 8: Calculated B isotopic fractionation between bed rocks and soil solution (Δ_{w-rock}) as a function of the water/iron oxide ratio (W_R) in the Nsimi and Rio Icacos watersheds using with Kd and α values determined in this study for B sorption on goethite surface at pH=5 (Nsimi) and pH=7 (Rio Icacos).

3. The third consequence that emerges from the above experimental study concerns boron in the ocean. The total amount of Fe delivered to the ocean in a particulate form is about $800 \cdot 10^6$ t/yr. If we assume that all particulate Fe is associated to Fe oxides, then the adsorption of seawater boron onto these oxides at $\text{pH} = 8.3$ would result in an annual flux of $2 \cdot 10^{10}$ gB fixed on Fe oxide surfaces. This is a significant number compared to the flux, calculated by Spivack et al. [30], of boron scavenging at the surface of marine sediments ($13 \cdot 10^{10}$ gB), indicating that 15% of this flux is due to iron oxides and thus that the impact of B-iron oxides interaction on seawater boron isotopic composition is not negligible.

6. CONCLUSION

The present study presents several important implications for the mechanism of boron sorption onto oxide surfaces and its subsequent isotopic fractionation.

1. Boron adsorption on goethite and birnessite at $25\text{ }^\circ\text{C}$ is pH-dependent, with a typical anionic sorption bell-shaped curve. Maximum boron sorption occurs at $8 < \text{pH} < 9$ with K_d values of 40 and 35 for goethite and birnessite respectively, that are higher than corresponding values for clay minerals and humic acids.
2. This study demonstrates for the first time that B sorption on metal oxides strongly fractionates boron isotopes. Isotopic fractionation is pH-dependent and particularly important during sorption on goethite with ^{10}B enrichment on its surface ($\alpha_{\text{oxy-solution}} = 0.96$, $\Delta = -40\text{‰}$ at $\text{pH} < 8$). B isotopic fractionation is less substantial during sorption on birnessite at $\text{pH} < 8.5$ ($\alpha_{\text{oxy-solution}} = 0.985$, $\Delta = -15\text{‰}$) but it reverses at $\text{pH} > 9$ and leads to a strong enrichment of birnessite surface in ^{11}B ($\alpha_{\text{oxy-solution}} = 1.023$, $\Delta = +23\text{‰}$ at $\text{pH} = 10.8$). To our knowledge, it is the first time that enrichment in ^{11}B is found to follow boron sorption on inorganic or organic surfaces.
3. B isotopic fractionation is strongly governed by the structure of the formed surface complexes. Steric strains induced by the formation of trigonal bidentate binuclear complexes are responsible for the strong enrichment in ^{10}B at the surface of goethite, whereas the formation of B trigonal outer-sphere complexes causes the enrichment of birnessite surface in ^{11}B at $\text{pH} > 9$.

4. Together with the recent characterization of boron isotopic fractionation induced by its interaction with organic matter [27], this study demonstrates that boron isotopic composition can be deeply altered during weathering processes occurring both on continental surfaces and in the oceans. The rigorous interpretation of boron isotopes cycles at the earth surface, however, will require both more experimental data on B interactions with inorganic, organic and biologic surfaces, and inputs from quantum mechanical methods to rigorously determine the free energy of the various boron isotopomers formed during these interactions. In the meantime, boron isotopic data in soils are deeply needed.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by Programme National de Recherches Sols et Erosion (PNSE) of CNRS and by a PhD fellowship to E. L. from the French Ministère de l'Enseignement et de la Recherche. DRIFT analyses were performed by Odile Barres at LEM, UMR 7569, INPL-ENSG, Vandoeuvre-les-Nancy, France. Jocelyne Escalier, Carole Causserand and Stephanie Levet are thanked for performing flame absorption spectroscopic analyses and for their help with colorimetric analyses; Michel Thibault is thanked for performing XRD and thermo gravimetric analyses. We also would like to thank Oleg Pokrovsky for his advices in the design of sorption experiments, and Damien Lemarchand and Benjamin Chetelat for help with isotopic analyses and helpful discussions. This is INSU-PNSE and IPGP contributions n°XXX and n°XXX, respectively.

APPENDIX A. Chemical reactions used in the FITEQL modeling.

Aqueous reactions



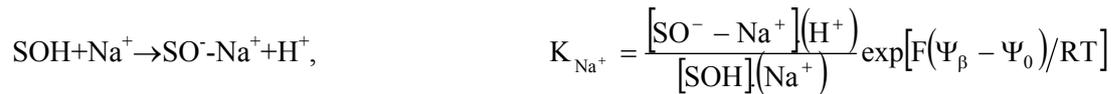
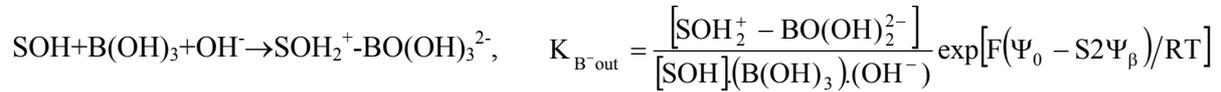
Surface protonation/deprotonation



Formation of boron trigonal and tetragonal inner-sphere surface complexes



Formation of corresponding outer-sphere complexes.



[i] (mol/L) represents the concentration of species i, (i) is the activity of i, F (C/mol) stands for the Faraday constant, R (J/mol/K) represents the gas constant, T(K) is the absolute temperature and Ψ_0 and Ψ_β (V) stands for the inner-sphere and outer-sphere surface potentials, respectively.

BIBLIOGRAPHY

- [1] S. Barth, Boron isotope variations in nature: a synthesis., *International Journal of Earth Science* 82, 640-651, 1993.
- [2] C.F. Baes and R.E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, Wiley, New York, 1976.
- [3] H. Kakihana, M. Kotaka, S. Satoh, M. Nomura and M. Okamoto, *Fundamental Studies on the Ion-Exchange Separation of Boron Isotopes*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 50(1), 158-163, 1977.
- [4] L.M. Anovitz and E.S. Grew, *Mineralogy, Petrology and Geochemistry of Boron: An Introduction*, in: *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, E.S. Grew and L.M. Anovitz, eds., *Reviews in Mineralogy* 33, pp. 1-40, Mineralogical Society of America, Washington, 2002.
- [5] S. Sen, J.F. Stebbins, N.G. Hemming and B. Ghosh, *Coordination environments of B impurities in calcite and aragonite polymorphs: A ^{11}B MAS NMR study*, *American Mineralogist* 79, 819-825, 1994.
- [6] A. Sanyal, N. Nugent, R.J. Reeder and J. Bijma, *Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(9), 1551-1555, 2000.
- [7] A. Sanyal, N.G. Hemming, W.S. Broecker, D.W. Lea, H.J. Spero and G.N. Hanson, *Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: evidence from culture experiments*, *Paleoceanography* 11(5), 513-517, 1996.
- [8] N.G. Hemming and G.N. Hanson, *Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(1), 537-543, 1992.
- [9] N.G. Hemming, R.J. Reeder and G.N. Hanson, *Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(2), 371-379, 1995.
- [10] M. Pagani, D. Lemarchand, A. Spivack and J. Gaillardet, *A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(4), 953-961, 2005.
- [11] J. Gaillardet and C.J. Allègre, *Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis record?*, *Earth and Planetary Science Letters* 136(3-4), 665-676, 1995.

[12] D. Lemarchand, J. Gaillardet, E. Lewin and C.J. Allegre, Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic, *Chemical Geology* 190(1-4), 123-140, 2002.

[13] D. Lemarchand, J. Gaillardet, E. Lewin and C.J. Allègre, The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH, *Nature* 408(6815), 951-954, 2000.

[14] P.N. Pearson and M.R. Palmer, Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years, *Nature* 406(6797), 695-699, 2000.

[15] A.J. Spivack and Y. Chen-Feng, Boron isotopic geochemistry of carbonates and pore waters, Ocean Drilling Program Site 851, *Earth and Planetary Science Letters* 152(1-4), 113-122, 1997.

[16] S. Goldberg, Reanalysis of boron adsorption on soils and soil minerals using the constant capacitance model, *Soil Science Society of America Journal* 63, 823-829, 1999.

[17] S. Goldberg, H.S. Forster and E.L. Heick, Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and soils, *Soil Science* 156(5), 316-321, 1993.

[18] S. Goldberg and R.A. Glaubig, Boron Adsorption on Aluminium and Iron Oxide Minerals, *Soil Science Society of America Journal* 49(6), 1374-1379, 1985.

[19] S. Goldberg and R.A. Glaubig, Boron Adsorption and Silicon Release by the Clay Minerals Kaolinite, Montmorillonite, and Illite, *Soil Science Society of America Journal* 50(6), 1442-1446, 1986.

[20] S. Goldberg and R.A. Glaubig, Boron Adsorption on California Soils, *Soil Science* 50(5), 1173-1176, 1986.

[21] S. Goldberg and R.A. Glaubig, Boron and Silicon Adsorption on an Aluminium Oxide, *Soil Science Society of America Journal* 52(1), 87-91, 1988.

[22] S. Goldberg, S.M. Lesch and D.L. Suarez, Predicting Boron Adsorption by Soils Using Soil Chemical Parameters in the Constant Capacitance Model, *Soil Science Society of America Journal* 64, 1356-1363, 2000.

[23] B. Gu and L.E. Lowe, Studies on the adsorption of boron on humic acids, *Canadian Journal of Soil Science* 70, 305-311, 1990.

[24] R. Keren and R.G. Gast, pH-Dependent Boron adsorption by Montmorillonite Hydroxy-Aluminium complexes, *Soil Science Society of America Journal* 47, 1116-1121, 1983.

[25] R. Keren, R.G. Gast and B. Bar-Yosef, pH-dependence Boron adsorption by Na-Montmorillonite, *Soil Science Society of America Journal* 45, 45-48, 1981.

[26] R. Keren and U. Mezuman, Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equations, *Clays and Clay Minerals* 29(3), 198-204, 1981.

[27] E. Lemarchand, J. Schott and J. Gaillardet, Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(14), 3519-3533, 2005.

[28] H. Schwarcz, E. Agyei and C. McMullen, Boron isotopic fractionation during clay adsorption from seawater, *Earth and Planetary Science Letters* 6, 1-5, 1969.

[29] M.R. Palmer, A.J. Spivack and J.M. Edmond, Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(9), 2319-2323, 1987.

[30] A.J. Spivack, M.R. Palmer and J.M. Edmond, The sedimentary cycle of the boron isotopes, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(7), 1939-1949, 1987.

[31] E.F. Rose, M. Chaussidon and C. France-Lanord, Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(3), 397-408, 2000.

[32] D. Lemarchand and J. Gaillardet, Non-steady state erosion of shales in the Makenzie river basin (Canada): evidence from boron isotopes, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(supplement 1), A 685, 2005.

[33] S.G. de Bussetti, E.A. Ferreira and A.K. Helmy, Sorption of Boron by Hydrous Al-Oxide, *Clays and Clay Minerals* 43(1), 58-62, 1995.

[34] S. Goldberg, Chemical Modeling of Anion Competition on Goethite Using the Constant Capacitance Model, *Soil Science Society of America Journal* 49, 851-856, 1985.

[35] S. Goldberg, Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 285(2), 509-517, 2005.

[36] J.R. Sims and F.T. Bingham, Retention of Boron by Layer Silicates, Sesquioxides, and Soil Materials: II. Sesquioxides, *Soil Science* 32, 364-369, 1968.

[37] J.R. Sims and F.T. Bingham, Retention of Boron by Layer Silicates, Sesquioxides, and Soil Materials: III. Iron and Aluminium-Coated Layer Silicates and Soil Materials, *Soil Science* 32, 369-373, 1968.

[38] B. Prelot, F. Villieras, M. Pelletier, G. Gerard, F. Gaboriaud, J.-J. Ehrhardt, J. Perrone, M. Fedoroff, J. Jeanjean and G. Lefevre, Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites, *Journal of Colloid and Interface Science* 261(2), 244-254, 2003.

- [39] P. Loganathan, R.G. Bureau and D.W. Fuerstenau, Influence of pH on the Sorption of Co^{2+} , Zn^{2+} And Ca^{2+} by a Hydrous Manganese Oxide, *Soil Science Society of America Journal* 41, 57-62, 1977.
- [40] A.J. Spivack and J.M. Edmond, Determination of Boron Isotope Ratios by Thermal Ionization Mass Spectrometry of the Dicesium Metaborate Cation, *Analytical Chemistry* 58(1), 31-35, 1986.
- [41] D. Lemarchand, J. Gaillardet, C. Gopel and G. Manhès, An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples, *Chemical Geology* 182(2-4), 323-334, 2002.
- [42] J. Gaillardet, D. Lemarchand, C. Göpel and G. Manhès, Evaporation and sublimation of boric acid: application for boron purification from organic rich solutions, *Geostandards Newsletter* 25(1), 67-75, 2001.
- [43] G.S. Pokrovski, J. Schott and A.S. Sergeev, Experimental determination of the stability constants of NaSO_4^- and NaB(OH)_4^0 in hydrothermal solutions using a new high-temperature sodium-selective glass electrode - Implications for boron isotopic fractionation, *Chemical Geology* 124(3-4), 253-265, 1995.
- [44] A. Herbelin and J.C. Westall, FITEQL: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, 1996.
- [45] C. Su and D.L. Suarez, Coordination of Adsorbed Boron: A FTIR Spectroscopic Study, *Environmental Science and Technology* 29(2), 302-311, 1995.
- [46] W. Stumm and J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1996.
- [47] D. Peak, G.W. Luther III and D.L. Sparks, ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(14), 2551-2560, 2003.
- [48] K.S. Abou-El-Sherbini, M.H. Askar and R. Schollhorn, Hydrated layered manganese dioxide: Part I. Synthesis and characterization of some hydrated layered manganese dioxides from $\alpha\text{-NaMnO}_2$, *Solid State Ionics* 150(3-4), 407-415, 2002.
- [49] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge and L. Duong, Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58(5), 967-981, 2002.

[50] D.A. Sverjensky, Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M^+L^-) electrolytes, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(2), 225-257, 2005.

[51] L.S. Balistrieri and J.W. Murray, The surface chemistry of δ - MnO_2 in major ion sea water, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(6), 1041-1052, 1982.

[52] M. Farquhar, J.M. Charnock, F.R. Livens and D.L. Vaughan, Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite and pyrite: an X-ray absorption spectroscopic study, *Environmental Science and Technology* 36(8), 1757-1762, 2002.

[53] B.A. Manning, S.E. Fendorf and S. Goldberg, Surface structures and stability of arsenic (III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes, *Environmental Science and Technology* 32(16), 2383-2388, 1998.

[54] G.S. Pokrovski, J. Schott, F. Farges and J.-L. Hazemann, Iron (III)-silica interactions in aqueous solution: insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(19), 3559-3573, 2003.

[55] F.C. Hawthorne, P.C. Burns and J.D. Grice, The Crystal Chemistry of Boron, in: *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, E.S. Grew and L.M. Anovitz, eds., *Reviews in Mineralogy* 33, pp. 41-116, Mineralogical Society of America, Washington, 2002.

[56] A. Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijewic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A. Wanic and W. Wolski, Neutron diffraction studies of α - $FeOOH$, *Physica Status Solidi* 26, 429-434, 1968.

[57] R.E. Criss, *Principles of stable isotope distribution*, Oxford University Press, Oxford, 1999.

[58] E. Silvester, A. Manceau and V.A. Drits, Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite .2. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy, *American Mineralogist* 82(9-10), 962-978, 1997.

[59] C. Sanchez-Valle, B. Reynard, I. Daniel, C. Lecuyer, M. Isabelle and J.-C. Chervin, Boron isotopic fractionation between minerals and fluids: New insights from in situ high pressure-high temperature vibrational spectroscopic data, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(17), 4301-4313, 2005.

[60] R.E. Zeebe, Stable boron isotope fractionation between dissolved $B(OH)_3$ and $B(OH)_4$, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(11), 2753-2766, 2005.

[61] Y. Liu and J.A. Tossel, Ab initio orbital calculations of boron isotope fractionations in boric acids and borates, *Geochimica et Cosmochimica Acta* In Press, 2005.

[62] P. Oliva, J. Viers, B. Dupre, J.P. Fortune, F. Martin, J.J. Braun, D. Nahon and H. Robain, The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: Nsimi-Zoetele site, Cameroon, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(23-24), 4013-4035, 1999.

[63] A.F. White, A.E. Blum, M.S. Schulz, D.V. Vivit, D.A. Stonestrom, M. Larsen, S.F. Murphy and D. Eberl, Chemical Weathering in a Tropical Watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-Term Versus Short-Term Weathering Fluxes, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(2), 209-226, 1998.

CHAPITRE V :
IMPLICATIONS DES RESULTATS
DE CETTE ETUDE SUR LA
GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU
BORE

Dans les chapitres précédents de ce travail nous avons exposé les résultats d'études du comportement chimique et isotopique du bore en présence de composés très spécifiques, des molécules organiques aux oxydes métalliques en passant par les acides humiques. Le but de cette dernière partie est de resituer ces résultats dans le cadre plus général du cycle global du bore, en particulier au niveau des enveloppes continentales superficielles. Le cycle continental superficiel du bore peut être décrit d'une manière assez succincte. Arraché à la croûte continentale par l'altération chimique et l'érosion mécanique, le bore est ensuite transporté vers l'océan par les eaux de surface sous forme particulaire et dissoute. Durant ce transport, le bore dissous peut coprecipiter avec les phases secondaires de l'altération ou être adsorbé dans les sols ou sur les matières en suspensions. Les sols constituent pour le bore un lieu privilégié d'échanges chimiques et isotopiques. C'est à ce niveau que vont prendre leur importance les interactions solide/solution et les échanges avec la végétation (Figure V-1). Afin de mieux caractériser l'impact de ces échanges sur les bilans chimique et isotopique du bore, nous avons adopté dans ce dernier chapitre deux points de vue bien distincts.

Dans un premier temps nous allons examiner les mécanismes fondamentaux qui régissent le comportement isotopique du bore lors des principales réactions dans lesquelles il est impliqué, à savoir la dissolution des minéraux, son adsorption sur les phases solides et sa coprecipitation avec les minéraux secondaires.

Dans une deuxième partie, nous allons essayer de quantifier l'impact des phénomènes d'adsorption sur la composition isotopique des eaux de surface en proposant une première modélisation des fractionnements isotopiques induits par l'adsorption du bore dans les sols. A partir de cette modélisation, nous essayerons de caractériser les facteurs exerçant la plus forte influence sur la composition isotopique du bore dans les rivières, puis nous tenterons d'indiquer des pistes de recherche afin d'améliorer notre compréhension du comportement isotopique du bore.

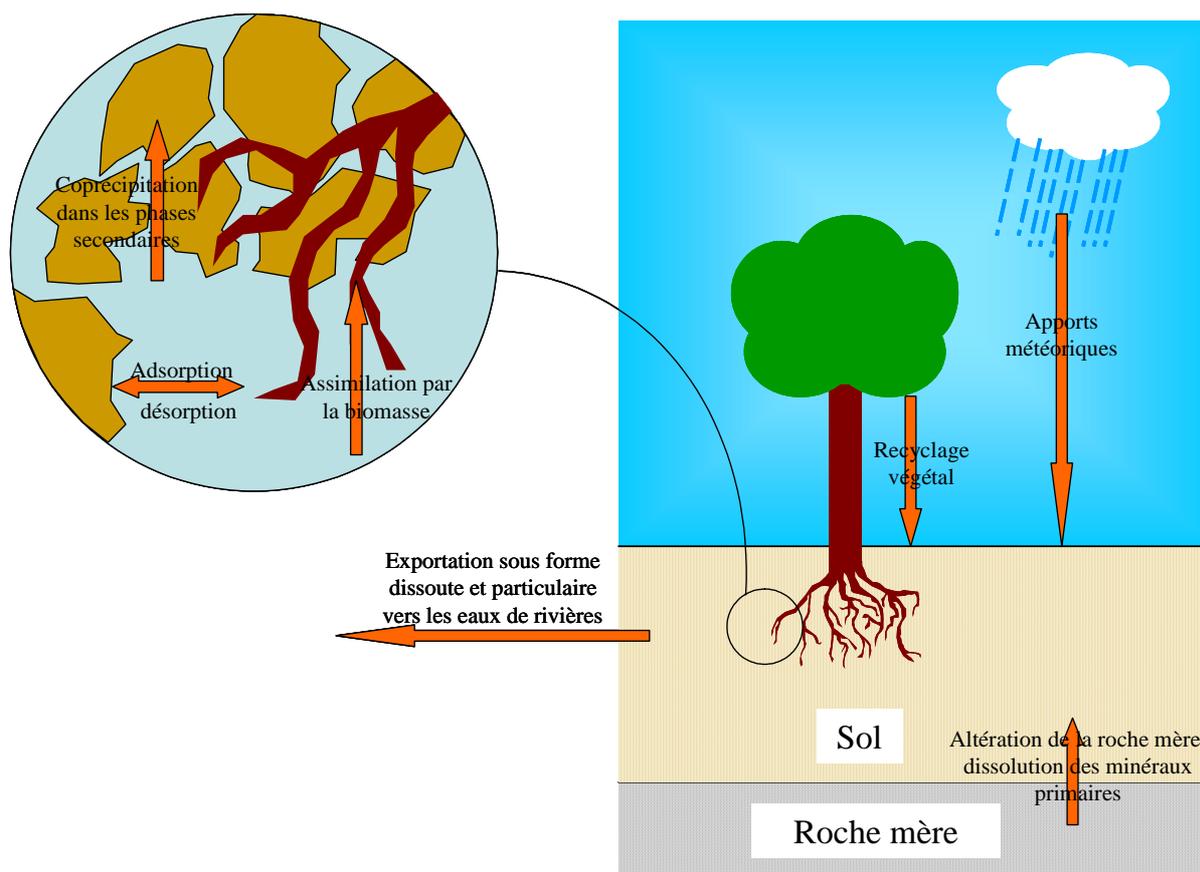


Figure V-1 : Représentation schématique des transferts de bore dans les sols.

V-A Les mécanismes de fractionnement isotopique du bore lors des réactions solides/solution

Grâce à une approche expérimentale, nous avons essayé d'améliorer notre compréhension des mécanismes qui régissent les fractionnements isotopiques du bore lors des interactions solide/solution, en particulier au cours des phénomènes d'adsorption. Dans cette partie, nous allons essayer de dégager les principaux mécanismes microscopiques mis à jour lors de nos études expérimentales. A cette fin, nous examinerons le comportement du bore lors des principales interactions solide/solution : la dissolution, la précipitation et l'adsorption.

V-A-1 Comportement isotopique du bore lors de la dissolution des minéraux

Dans l'utilisation du bore comme traceur de l'altération continentale, la première question qui se pose est de savoir si la dissolution des minéraux peut entraîner un

fractionnement de ses isotopes. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude expérimentale du comportement isotopique du bore durant la dissolution des minéraux.

Cependant, les études d'objets naturels peuvent nous éclairer sur le comportement isotopique du bore durant l'altération des roches. Tout d'abord, l'étude des échanges isotopiques entre l'eau de mer et la croûte océanique semble indiquer que l'extraction du bore des basaltes par la circulation de fluides hydrothermaux se fait sans fractionnement isotopique notable (Spivack and Edmond, 1987). Il est cependant difficile d'extrapoler directement ce résultat à l'altération continentale tant les conditions sont différentes (par exemple la température, le rapport eau-roche et la nature des roches). L'étude de la composition de l'eau des grands fleuves permet de mieux cerner le comportement isotopique du bore lors de l'altération continentale. Lorsqu'on porte sur un graphique la composition isotopique du bore dissous en fonction de la composition isotopique de strontium ou de l'osmium des eaux des grands fleuves, l'ensemble des points, sauf pour les fleuves tropicaux, se répartit entre un pôle correspondant au bore inclus dans le réseau des minéraux silicatés et un pôle correspondant au bore échangeable (Lemarchand, 2001). La composition isotopique du pôle correspondant aux silicates est égale à -10‰, ce qui correspond exactement à la composition isotopique des roches silicatées et suggère qu'il n'y a pas de fractionnement isotopique durant la dissolution des minéraux silicatés.

Ces données semblent donc indiquer que la dissolution des minéraux n'entraîne pas de fractionnement des isotopes du bore, ce qui en fait un traceur potentiel des sources d'altération. Cependant, on peut se demander quel est l'impact sur la composition isotopique du bore de la précipitation des phases secondaires qui se produit lors de l'altération.

V-A-2 Comportement isotopique du bore lors de la coprécipitation.

Après son extraction de la croûte continentale lors de l'altération, le bore est susceptible de coprécipiter avec divers minéraux. Seuls les fractionnements isotopiques du bore lors de sa coprécipitation avec les carbonates ont été largement étudiés dans le but d'utiliser les isotopes du bore comme marqueurs de paléo-pH. Les études expérimentales ont porté à la fois sur la précipitation inorganique (Sen et al., 1994; Sanyal et al., 2000), et biotiques (Sanyal et al., 1996) de carbonates. Les études de coprécipitation inorganique montrent que l'incorporation du bore dans les carbonates entraîne un enrichissement dépendant du pH en ^{10}B du bore précipité par rapport au bore dissous. Selon ces auteurs, ce fractionnement isotopique s'explique très bien par l'hypothèse que seul l'ion borate est

incorporé dans le solide sans changer sa composition isotopique. Le fractionnement isotopique serait donc uniquement le reflet de l'enrichissement en ^{10}B de l'ion borate dissous par rapport à l'acide borique, qui est de 19,2 ‰ selon Kakihana et al. (1977). Lors des expériences de cultures de foraminifères, on observe un léger décalage de la courbe de fractionnement isotopique, interprété par Sanyal et al. (1996) comme un effet vital. Une étude par RMN de ^{11}B de la structure du bore au sein des carbonates montre que le bore précipité avec la calcite est de structure trigonale, alors que le bore précipité avec l'aragonite présente une structure tétraédrique (Sen et al., 1994). Malgré cette différence de structure le fractionnement isotopique du bore est le même lors de sa coprécipitation avec l'aragonite ou la calcite. Cette étude montre donc que la phase d'adsorption du bore à la surface du minéral en cours de croissance est l'étape déterminante du fractionnement isotopique, qui, pour les auteurs, confirme donc l'adsorption préférentielle de l'ion borate.

Sans mettre en doute l'utilisation de la composition isotopique du bore comme indicateur de paléo-pH, nous devons être prudents quand à la validité de la théorie proposée. Zeebe (2005) a recalculé le fractionnement isotopique entre l'ion borate et l'acide borique en solution et propose des valeurs comprises entre 30 et 50 ‰. Une valeur de 30 ‰ a été récemment proposée par Liu et Tossel (2005) à partir de calculs de mécanique quantique. Avec de telles valeurs, la fixation préférentielle de l'ion borate devrait entraîner des fractionnements isotopiques entre solide et solution bien plus importants que ceux observés. Une autre incertitude provient de la cinétique des réactions mises en jeu. Zeebe et al. (2001) ont montré que la cinétique d'équilibre isotopique entre l'ion borate et l'acide borique dans l'eau de mer est beaucoup plus rapide (125 μs) que la précipitation des carbonates. La cinétique d'échange isotopique entre acide borique et ion borate ne doit donc pas exercer d'influence sur le fractionnement isotopique. Nous avons, par contre, peu d'information sur les vitesses respectives de précipitation des carbonates et d'adsorption du bore. Dans l'hypothèse où la vitesse d'adsorption du bore serait plus rapide que la vitesse de précipitation, l'équilibre doit s'établir entre bore dissous et bore sorbé à la surface du cristal en croissance. Comme lors de nos expériences d'adsorption sur les oxydes métalliques ou la matière organique, le fractionnement isotopique observé reflèterai le fractionnement à l'équilibre entre bore adsorbé et bore dissous. Cette incertitude ne pourra être levée que par des études conjointes de cinétique de précipitation et d'adsorption du bore à la surface des carbonates. Une étude spectroscopique de la structure des complexes formés à la surface des carbonates permettrait également de compléter l'étude de Sen et al. sur la structure du bore coprécipité.

Nos résultats montrant que l'adsorption du bore à la surface des oxydes métalliques entraîne de forts fractionnements isotopiques, il paraît également intéressant de réaliser des expériences de coprécipitation de bore avec les oxydes afin d'améliorer notre compréhension du comportement isotopique du bore lors de la précipitation des phases secondaires en particulier dans les sols. Il est en particulier crucial, pour l'utilisation plus rigoureuse des isotopes du bore comme traceurs de l'altération, de vérifier si le bore extrait des roches mères est directement lessivée vers les rivières sans fractionnement isotopique ou si avant son exportation du sol, il peut être fractionné lors de processus de coprécipitation avec les phases secondaires.

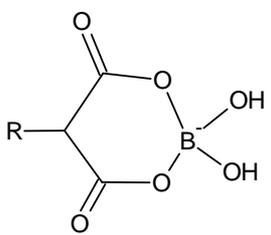
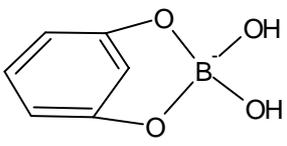
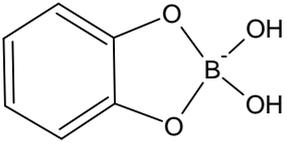
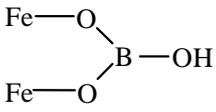
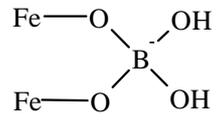
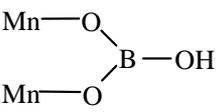
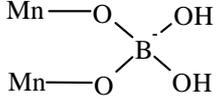
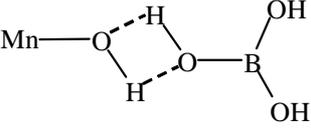
V-A-3 Comportement isotopique du bore lors de l'adsorption sur les phases solides

Il s'agit ici du processus que nous avons plus particulièrement étudié dans ce travail. Contrairement au cas de la coprécipitation, le bore n'est pas piégé dans les minéraux mais reste en équilibre avec la solution si un échange permanent avec celle-ci peut être maintenu. Dans ce cas, l'important n'est pas tant de savoir si c'est l'ion borate ou l'acide borique qui réagit avec la surface minérale ou organique, mais plutôt de connaître l'identité de l'isotope qui est le plus stable dans le complexe surfacique formé. Nous avons vu au cours de cette étude que les complexes surfaciques du bore sont généralement enrichis en ^{10}B par rapport à la solution. En milieu acide et neutre, le bore étant présent en solution sous forme d'acide borique trigonal $\text{B}(\text{OH})_3$ enrichi en ^{11}B , la présence de bore surfacique « léger » est attendue lors de la formation de complexes tétraédriques. Cependant, nous avons pu voir au cours de cette étude que si cette vision est globalement vérifiée, elle ne suffit pas à elle seule à expliquer toutes les subtilités des fractionnements isotopiques mesurés. En effet, l'étude de l'adsorption du bore sur les oxydes métalliques, en particulier sur la goéthite, nous a révélé que le bore adsorbé trigonal pouvait être lui aussi fortement enrichi en ^{10}B et que les fractionnements isotopiques calculées entre les complexes surfaciques du bore et l'acide borique dissous peuvent être bien plus important que le fractionnement isotopique déterminé par Kakihana et al. (1977) entre l'ion borate et l'acide borique en solution. De même, les fractionnements isotopiques mesurés lors de l'adsorption du bore sur les argiles marines sont largement supérieurs au fractionnement isotopique entre ion borate et acide borique (Palmer et al., 1987) et ne peuvent pas être seulement expliqués seulement par une adsorption préférentielle de l'ion borate.

Il est donc nécessaire de se pencher plus précisément sur la structure des complexes surfaciques formés pour expliquer les fractionnements isotopiques mesurés expérimentalement. L'ensemble des complexes surfaciques du bore mis en évidence dans cette étude ainsi que les fractionnements isotopiques qui leur sont associés sont présentés dans le tableau V-1. La modélisation des fractionnements isotopiques des complexes du bore formés à la surface de l'acide humique (Chapitre III) montre que les complexes les moins stables et les plus distordus sont les plus enrichis en ^{10}B . De même, sur la goethite, la formation de complexes bidentates entraîne une forte distorsion angulaire et certainement un étirement des liaisons B-O, ce qui se traduit par des complexes fortement enrichis en ^{10}B (Chapitre IV). A contrario, sur la birnessite, la formation d'un complexe trigonal de sphère externe n'entraîne quasiment pas de modification stéréochimique par rapport à l'acide borique en solution, ce qui se manifeste isotopiquement que par un très léger enrichissement du complexe en ^{11}B (Chapitre IV). Il apparaît donc que les forts enrichissements en ^{10}B correspondent aux complexes dans lesquels les contraintes d'origine stérique sont les plus importantes. Les déformations d'origine stérique déstabilisent les liaisons B-O induisant ainsi de forts fractionnements isotopiques. Cette hypothèse est confortée par les calculs de mécanique quantique qui prédisent que l'isotope le plus lourd doit se concentrer dans l'espèce où il est le plus fortement lié (par exemple l'acide borique par rapport à l'ion borate ou une espèce sans contrainte stérique par rapport à la même espèce déformée) (Criss, 1999).

Cette hypothèse implique également que les fractionnements isotopiques entraînés par l'adsorption du bore puissent varier considérablement d'un minéral à l'autre, même s'ils ont des compositions chimiques identiques. Un paramètre déterminant est très certainement la distance entre les deux groupes fonctionnels surfaciques adjacents (fonctions carboxyliques, hydroxyles...) auxquels il peut se rattacher. Si cette distance est trop grande, le bore ne peut pas former de complexe bidentates, et les compositions isotopiques des complexes surfaciques trigonaux et tétraédriques seront certainement très proches de leurs analogues aqueux, l'acide borique et l'ion borate. De même, dans le cas idéal où la distance entre deux sites permet la formation de complexes bidentates non distordus, il n'y aura certainement qu'un faible fractionnement isotopique entre les complexes surfaciques et aqueux du bore de même coordinence. C'est dans le cas de distances entre deux sites intermédiaires, permettant la formation de complexes bidentates soumis à de fortes contraintes stériques, que le bore subira les fractionnements isotopiques les plus forts. Enfin, les complexes surfaciques de

Tableau V-1 : Synthèse des complexes surfaciques du bore déterminés dans cette étude et des fractionnements isotopiques correspondants.

Solide	Structure du bore complexé	Facteur de fractionnement isotopique par rapport à $B(OH)_3, aq$	
		$\alpha_{IV-III}=0,981$	$\alpha_{IV-III}=0,965$
Acide humique		0,973-0,978	0,973-0,981
		0,954-0,960	0,952-0,962
		0,981-0,983	0,964-0,966
Goethite		0,957	0,960
		0,977	0,960
Birnessite		0,971	0,997
		0,960	0,932
		1,005	0,999

sphère externe trigonaux ou tétraédriques doivent avoir une composition isotopique très proche de leurs homologues aqueux comme nous l'avons observé dans le cas de la birnessite. Afin de vérifier ces hypothèse et de mieux quantifier les fractionnements isotopiques dus à

l'adsorption du bore sur les surfaces solides, il apparaît aujourd'hui nécessaire d'associer les études expérimentales conduites avec des minéraux pertinents de différentes structures aux calculs *ab initio* de ces fractionnements à l'aide des techniques de la mécanique quantique.

Les valeurs des compositions isotopiques des complexes surfaciques déterminés dans ce travail sont basées sur la valeur du facteur de fractionnement isotopique entre l'ion borate et l'acide borique en solution déterminé par Kakihana et al. (1977), $\alpha_{IV-III}=0,981$. Cette valeur est aujourd'hui fortement remise en cause par Zeebe (2005) et Liu et Tossel (2005) qui, à partir de méthodes de la mécanique quantique proposent $0,95 < \alpha_{IV-III} < 0,97$ alors que Sanchez-Valle (2003) a calculé à partir de mesures de spectroscopie vibrationnelle $\alpha_{IV-III}=0,983$. Un changement notable de la valeur de α_{IV-III} modifierait bien entendu les valeurs des facteurs de fractionnements isotopiques calculées pour chaque complexe, et ne permettraient pas de restituer les courbes expérimentales sans considérer une composition isotopique propre à chaque complexe surfacique du bore, qui est un des résultats majeurs de ce travail. La figure V-2 montre l'inadéquation entre les données expérimentales et les courbes obtenues en optimisant uniquement la valeur de α_{IV-III} et en considérant qu'il n'y a aucun fractionnement isotopique entre l'ion borate et les complexes formés à la surface du solide. Même si dans les cas de l'acide humique et de la goéthite les courbes ainsi obtenues passent par nombre de points expérimentaux, l'allure générale des courbes expérimentales n'est pas restituée. De plus, si il est envisageable que les compositions isotopiques des complexes surfaciques tétraédriques du bore soient très proches de celles de l'ion borate, il n'y a aucune raison que cela soit aussi vrai dans le cas des complexes trigonaux se formant à la surface des oxydes métalliques. La meilleure preuve en est la très forte divergence en milieu alcalin entre les valeurs expérimentales et calculées du facteur de fractionnement isotopique entre bore dissous et bore adsorbé à la surface de la birnessite (Figure V-2). Afin d'évaluer l'impact d'une modification de la valeur de α_{IV-III} sur les résultats de nos calculs, nous avons reporté dans le tableau V-1 les valeurs des facteurs de fractionnement isotopique des différents complexes surfaciques que nous aurions trouvé avec $\alpha_{IV-III}=0,965$. Si les valeurs des facteurs de fractionnement isotopique correspondant aux complexes se formant aux plus faibles pH sont peu modifiées par la nouvelle valeur de α_{IV-III} , celles des complexes formés aux pH les plus basiques sont au contraire fortement altérées tandis que l'existence d'un facteur de fractionnement isotopique propre à chaque complexe surfacique n'est pas remise en cause. La détermination précise de la valeur de α_{IV-III} apparaît donc comme une priorité absolue pour avancer dans la modélisation et l'interprétation des fractionnements isotopiques du bore

mesurés expérimentalement ou sur des objets naturels en vue d'applications touchant la géochimie des cycles superficiels ou la reconstruction des environnements anciens.

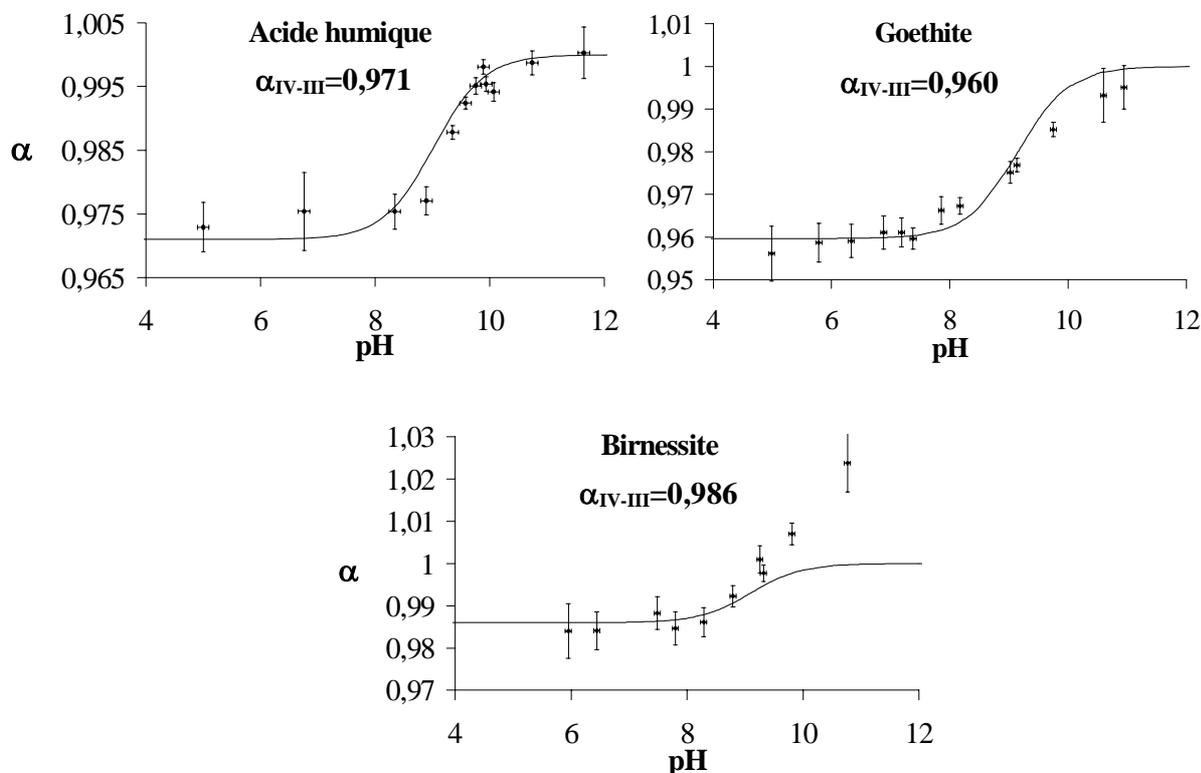


Figure V-2 : Modélisation des facteurs de fractionnement isotopiques entre bore adsorbé et bore dissous obtenus dans ce travail en considérant que les complexes surfaciques du bore ont une composition isotopique identique à celle de l'ion borate, et en optimisant uniquement α_{IV-III} , le facteur de fractionnement isotopique entre l'ion borate et l'acide borique.

V-B Quantification des fractionnements isotopiques du bore dus à son interaction avec les sols

Les sols constituent le principal « réacteur » dans lequel les phénomènes d'adsorption/coprécipitation sur et/ou avec la matière organique, les oxydes métalliques et les argiles peuvent exercer une influence sur la composition isotopique en bore des eaux continentales. Nous avons vu qu'à $\text{pH} < 10$ le bore adsorbé à la surface de la matière organique et des oxydes métalliques est isotopiquement plus léger que le bore dissous. La même observation a été faite lors de l'adsorption du bore à la surface des argiles (Schwarcz et al., 1969; Palmer et al., 1987). En nous appuyant sur les facteurs de fractionnement isotopique

déterminés dans notre étude, nous allons essayer de quantifier l'impact des interactions du bore avec les sols sur sa composition isotopique dans les eaux de surface.

V-B-1 Mise en équation

Dans ce qui suit, nous allons considérer un sol hypothétique au départ sec et exempt de bore désorbable dont on connaît le pH et la composition massique en argiles, oxydes métalliques et acides humiques. Ce sol est mis en contact avec une eau contenant du bore dont nous allons calculer la variation de composition isotopique après qu'elle se soit mise à l'équilibre avec le sol. A l'équilibre, le coefficient de partage (Kd) entre bore adsorbé sur un solide i du sol et bore dissous est donné par :

$$Kd = \frac{(m_{Bi}/m_i)}{(m_{Bdissous}/m_{eau})} \quad (V-1)$$

avec m_{Bi} =masse de bore adsorbée sur le solide i et m_i =masse de solide i.

La masse d'eau et de phase solide i dans un litre de sol de porosité moyenne et de densité respectivement égales à 40 % et 2,6 sont :

$$m_{eau} = 0,4 \times 1000 = 400g$$

$$m_i = 0,6 \times 2,6 \times 1000 \times x_i = 1560 \times x_i \quad \text{avec } x_i = \text{fraction massique de } i \text{ dans le sol.}$$

Dans un litre de sol, la masse de bore (en μg) dissous dans la solution en équilibre est égale à :

$$m_{Bdissous} = 0,4 \times C_{Bdissous}$$

avec $C_{Bdissous}$ =concentration de bore dans l'eau exprimé en ppb.

La masse totale de bore adsorbée (en μg) dans 1 litre de sol est donc égale à :

$$m_{Badsorbé} = \sum m_{Bi} = 1560 \times \frac{0,4 \times C_{Bdissous}}{400} \times \sum_i (Kd_i \times x_i) = 1,56 \times C_{Bdissous} \times \sum_i (Kd_i \times x_i) \quad (V-2)$$

Le bilan isotopique s'écrit :

$$R_{Btotal} \times m_{Btotal} = R_{Bdissous} \times m_{Bdissous} + \sum_i (R_{Bi} \times m_{Bi}) \quad (V-3)$$

avec R_{Btotal} , $R_{Bdissous}$ et R_{Bi} représentant les compositions isotopiques du bore total, du bore dissous et du bore adsorbé sur le solide i.

La masse totale de bore est $m_{Btotal} = m_{Bdissous} + m_{Badsorbé}$

Pour 1 litre de sol, nous pouvons donc écrire :

$$R_{\text{Btotal}} = \frac{R_{\text{Bdissous}} \times 0,4 \times C_{\text{Bdissous}} + 1,56 \times C_{\text{Bdissous}} \times \sum_i (R_{\text{Bi}} \times Kd_i \times x_i)}{0,4 \times C_{\text{Bdissous}} + 1,56 \times C_{\text{Bdissous}} \times \sum_i (Kd_i \times x_i)} \quad (\text{V-4})$$

En introduisant dans l'équation (V-4) le facteur de fractionnement isotopique entre le bore adsorbé à la surface de i et le bore restant en solution, $\alpha_i = R_{\text{Bi}}/R_{\text{Bdissous}}$, on obtient :

$$R_{\text{Btotal}} = R_{\text{Bdissous}} \frac{1 + 3,9 \times \sum_i (\alpha_i \times Kd_i \times x_i)}{1 + 3,9 \times \sum_i (Kd_i \times x_i)} \quad (\text{V-5})$$

La variation en ‰ de la composition isotopique du bore dissous induite par son adsorption sur le sol est :

$$\Delta^{11}\text{B}_{\text{Bore dissous}} = 1000 \times \left(\frac{R_{\text{Bdissous}}}{R_{\text{Btotal}}} - 1 \right) = 1000 \times \left(\frac{1 + 3,9 \times \sum_i (Kd_i \times x_i)}{1 + 3,9 \times \sum_i (\alpha_i \times Kd_i \times x_i)} - 1 \right) \quad (\text{V-6})$$

Bien que cette équation repose sur des hypothèses initiales qui ne correspondent pas exactement à la réalité, elle peut nous permettre d'évaluer la variation isotopique du bore dissous dans les eaux interstitielles d'un sol suite à son interaction avec les différents constituants de ce sol.

V-B-2 Applications aux systèmes naturels

A titre d'exemple, nous avons calculé à l'aide de l'équation V-6 les variations de compositions isotopiques d'eaux drainant plusieurs sols chinois à partir des données fournies par Xu et al. (2001). Le tableau V-2 donne les caractéristiques et les compositions de ces sols. Les facteurs de fractionnement isotopique du bore lors de son adsorption sur les argiles n'étant disponibles que de pH=6,5 à pH=8,5, nous n'avons pu calculer que les fractionnements isotopiques correspondant aux sols numérotés de 1 à 7 dans le tableau V-2. Pour les oxydes de fer amorphes et les oxydes d'aluminium, en l'absence de données, nous avons fait l'hypothèse que les valeurs des coefficients de fractionnement isotopique étaient les mêmes que pour la goethite tandis que les valeurs des constantes d'adsorption du bore ont été tirées de Golberg et Glaubig (1985). Nous avons par contre utilisé les valeurs des constantes d'adsorption et des facteurs de fractionnement isotopiques de notre travail pour l'adsorption du bore sur la matière organique (que nous considérons comme entièrement constituée d'acides humiques) et les oxydes de fer cristallins (assimilés à de la goethite), et les résultats de Palmer et al. (1987) pour les argiles. L'ensemble des valeurs des coefficients de partage

Tableau V-2 : Propriétés et composition des sols étudiés par Xu et al. (2001).

Soil	Soil type (Chinese classification)†	U.S. taxonomy Great Groups	Province	Mean annual temperature‡	Annual rainfall‡	pH (H ₂ O)	Organic matter	Hot water soluble B	CEC	Amorphous§		Crystalline§		Clay content
										Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
				°C	mm				cmol(+) kg ⁻¹	g kg ⁻¹				
1	Calcic Chernozem	Calcicustoll	Heilongjiang	2.0	500	8.14	43.3	8.74	33.7	1.57	1.91	15.4	3.63	250
2	Chernozem	Calciboroll	Heilongjiang	2.0	500	6.98	34.3	8.64	37.1	2.17	1.68	26.5	3.68	398
3	Black soil	Argicustoll	Heilongjiang	2.0	500	6.62	48.0	8.73	35.3	2.06	1.44	31.2	4.53	362
4	Cinnamon soil	Haplustalf	Beijing	11.8	683	8.24	30.0	8.87	14.0	1.52	1.15	24.5	2.78	124
5	Loufou	Flaggept	Shanxi	12.9	667	8.30	11.3	8.33	13.6	1.12	0.91	31.3	2.63	188
6	Burozem	Typustalf	Shandong	11.7	700	7.20	30.4	8.15	10.8	2.43	0.76	19.0	2.49	78
7	Yellow-brown soil	Typudalf	Jiangsu	15.0	1026	6.55	16.7	8.17	20.0	2.83	1.00	60.9	7.56	311
8	Red soil	Plinthudult	Zhejiang	16.3	1400	5.51	8.5	8.34	12.4	1.23	1.25	85.6	8.93	330
9	Red soil	Plinthochreult	Jiangxi	18.0	1800	5.16	27.2	8.55	9.8	8.95	1.85	50.9	11.3	318
10	Red soil	Plinthudult	Jiangxi	18.0	1800	4.63	9.3	8.30	10.8	0.86	1.85	89.2	6.74	419
11	Lateritic red soil	Tropudult	Guangdong	21.6	2155	4.01	37.6	8.12	13.2	7.55	4.25	111.2	23.1	311
12	Latosol	Rhodudult	Guangdong	23.3	1389	5.68	28.7	8.57	14.7	2.77	1.74	232.6	21.3	483
13	Latosol	Tropudult	Hainan	23.8	1724	4.82	36.9	8.55	8.5	1.17	1.40	141.6	16.1	310

† Liu et al. (1990).

‡ Wang (1987).

 § Amorphous and crystalline sesquioxides extracted with NH₄-oxalate (pH 3.0) solution in the dark and a dithionite-citrate solution buffered with NaHCO₃, respectively.

(Kd) et des facteurs de fractionnement isotopique (α_i) pris en compte dans notre modélisation, ainsi que les résultats de cette modélisation sont reporté dans le tableau V-3.

Selon nos résultats, l'adsorption du bore dans ces sols pourrait entraîner une variation de la composition isotopique des eaux qui le drainent ($\Delta^{11}\text{B}_{\text{Bore dissous}}$) comprise entre 27,9 et 38,4 ‰. Nous avons reporté sur la figure V-3 les valeurs de $\Delta^{11}\text{B}_{\text{Bore dissous}}$ en fonction du pH, et des taux de matière organique, d'argile, et d'oxydes métalliques. On notera que l'interprétation de ces diagrammes est difficile dans la mesure où pH des eaux interstitielles et teneurs des différents constituants des sols varient aléatoirement. Aucune corrélation claire n'apparaît entre $\Delta^{11}\text{B}_{\text{Bore dissous}}$ et les taux d'argile et de matière organique. Par contre, la variation isotopique de l'eau interstitielle diminue clairement avec l'augmentation du pH et pour les sols ayant des pH inférieurs à 7,2, une corrélation claire se manifeste entre la concentration d'oxydes métalliques et la composition isotopique de l'eau. Le pH et le taux d'oxydes d'un sol seraient donc deux paramètres exerçant une influence importante sur la composition isotopique du bore dans les eaux de surface. Les compositions isotopiques particulièrement élevées du bore des fleuves tropicaux, notamment africains, par rapport aux autres grands fleuves mondiaux (Figure V-4 (Lemarchand et al., 2002)) pourraient ainsi être en partie expliquées par les forts taux d'oxydes/hydroxydes de fer et d'aluminium et le faible pH des sols constituant leurs bassins versants.

Tableau V-3 : Paramètres pris en compte et résultats de la modélisation des fractionnements isotopiques du bore lors de son adsorption par les sols chinois.

sol	1	2	3	4	5	6	7
pH	8,14	6,98	6,62	8,24	8,3	7,2	6,55
Kd _{acides humiques}	24	12	10	26	26	14	9
Kd _{Fe amorphe}	9,1	8,8	8,3	9,1	9,0	9,0	8,1
Kd _{Al amorphe}	183	249	248	173	166	244	247
Kd _{Al cristallisé}	243	203	173	243	242	218	166
Kd _{goethite}	40	32	29	41	41	34	28
Kd _{argiles}	3,0	1,7	1,4	3,2	3,3	1,9	1,4
$\alpha_{\text{acides humiques}}$	0,976	0,975	0,975	0,976	0,976	0,975	0,975
$\alpha_{\text{Fe amorphe}}$	0,966	0,960	0,959	0,967	0,968	0,961	0,959
$\alpha_{\text{Al amorphe}}$	0,966	0,960	0,959	0,967	0,968	0,961	0,959
$\alpha_{\text{Al cristallisé}}$	0,966	0,960	0,959	0,967	0,968	0,961	0,959
α_{goethite}	0,966	0,960	0,959	0,967	0,968	0,961	0,959
α_{argiles}	0,976	0,970	0,968	0,976	0,977	0,971	0,967
$m_{\text{Badsorbé}}/m_{\text{Bdissous}}$	14,6	12,6	12,2	12,3	12,2	7,9	15,7
$\Delta^{11}\text{B}_{\text{Bore dissous}} (\text{‰})$	27,9	34,6	35,5	28,0	28,2	32,6	38,4
$\delta^{11}\text{B}_{\text{Badsorbé}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{Bdissous}} (\text{‰})$	-29,4	-36,7	-37,8	-29,9	-30,1	-36,2	-40,2

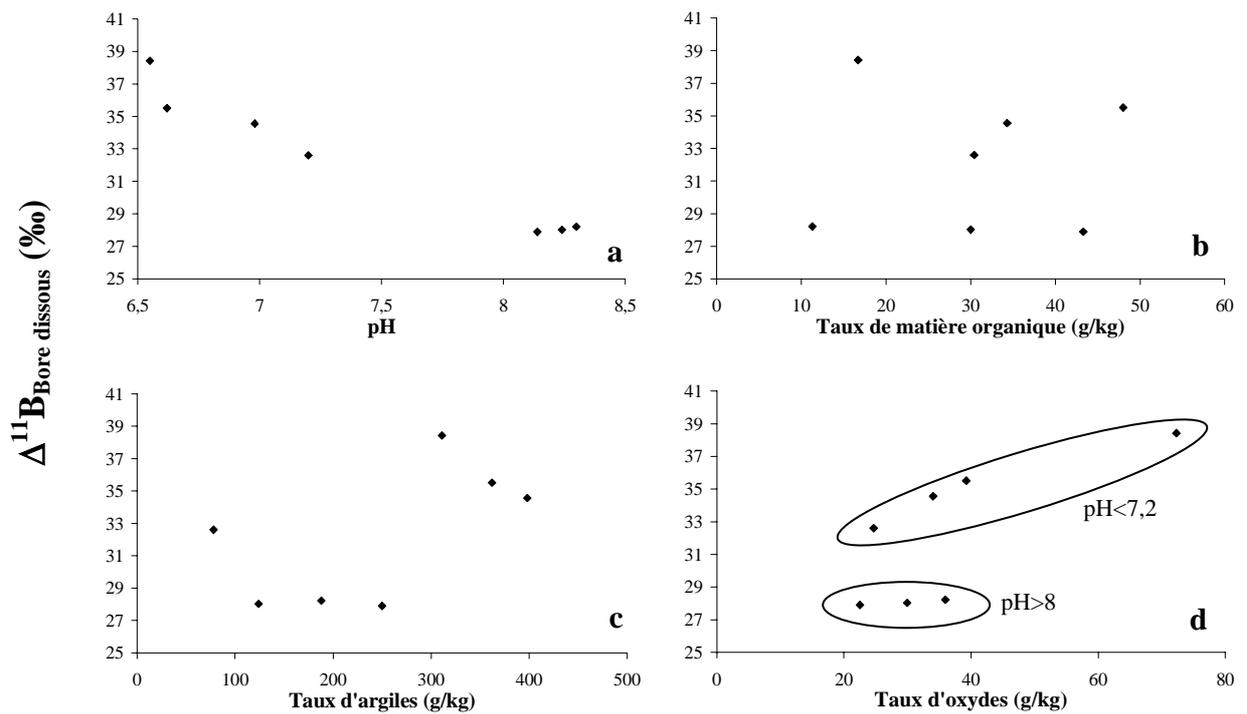


Figure V-3 : Influence du pH (a), du taux de matière organique (b), du taux d'argiles (c) et du taux d'oxydes (d) sur la variation de composition isotopique du bore des eaux de sol.

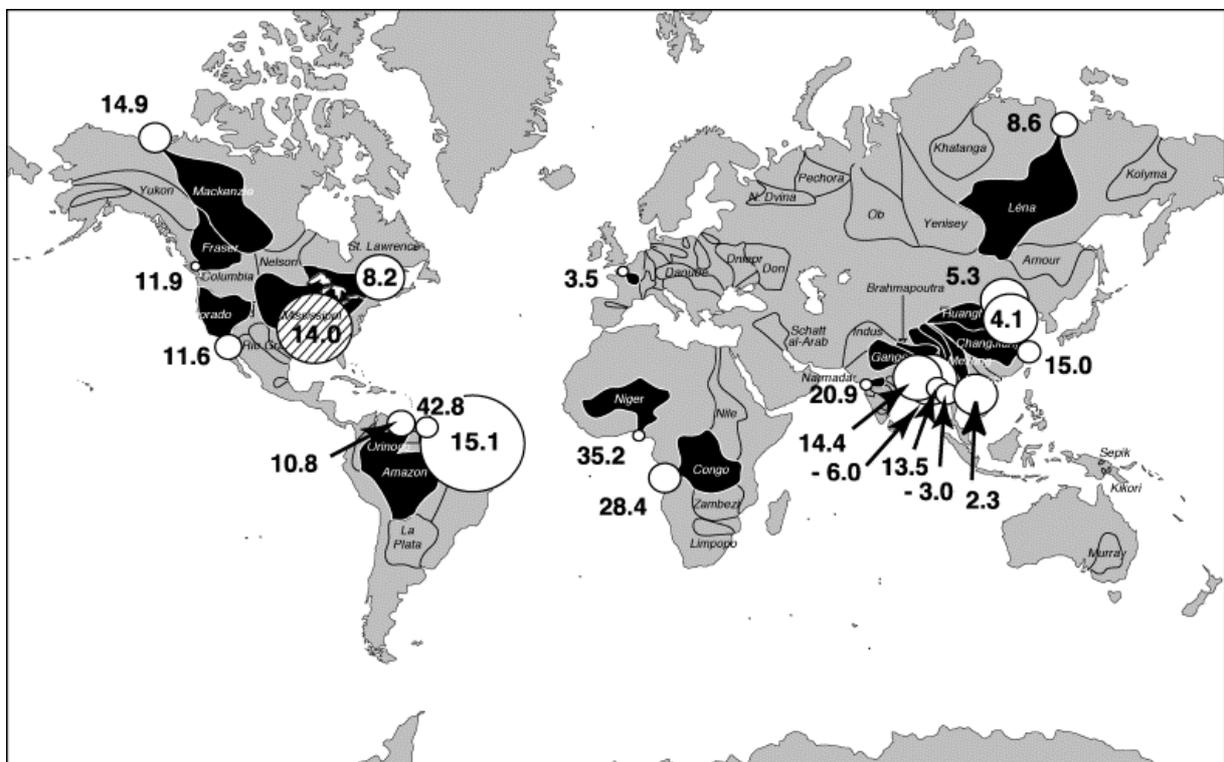


Figure V-4 : Compositions isotopiques des grands fleuves mondiaux. D'après (Lemarchand et al., 2002).

V-B-3 Limites de cette modélisation

Il est évident que ces résultats doivent être considérés avec précaution, tant notre connaissance du comportement isotopique du bore dans les sols est encore limitée. Les fractionnements isotopiques du bore lors de l'adsorption n'ont été étudiés que sur des argiles marines (Schwarcz et al., 1969; Palmer et al., 1987), un acide humique, une goethite, et une birnessite (cette étude). Au vu de ces premiers résultats, il apparaît que le taux d'adsorption du bore ainsi que sa composition isotopique varient fortement d'un solide à l'autre. Il apparaît aujourd'hui nécessaire d'enrichir notre base de données sur les facteurs de fractionnement isotopique lors de l'adsorption ou de la précipitation des phases secondaires. En particulier, les forts taux d'adsorption du bore sur les oxydes d'aluminium mis en évidence par Goldberg et Glaubig (1985) laissent présager un contrôle significatif de ces oxydes sur les compositions isotopiques du bore dans les zones tropicales.

De nombreux autres paramètres influençant certainement le comportement des isotopes du bore, tels la perméabilité des sols ou le temps de résidence de l'eau, n'ont pas été pris en compte dans cette approche. Des contraintes sur ces paramètres pourraient être apportées par des études expérimentales, notamment des essais de percolation réactives de solutions marquées isotopiquement sur ces échantillons de sols naturels et synthétiques.

L'influence de la végétation n'a pas non plus été prise en compte. Pourtant, l'extraction du bore des sols par la biomasse est susceptible de s'accompagner d'un fractionnement isotopique important pouvant modifier la composition isotopique des sols dans les écosystèmes qui ne sont pas à l'équilibre. Nous avons actuellement peu de contraintes sur le comportement isotopique du bore lors de ses interactions avec la biomasse. Une première étude réalisée sur des compartiments instrumentés d'un écosystème forestier a fourni des premiers résultats prometteurs (Bouchez, 2005). Il a été trouvé que la composition isotopique du bore contenu dans les échantillons de végétaux analysés était plus lourde d'environ 50 ‰ que les sols correspondants. En supposant que la composition isotopique des eaux interstitielles est environ 30 ‰ plus élevée que la composition des sols, la composition isotopique du bore dans la végétation serait de 20 ‰ plus lourde que celle de la solution nutritive. Les mécanismes susceptibles de produire un tel fractionnement –de signe opposé à ceux observés lors de la sorption sur les acides humiques ou les solides- restent à définir mais il est clair que le rôle de la biomasse dans les bilans isotopiques du bore devra être caractérisé avec soin.

Enfin, notons qu'une approche plus rigoureuse que l'utilisation des coefficients d'adsorption et des fractionnements isotopiques obtenus par interpolation des points expérimentaux consisterait, comme nous l'avons fait dans notre étude expérimentale, à utiliser les constantes de stabilité des différents complexes surfaciques et aqueux du bore pour déterminer sa spéciation exacte dans le sol, puis à calculer le fractionnement isotopique entre l'eau et le sol à partir de cette spéciation et des facteurs de fractionnement isotopique entre chaque complexe surfacique et aqueux du bore et l'acide borique dissous. Ce type de calcul, bien que compliqué par le nombre d'équations mises en jeu, peut être réalisé à l'aide de logiciels de spéciation chimiques tels que FITEQL 3.2, à condition de disposer de tous les paramètres nécessaires : surface spécifique de chaque minéral, densités de sites, constantes d'acidité de surface.

Le manque actuel de valeurs robustes pour nombre de paramètres contrôlant la composition isotopique du bore limite actuellement les possibilités de modélisation du comportement isotopique de cet élément dans les sols lors des processus d'altération. A cet égard les calculs *ab initio* à l'aide des méthodes de la mécanique quantique des énergies libres des isotopomères des différents complexes formés par le bore, associés à des déterminations expérimentales d'un certain nombre de ces énergies libres, apparaissent comme la voie la plus robuste pour quantifier les fractionnements isotopiques du bore dans les sols et plus généralement les bilans isotopiques associés aux cycles superficiels continentaux et marin de cet élément.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour premier but de quantifier et modéliser les fractionnements isotopiques du bore induits par son adsorption à la surface d'acides humiques et d'oxydes de fer et de manganèse à partir de la caractérisation de la structure et stabilité des complexes qu'il forme avec les groupes fonctionnels aqueux et surfaciques caractéristiques des interfaces étudiées. Son second but était d'examiner l'influence des interactions entre le bore et les sols sur la composition isotopique du bore dans les eaux continentales.

L'étude de la réactivité du bore avec les molécules organiques de petites tailles a montré que le bore est facilement complexé par les composés organiques. Lors de cette complexation, il passe en conformation tétraédrique, même dans les solutions de pH acide et neutre où le bore libre est majoritairement sous forme d'acide borique trigonal. La caractérisation de la spéciation du bore en fonction du pH montre que si sa complexation est contrôlée par les fonctions carboxyliques à faible pH, les fonctions alcooliques et surtout phénoliques le mobilisent bien plus fortement dès que le pH est assez élevé pour permettre la dissociation de leur liaison O-H. L'extrapolation des résultats obtenus à la matière organique naturelle a montré que les concentrations d'acides humiques et fulviques dans les eaux de surface sont certainement trop faibles pour exercer un contrôle significatif sur la spéciation du bore. Par contre, les acides humiques des sols sont susceptibles de complexer une proportion très importante du bore (jusqu'à 80%). Le probable passage du bore en conformation tétraédrique lors de cette complexation suggère que l'interaction du bore avec la matière organique naturelle doit fortement modifier sa composition isotopique.

Nous avons pu vérifier l'existence de ces fractionnements isotopiques en réalisant des expériences d'adsorption du bore en fonction du pH sur un acide humique commercial (Aldrich). Le coefficient de partage entre bore adsorbé et bore dissous ($K_d = (m_{B\text{adsorbé}}/m_{\text{humique}})/(m_{B\text{dissous}}/m_{\text{solution}})$) augmente de pH=4 jusqu'à pH=9,5-10 avec une valeur de 40, puis ensuite diminue pour s'annuler au-delà de pH=12. L'allure en « cloche » de la courbe de sorption du bore en fonction du pH est tout à fait représentative du comportement des oxyanions. L'étude par spectroscopie RMN a montré que le bore est adsorbé sous forme de plusieurs complexes tétraédriques liés à des fonctions phénoliques et carboxyliques. Nous avons pu modéliser l'adsorption du bore dans le cadre d'un modèle discret de sites déprotonables à la surface de l'acide humique. La mise en œuvre du logiciel FITEQL 3.2 nous a permis de calculer les constantes de stabilité des complexes formés par le bore sur chacun

de ces sites. Les complexes majoritaires sont comme on s'y attendait les complexes formés sur les fonctions phénoliques.

L'adsorption du bore sur l'acide humique entraîne de pH=5 à pH=9 un fractionnement isotopique de -25‰, avec un enrichissement en ^{10}B du bore adsorbé par rapport au bore dissous. Au delà de pH=9, le fractionnement isotopique diminue très rapidement et devient quasiment nul à partir de pH=10. Ces fractionnements isotopiques ne sont pas explicables uniquement par le fractionnement isotopique qui s'opère entre l'acide borique et l'ion borate. Nous avons donc fait l'hypothèse que chaque complexe surfacique du bore en équilibre avec la solution présentait un fractionnement isotopique propre par rapport à l'acide borique dissous. A partir de la spéciation surfacique du bore en fonction du pH, nous avons pu calculer par une méthode des moindres carrés les facteurs de fractionnement isotopique de chaque complexe qui permettent de reproduire au mieux les données expérimentales. Non seulement cette approche permet de bien décrire les fractionnements isotopiques du bore en fonction du pH, mais surtout elle apporte des renseignements précieux sur ses mécanismes de fractionnement isotopique. Les facteurs de fractionnement les plus importants (-45‰) sont obtenus pour les complexes géométriquement les plus distordus, alors que les complexes soumis à une faible contrainte stérique présentent une composition isotopique en bore proche de celle de l'ion borate. Cette étude montre également que les interactions du bore avec la matière organique des sols peuvent modifier fortement sa composition isotopique et ainsi augmenter d'au moins 15‰ la composition isotopique du bore des eaux continentales.

La même approche a été utilisée pour étudier l'adsorption du bore sur la goethite et la birnessite et ses conséquences isotopiques. Les courbes d'adsorption montrent ici aussi des profils en forme de cloche, avec des maximums d'adsorption à pH=8-9 et des valeurs correspondantes du coefficient de partition K_d respectivement égales à 40 et 35 pour la goethite et la birnessite. Les analyses par spectroscopie infrarouge (DRIFT) ont permis de mettre en évidence la formation de complexes surfaciques trigonaux du bore, uniquement de sphère interne à la surface de la goethite, mais à la fois de sphère interne et externe à la surface de la birnessite. La formation de complexes tétraédriques n'a pu être distinctement observée, certainement à cause de la présence de bandes d'absorption très intenses des oxydes correspondant aux vibrations Me-OH. La modélisation de l'adsorption dans le cadres des modèles à capacitance constante, à couche diffuse et à triple couche a été réalisée avec succès

à l'aide du logiciel FITEQL et a montré la nécessité d'introduire des complexes tétraédriques de sphère interne du bore pour décrire l'adsorption sur l'ensemble de la gamme de pH.

Les courbes de fractionnements isotopiques obtenues en fonction du pH lors de la sorption du bore sur la goethite et la birnessite ont une allure similaire, mais avec un fort décalage des valeurs du facteur de fractionnement. L'adsorption du bore à la surface de la goethite entraîne un très fort fractionnement isotopique de -40‰ entre pH=5 et pH=7, qui diminue entre pH=7,5 et pH=10,5 et devient quasiment nul au-delà de pH=11. Le fractionnement du bore à la surface de la birnessite montre le même profil en fonction du pH, mais la valeur du fractionnement isotopique, de seulement -15‰ en milieu acide, atteint +23‰ en solution alcaline. La modélisation des facteurs de fractionnement isotopique démontre que le décalage entre les deux courbes peut s'expliquer par la formation à la surface de la birnessite d'un complexe trigonal de sphère externe de composition isotopique quasi-identique à celle de l'acide borique et qui est responsable à la fois des faibles et forts fractionnements observés respectivement aux pH acides et alcalins. La modélisation montre aussi que les complexes trigonaux de sphère interne sont très fortement enrichis en ^{10}B par rapport à l'acide borique. Ce résultat surprenant peut s'expliquer par la formation de complexes bidendates binucléaires très distordus sur les sommets des octaèdres MeO_6 . Ici aussi, les contraintes stériques exercées sur le bore complexé sont le facteur déterminant des fractionnements isotopiques produits lors des processus d'adsorption.

L'ensemble de ces résultats montre qu'à la fois l'ampleur et le signe des fractionnements isotopiques du bore lors de son adsorption sur les solides dépendent non seulement de la nature des groupes fonctionnels présents à la surface mais aussi, pour les mêmes groupes fonctionnels, de la géométrie de leur arrangement. Ceci est particulièrement remarquable lors de la sorption du bore à la surface de la goethite et de la birnessite où la formation de complexes du bore trigonaux de sphère interne bidendates (goethite) et externe monodendates (birnessite) induit un décalage important de la composition isotopique en fonction du pH du bore adsorbé à la surface de ces deux minéraux. Cette différence de compositions isotopiques entre des cristaux coexistant de goethite et birnessite pourrait faciliter la reconstruction de paléoenvironnements, notamment le pH des océans. Il faut cependant noter que les applications prometteuses, aux grands problèmes géochimiques, des fractionnements isotopiques du bore associés à son adsorption/coprécipitation sont actuellement limitées par notre méconnaissance des facteurs de fractionnement isotopique associés à chaque type de complexes surfacique et, en tout premier lieu, de celui associé à

l'hydrolyse de l'acide borique en ion borate. L'application des méthodes de la mécanique quantique aux calculs ab initio des facteurs de fractionnement isotopiques est certainement une des pistes les plus séduisantes pour avancer dans cette direction.

Malgré les limitations actuelles nous avons tenté une première modélisation de l'impact des phénomènes d'adsorption dans les sols sur la composition isotopique du bore dans les eaux superficielles continentales. Nos calculs indiquent que la composition isotopique des eaux de surface pourrait être enrichie d'environ 30 ‰ en ^{11}B suite aux phénomènes d'adsorption et que ce sont les réactions du bore avec les oxydes métalliques qui auraient le plus fort impact sur sa composition isotopique. Ces conclusions devront être confirmées par des études de terrain sur des sols de composition variées.

Enfin, il faut souligner, bien que les mécanismes d'incorporation du bore dans la végétation et les fractionnements isotopiques qui en découlent soient encore très mal connus, que l'impact de la végétation sur le bilan isotopique du bore dans les enveloppes superficielles de notre planète ne peut pas être ignoré. On peut espérer que les travaux réalisés dans ce travail sur les interactions du bore avec des molécules organiques simples et les acides humiques pourront fournir d'utiles pistes pour des travaux futurs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Abou-El-Sherbini K. S., Askar M. H. and Schollhorn R. (2002) Hydrated layered manganese dioxide: Part I. Synthesis and characterization of some hydrated layered manganese dioxides from $[\alpha\text{-NaMnO}_2]$. *Solid State Ionics* **150**, 407-415.
- Akinfiyev N. N. (1986a) Algorithm of calculations of heterogeneous equilibrium for microcomputers (in Russian). *Geokhimiya* **6**, 882-890.
- Akinfiyev N. N. (1986b) "Balance" computer code for calculating mineral-aqueous solution-gas equilibria. *Geokhimiya* **6**, 882-890.
- Anderson D. M. and Archer D. (2002) Glacial-interglacial stability of ocean pH inferred from foraminifer dissolution rates. *Nature* **416**, 70-73.
- Anovitz L. M. and Grew E. S. (2002) Mineralogy, Petrology and Geochemistry of Boron: An Introduction. In *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. (eds. Grew, E. S. and Anovitz, L. M.). *Reviews in Mineralogy*. **33**, 1-40.

B

- Baes C. F. and Mesmer R. E. (1976) *The hydrolysis of cations*, Wiley, New York.
- Balistrieri L. S. and Murray J. W. (1982) The surface chemistry of δMnO_2 in major ion seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1041-1052.
- Barth S. (1993) Boron isotope variations in nature: a synthesis. *Int. J. Earth. Sci.* **82**, 640-651.
- Bartusek M., Havel J. and Matula D. (1991) Boron chelates with citrate. *Scr. Chem. (Brno)* **21**, 63-67.

Bouchez J. (2005) *Fractionnement isotopique du bore par les végétaux d'un écosystème forestier tempéré : implications pour le cycle biogéochimique du bore*, rapport de MASTER 2, Université de Paris 7.

C

Chapelle, Stella and Verchere J.-F. (1988) A 11B and 13C NMR determination of the structures of borate complexes of pentoses and related sugars. *Tetrahedron* **44**, 4469-4482.

Chaussidon M. and Jambon A. (1994) Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **121**.

Chetelat B. (2001) *Extraction du bore des silicates par fusion alcaline: application aux sédiments des grands fleuves*, rapport de DEA, Université Paris 7.

Chetelat B., Gaillardet J., Freydier R. and Negrel P. (2005) Boron isotopes in precipitation: Experimental constraints and field evidence from French Guiana. *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 16-30.

Criss R. E. (1999) *Principles of stable isotope distribution*, Oxford University Press, Oxford.

de Bussetti S. G., Ferreiro E. A. and Helmy A. K. (1995) Sorption of Boron by Hydrated Al-Oxide. *Clays Clay Miner.* **43**, 58-62.

D, F

Dembitsky V. M., Smoum R., Al-Quntar A. A., Ali H. A., Pergament I. and Srebnik M. (2002) Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms. *Plant Sci.* **163**, 931-942.

Drever J. I. (1997) *The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments.*, Prentice Hall, New Jersey.

FAO-Unesco (1974) Soil Map of the World, 1:5000000, Unesco- Paris.

Farquhar M., L., Charnock J. M., Livens F. R. and Vaughan D. J. (2002) Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: an X-ray absorption spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1757-1762.

G

Gaillardet J. and Allègre C. J. (1995) Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis record? *Earth Planet. Sci. Lett.* **136**, 665-676.

Gaillardet J., Lemarchand D., Göpel C. and Manhès G. (2001) Evaporation and sublimation of boric acid: application for boron purification from organic rich solutions. *Geostand. Newsl.* **25**, 67-75.

Goldberg S. (1985) Chemical Modeling of Anion Competition on Goethite Using the Constant Capacitance Model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**, 851-856.

Goldberg S. (1999) Reanalysis of boron adsorption on soils and soil minerals using the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**, 823-829.

Goldberg S. (2005) Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **285**, 509-517.

Goldberg S., Forster H. S. and Heick E. L. (1993) Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and soils. *Soil Sci.* **156**, 316-321.

Goldberg S. and Glaubig R. A. (1985) Boron Adsorption on Aluminium and Iron Oxide Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**, 1374-1379.

Goldberg S. and Glaubig R. A. (1986a) Boron Adsorption and Silicon Release by the Clay Minerals Kaolinite, Montmorillonite, and Illite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 1442-1446.

Goldberg S. and Glaubig R. A. (1986b) Boron Adsorption on California Soils. *Soil Sci.* **50**, 1173-1176.

Goldberg S. and Glaubig R. A. (1988) Boron and Silicon Adsorption on an Aluminium Oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 87-91.

- Goldberg S., Lesch S. M. and Suarez D. L. (2000) Predicting Boron Adsorption by Soils Using Soil Chemical Parameters in the Constant Capacitance Model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**, 1356-1363.
- Gu B. and Lowe L. E. (1990) Studies on the adsorption of boron on humic acids. *Can. J. Soil Sci.* **70**, 305-311.

H

- Hawthorne F. C., Burns P. C. and Grice J. D. (2002) The Crystal Chemistry of Boron. In *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. (eds. Grew, E. S. and Anovitz, L. M.). *Reviews in Mineralogy*. **33**, 41-116.
- Helgeson H. C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressure. *Am. J. Sci.* **267**, 729-804.
- Hemming N. G. and Hanson G. N. (1992) Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 537-543.
- Hemming N. G., Reeder R. J. and Hanson G. N. (1995) Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 371-379.
- Herbelin A. and Westall J. C. (1996) FITEQL: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis.

K

- Kakihana H., Kotaka M., Satoh S., Nomura M. and Okamoto M. (1977) Fundamental Studies on the Ion-Exchange Separation of Boron Isotopes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 158-163.

- Katzin L. I. and Gulyas E. (1966) Optical rotatory dispersion studies on the borotartrate complexes and remarks on the aqueous chemistry of boric acid. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5209-5212.
- Keren R. and Gast R. G. (1983) pH-Dependent Boron adsorption by Montmorillonite Hydroxy-Aluminium complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 1116-1121.
- Keren R., Gast R. G. and Bar-Yosef B. (1981) pH-dependence Boron adsorption by Na-Montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**, 45-48.
- Keren R. and Mezuman U. (1981) Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equations. *Clays Clay Miner.* **29**, 198-204.
- Kustin K. and Pizer R. (1969) Temperature-jump study of the rate and mechanism of the boric acic-tartaric acid complexation. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 317-322.

L

- Lecuyer C., Grandjean P., Reynard B., Albarede F. and Telouk P. (2002) 11B/10B analysis of geological materials by ICP-MS Plasma 54: Application to the boron fractionation between brachiopod calcite and seawater. *Chem. Geol.* **186**, 45-55.
- Leeman W. P. and Sisson V. B. (2002) Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. In *Boron: Mineralogy, Petrology and Cosmochemistry*. (eds. Grew, E. S. and Anovitz, L. M.). *Reviews in Mineralogy*. **33**, 645-708.
- Leeman W. P., Sisson V. B. and Reid M. (1992) Boron geochemistry of the lower crust: evidence from granulite terranes and deep crustal xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 775-788.
- Lehto T. (1995) Boron retention in limed forest mor. *For. Ecol. Manag.* **78**, 11-20.
- Lemarchand D. (2001), Géochimie isotopique du Bore : Erosion continentale, bilan océanique et paléo-pH, Ph. D. thesis, Université Denis Diderot - Paris 7.
- Lemarchand D. and Gaillardet J. (2005) Non-steady state erosion of shales in the Mackenzie river basin (Canada): evidence from boron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, supplement 1, A 685.

- Lemarchand D., Gaillardet J., Gopel C. and Manhes G. (2002a) An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chem. Geol.* **182**, 323-334.
- Lemarchand D., Gaillardet J., Lewin E. and Allegre C. J. (2002b) Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chem. Geol.* **190**, 123-140.
- Lemarchand D., Gaillardet J., Lewin E. and Allègre C. J. (2000) The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH. *Nature* **408**, 951-954.
- Lemarchand E., Schott J. and Gaillardet J. (2005) Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3519-3533.
- Liu W. G., Xiao Y. K., Peng Z. C., An Z. S. and He X. X. (2000) Boron concentration and isotopic composition of halite from experiments and salt lakes in the Qaidam Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2177-2183.
- Liu Y. and Tossel J. A. (2005) Ab initio orbital calculations for boron isotope fractionations in boric acids and borates. *Geochim. Cosmochim. Acta* (**In Press**).
- Loganathan P., Bureau R. G. and Fuerstenau D. W. (1977) Influence of pH on the Sorption of Co^{2+} , Zn^{2+} And Ca^{2+} by a Hydrous Manganese Oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 57-62.

M

- MacPhail M., Page A. L. and Bingham F. T. (1972) Adsorption Interactions of Monosilicic and Boric Acid on Hydrous Oxydes of Iron and Aluminium. *Soil Sci.* **36**, 510-514.
- Manning B. A., Fendorf S. E. and Goldberg S. (1998) Surface structures and stability of arsenic (III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2383-2388.
- Martell A. E. and Hancock R. D. (1996) *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, Plenum, New York.

Martell A. E. and Smith R. M. (1997) NIST Standard Reference Database 46, Version 3.0, NIST Standard Reference Data, Gaithersburg, USA.

O

Obi N., Katayama M., Sano J., Kojima Y., Shigemitsu Y. and Takada K. (1998) NMR spectroscopic study of the formation of borate esters ascorbic acid and isoascorbic acid. *New Journal of Chemistry* 933-934.

Oliva P., Viers J., Dupre B., Fortune J. P., Martin F., Braun J. J., Nahon D. and Robain H. (1999) The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: nsimi-zoetele site, cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 4013-4035.

Oxspring D. A., McClean S., O'Kane E. and Smyth W. F. (1995) Study of the chelation of boron with Azomethine H by differential pulse polarography, liquid chromatography and capillary electrophoresis and its analytical applications. *Anal. Chim. Acta.* **317**, 295-301.

P

Pagani M., Lemarchand D., Spivack A. and Gaillardet J. (2005) A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 953-961.

Palmer M. R., Spivack A. J. and Edmond J. M. (1987) Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2319-2323.

Parks H. and Schlesinger W. H. (2002) Global biogeochemical cycle of boron. *Global Biogeochem. Cycles* **16**.

- Peak D., Luther III G. W. and Sparks D. L. (2003) ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2551-2560.
- Pearson P. N. and Palmer M. R. (2000) Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature* **406**, 695-699.
- Perry E. A. J. (1972) Diagenesis and the validity of the boron paleosalinity technique. *Am. J. Sci.* **272**, 150-160.
- Pizer R. and Babcock L. (1977) Mechanism of the complexation of Boron Acids with Catechol and Substituted Catechol. *Inorg. Chem.* **16**, 1677-1681.
- Pizer R. and Ricatto P. J. (1994) Ternary alkaline earth metal complex ions in the M²⁺/borate/tartrate system as studied by ¹¹B NMR. *Inorg. Chem.* **33**, 4985-4990.
- Pokrovski G. S. and Schott J. (1998) Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3413-3428.
- Pokrovski G. S., Schott J., Farges F. and Hazemann J.-L. (2003) Iron (III)-silica interactions in aqueous solution: insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3559-3573.
- Pokrovski G. S., Schott J. and Sergeev A. S. (1995) Experimental determination of the stability constants of NaSO₄ and NaB(OH)₄ in hydrothermal solutions using a new high-temperature sodium-selective glass electrode -- Implications for boron isotopic fractionation. *Chem. Geol.* **124**, 253-265.
- Prelot B. (2001), Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux., Ph. D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Prelot B., Poinignon C., Thomas F., Schouller E. and Villieras F. (2003a) Structural-chemical disorder of manganese dioxides: 1. Influence on surface properties at the solid-electrolyte interface. *J. Colloid Interface Sci.* **257**, 77-84.
- Prelot B., Villieras F., Pelletier M., Gerard G., Gaboriaud F., Ehrhardt J.-J., Perrone J., Fedoroff M., Jeanjean J. and Lefevre G. (2003b) Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites. *J. Colloid Interface Sci.* **261**, 244-254.

Q, R

- Queen A., Davies L. and Con A. (1979) The kinetics of the reactions of boric acid with 5-substituted salicylate ions. *Can. J. Chem.* **57**, 920-923.
- Ristic M. D. and Rajakovic L. V. (1996) Boron removal by anion exchangers impregnated with citric and tartaric acids. *Sep. Sci. Technol.* **31**, 2805-2814.
- Rose E. F., Chaussidon M. and France-Lanord C. (2000) Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 397-408.
- Ruan H.D., Frost R.L., Kloprogge J.T. and Duong L. (2002) Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscop.* **58**, 967-981.
- Ryan J. G. and Langmuir C. H. (1993) The systematics of boron abundances in young volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1489-1498.
- Ryan J. G., Leeman W. P., Morris J. D. and Langmuir C. H. (1996) The boron systematics of intraplate lavas: implications for crust and mantle evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 415-422.

S

- Sanchez-Valle C. (2003), Etude expérimentale des propriétés thermodynamiques des fluides aqueux de haute pression: Spéciation et réactivité chimique, Ph. D. thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon.
- Sanchez-Valle C., Reynard B., Daniel I., Lecuyer C., Isabelle M. and Chervin J.-C. (2005) Boron isotopic fractionation between minerals and fluids: New insights from in situ high pressure-high temperature vibrational spectroscopic data, *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4301-4313.

- Sanyal A., Hemming N. G., Broecker W. S., Lea D. W., Spero H. J. and Hanson G. N. (1996) Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: evidence from culture experiments. *Paleoceanography* **11**, 513-517.
- Sanyal A., Nugent N., Reeder R. J. and Bijma J. (2000) Seawater pH control on the boron isotopic composition of calcite: evidence from inorganic calcite precipitation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1551-1555.
- Sasaki Y., Sekiya S., Handa M. and Usami K. (1999) Chelate complexes with boron as lithium salts for lithium battery electrolytes. *J. Power Sources*. **79**, 91-96.
- Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Garrison A. W., Freitag D. and Kettrup A. (1998) Influence of Borate Buffers on the Electrophoretic Behavior of Humic Substances in Capillary Zone Electrophoresis. *Anal. Chem.* **70**, 3798-3808.
- Szwarcz H., Agyei E. and McMullen C. (1969) Boron isotopic fractionation during clay adsorption from seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**, 1-5.
- Sen S., Stebbins J. F., Hemming N. G. and Ghosh B. (1994) Coordination environments of B impurities in calcite and aragonite polymorphs: A ¹¹B MAS NMR study. *Am. Mineral.* **79**, 819-825.
- Shao C., Matsuoka S., Miyazaki Y. and Yoshimura K. (2001) Studies on the complexation of boric acid with polyhydroxyl compounds. *Anal. Sci.* **17 Supplement**, 1475-1478.
- Silvester E., Manceau A. and Drits V.A. (1997) Structure of synthetic monoclinic Narich birnessite and hexagonal birnessite .2. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy, *American Mineralogist* **82**, 962-978.
- Sims J. R. and Bingham F. T. (1967) Retention of Boron by Layer Silicates, Sesquioxides, and Soil Materials: I. Layer Silicates. *Soil Sci.* **31**, 728-732.
- Sims J. R. and Bingham F. T. (1968a) Retention of Boron by Layer Silicates, Sesquioxides, and Soil Materials: II. Sesquioxides. *Soil Sci.* **32**, 364-369.
- Sims J. R. and Bingham F. T. (1968b) Retention of Boron by Layer Silicates, Sesquioxides, and Soil Materials: III. Iron and Aluminium-Coated Layer Silicates and Soil Materials. *Soil Sci.* **32**, 369-373.
- Smith H. J., Spivack A. J., Staudigel H. and Hart S. R. (1995) The boron isotopic composition of altered oceanic crust. *Chem. Geol.* **126**, 119-135.
- Spivack A. J. and Edmond J. M. (1986) Determination of Boron Isotope Ratios by Thermal Ionization Mass Spectrometry of the Dicesium Metaborate Cation. *Anal. Chem.* **58**, 31-35.

- Spivack A. J. and Edmond J. M. (1987) Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1033-1043.
- Spivack A. J., Palmer M. R. and Edmond J. M. (1987) The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1939-1949.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic chemistry*, Wiley, New York.
- Su C. and Suarez D. L. (1995) Coordination of Adsorbed Boron: A FTIR Spectroscopic Study. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 302-311.
- Sun D.-H., Ma R.-L., McLeod C. W., Wang X.-R. and Cox A. G. (2000) Determination of boron in serum, plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Use of mannitol-ammonia as diluent and for eliminating memory effect. *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 257-261.
- Sverjensky D. A. (2005) Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M+L-) electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 225-257.
- Szytula A., Burewicz A., Dimitrijewicz Z., Krasnicki S., Rzany H., Todorovic J., Wanic A. and Wolski W. (1968) Neutron diffraction studies of α -FeOOH. *Phys. Status Solidi* **26**, 429-434.

T, V

- Taylor M. J., Grigg J. A. and Laban I. H. (1996) Triol borates and aminoalcohol derivatives of boric acid: their formation and hydrolysis. *Polyhedron* **15**, 3261-3270.
- van den Berg R., Peters J. A. and van Bekkum H. (1994) The structure and (local) stability constants of borate esters of mono- and di-saccharides as studied by ^{11}B and ^{13}C NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* **253**, 1-12.
- Van Duin M., Peters J. A., Kieboom, A. P. G. and Van Bekkum H. (1984) Studies on borate esters I: The pH dependence of the stability of esters of boric acid and borate in aqueous medium as studied by ^{11}B NMR. *Tetrahedron* **40**, 2901-2911.
- Van Duin M., Peters J. A., Kieboom A. P. G. and Van Bekkum H. (1985) Studies on borate esters II: Structure and stability of borate esters of polyhydroxycarboxylates and

related polyols in aqueous alkaline media as studied by ^{11}B NMR. *Tetrahedron* **41**, 3411-3421.

Vengosh A., Kolodny Y., Starinsky A., Chivas A. R. and McCulloch M. T. (1991) Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2901-2910.

W, X, Z

White A.F., Blum A.E., Schulz M.S., Vivit D.V., Stonestrom D.A., Larsen M., Murphy S.F. and Eberl D. (1998) Chemical Weathering in a Tropical Watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-Term Versus Short-Term Weathering Fluxes, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 209-226.

Williams L. B., Hervig R. L., Holloway J. R. and Hutcheon I. (2001a) Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1769-1782.

Williams L. B., Hervig R. L., Wieser M. E. and Hutcheon I. (2001b) The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA. *Chem. Geol.* **174**, 445-461.

Xu J. M., Wang K., Bell R. W., Yang Y. A. and Huang L. B. (2001) Soil boron fractions and their relationship to soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65**, 133-138.

Zeebe R. E. (2005) Stable boron isotope fractionation between dissolved $\text{B}(\text{OH})_3$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2753-2766.

Zeebe R. E., Sanyal A., Ortiza J. D. and Wolf-Gladrow D. A. (2001) A theoretical study of the kinetics of the boric acid-borate equilibrium in seawater. *Mar. Chem.* **73**, 113-124.

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE

- Figure 1 :** Compositions isotopiques du bore dans les principaux réservoirs terrestres. 4
- Figure 2 :** Cycle géochimique du bore, d'après (Lemarchand, 2001). Les masses sont exprimées en kg, les flux en kg/an, les concentrations, entre parenthèses, en ppm. 6

CHAPITRE I

- Figure I-1 :** Diagramme de rayons X de la birnessite synthétisée dans cette étude. Les chiffres au dessus des pics correspondent aux distances réticulaires en Å. 15
- Figure I-2 :** Isotherme d'adsorption du bore sur l'acide humique Aldrich à T=25°C, I=0,15M et pH=9. 18
- Figure I-3 :** Courbe de titration par la soude d'une solution contenant 0.1 M de B(OH)₃ et 0.2 M d'acide salicylique calculée sans prendre en compte la complexation du bore par l'acide salicylique (pointillés), puis en prenant en compte cette complexation (trait plein). 21
- Figure I-4 :** Spectres RMN ¹¹B de l'acide borique et de l'ion borate en solution. 25
- Figure I-5 :** Nombre de coups mesurés à l'ICP-MS en fonction de la concentration en bore en utilisant une matrice contenant :
A- 0,1 mol/L de NH₃ et 0,25 % massique de mannitol.
B- 2% de HNO₃. 29

Figure I-6 : Hauteur de pic mesurée en colorimétrie pour des solutions de concentrations comparables d'acide borique et de chlorure ferreux. 31

Figure I-7 : Représentation schématique des différents modèles surfaciques utilisés. 34

CHAPITRE II

Figure 1: Spectres de RMN ^{11}B du bore libre (0,01 mol/L) en solution (a: pH=11,4, b: pH=4,9), puis du bore complexé (0,01 mol/L) par le catéchol à pH=8 (c: $[\text{H}_2\text{Cat}]=0,01$ mol/L, d: $[\text{H}_2\text{Cat}]=0,1$ mol/L). 53

Figure 2 : Spectres RMN de ^{11}B du bore complexé par l'acide salicylique. 55
 A - pH=4,5, $[\text{B}]_{\text{tot}} = 0,01$ mol/L, $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{tot}} = 0,02$ mol/L (a), 0,05 mol/L (b), 0,15 mol/L (c).
 B - $[\text{B}]_{\text{tot}} = 0,01$ mol/L, $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{tot}} = 0,1$ mol/L, pH = 3,8 (a), 6,3 (b), 9,6 (c).

Figure 3 : Spectre RMN de ^{11}B du bore complexé par l'acide tartrique. 57
 $[\text{B}]_{\text{total}} = 0,01$ mol/L, $[\text{H}_4\text{Tart}] = 0,1$ mol/L (a, b, c d), 0,05 mol/L (e), 0,5 mol/L (f), pH=1,96 (a) , 5,45 (b), 9,32 (c), 13,02 (d), 11,37 (e) et 11,56 (f).

Figure 4 : Spectre RMN de ^{11}B du bore complexé par l'acide citrique. 59
 A - $[\text{B}]_{\text{tot}} = 0,01$ mol/L, $[\text{H}_4\text{Citr}]_{\text{tot}} = 0,1$ mol/L, pH=1,99 (a), 3,41 (b), 5,13 (c), 9,2 (d), 10,88 (e).
 B - $[\text{B}]_{\text{tot}} = 0,01$ mol/L, $[\text{H}_4\text{Citr}]_{\text{tot}} = 0,5$ mol/L, pH=1,94 (a), 6,58 (b), 9,22 (c).

Figure 5 : Spéciation du bore (10^{-3} mol/L) en fonction du pH en présence de 10^{-1} mol/L de composé organique. 61

Figure 6 : Déplacements chimiques observés en RMN de ^{11}B pour les complexes du bore avec différents types de ligands organiques. 62

CHAPITRE III

- Figure 1:** Acid-base titration of the Aldrich humic acid at $I=0.15\text{M}$ and $T=25^\circ\text{C}$. 79
Circles and squares represent experimental titrations performed with and without CaCl_2 , respectively, but the dashed and dotted lines stand for the two-sites and three-sites model fits, respectively.
- Figure 2:** Boron adsorption on humic acid: boron partition coefficient K_d (see 81
definition in § 3.2.1.) between adsorbed and aqueous boron as function of pH at 25°C and $I=0.15\text{ M}$. Error bars were calculated taking account of concentration measurement uncertainties of 1%.
- Figure 3:** Boron concentration sorbed at the surface of the Ca-flocculated humic 81
acid as a function of aqueous boron concentration (Langmuirian adsorption isotherm) at $\text{pH}=9$, $I=0.15\text{M}$ and $T=25^\circ\text{C}$. The symbols represent the experimental data (errors bars take account of an uncertainty of 5% on boron chemical analyses). The solid line stands for the Langmuir equation fit whereas the dashed and dotted lines represent the surface complexation model fit with three and four complexes, respectively.
- Figure 4:** ^{11}B MAS NMR spectra of boron adsorbed on humic acid at $\text{pH}=6$ and 9 82
in a suspension of 10g/L of humic acid in presence of $[\text{B}]=0.1\text{mol/L}$.
- Figure 5:** Boron isotopic fractionation during adsorption onto humic acid: 83
variation of boron isotopes fractionation factor as a function of pH at 25°C . Boron isotopic composition was measured in solution at equilibrium. Isotopic composition of sorbed boron was deduced from its aqueous isotopic composition using eq.1. Error bars account for analytical uncertainty of 1% and 0.4 ‰ on boron concentration and isotopic measurements, respectively.

Figure 6:	Boron adsorption as function of pH modeled with three complexes formed on two carboxylic and one phenolic functions. Values of model parameters are listed in Tables 1 and 3.	84
Figure 7:	Boron adsorption as function of pH modeled with four complexes formed on two carboxylic and two phenolic functions. Values of model parameters are listed in Tables 1 and 3.	85
Figure 8:	Modeling of boron isotopic fractionation assuming it resulted solely from the fractionation between aqueous boric acid and borate ion (see § 4.2.1).	86
Figure 9:	Modeling of sorption dependent boron isotopic fractionation with three and four surface complexes. Values of isotopic fractionations factors are listed in Table 3.	87
Figure 10:	Schematic structures of boron surface complexes formed within the framework of the three-sites and four-sites models. It is assumed that the structures of boron surface complexes are the same in the two models with, in the case of the four-sites model, an additional BL^-_C complex formed on weaker carboxylic functions.	88

CHAPITRE IV

Figure 1:	Boron adsorption on goethite (A) and birnessite (B): boron partition coefficient K_d ($K_d=(m_{Badsorbed}/m_{goethite})/(m_{Baq}/m_{solution})$) between adsorbed and aqueous boron as function of pH at 25°C and I=0.1 M. Error bars were calculated taking account of concentration measurement uncertainties of 1%.	107
Figure 2:	Boron concentration sorbed at the surface of goethite (A) and birnessite (B) as a function of aqueous boron concentration (Langmuirian adsorption isotherm) at pH=8.2, I=0.1M and T=25°C. The symbols represent the experimental data (errors bars take account of an	108

uncertainty of 1% on boron chemical analyses). The dashed and dotted lines represent the Langmuir equation fit of two hypothetical complexes, the solid line is the sum of dashed and dotted line. Values of fit parameters are $K_1=0.58$, $K_2=0.0025$, $\Gamma_1=8.5$ mmol/kg, $\Gamma_2=141.7$ mmol/kg for goethite and $K_1=0.12$, $K_2=0.0045$, $\Gamma_1=23.8$ mmol/kg, $\Gamma_2=102.7$ mmol/kg for birnessite.

- Figure 3:** DRIFT spectra of boron adsorbed at 25°C on goethite (A) and birnessite (B) in presence of $[B]=0.1$ mol/L in suspensions of 30 and 10 g/L for goethite and birnessite, respectively. 110
- Figure 4:** Boron isotopic fractionation following its adsorption at 25°C onto goethite (A) and birnessite (B): variation of boron isotopes fractionation factor as a function of pH. Error bars account for analytical uncertainty of 1% and 0.4 ‰ on boron concentration and isotopic measurements, respectively. 111
- Figure 5:** Modeling of boron sorption at the surface of goethite (A-B) and birnessite (C-D) at 25°C. Symbols represent experimental data but lines represent calculated K_d values. Values of models parameters are listed in Table 2. 114
- Figure 6:** Modeling at 25°C (solid line) of sorption dependent boron isotopic fractionation on goethite (A) and birnessite (B). Corresponding adsorption models are those where every constants were optimized (see table 2 and figure 5) Values of B isotopic fractionations factors are listed in Table 3. 116
- Figure 7:** Modeling (solid line) of boron isotopic fractionation at the surface of goethite (A) and birnessite (B) taking an α_{IV-III} value equal to 0.965 at 25°C. 120

- Figure 8:** Calculated B isotopic fractionation between bed rocks and soil solution (Δ_{w-rock}) as a function of the water/iron oxide ratio (W_R) in the Nsimi and Rio Icacos watersheds using with K_d and α values determined in this study for B sorption on goethite surface at pH=5 (Nsimi) and pH=7 (Rio Icacos). 122

CHAPITRE V

- Figure V-1 :** Représentation schématique des transferts de bore dans les sols. 135
- Figure V-2 :** Modélisation des facteurs de fractionnement isotopiques entre bore adsorbé et bore dissous obtenus dans ce travail en considérant que les complexes surfaciques du bore ont une composition isotopique identique à celle de l'ion borate, et en optimisant uniquement α_{IV-III} , le facteur de fractionnement isotopique entre l'ion borate et l'acide borique. 142
- Figure V-3 :** Influence du pH (a), du taux de matière organique (b), du taux d'argiles (c) et du taux d'oxydes (d) sur la variation de composition isotopique du bore des eaux de sol. 147
- Figure V-4 :** Compositions isotopiques des grands fleuves mondiaux. D'après (Lemarchand et al., 2002b). 147

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I-1 :	réactions entre l'acide salicylique et l'acide borique suivant le domaine de pH	20
----------------------	---	----

CHAPITRE II

Tableau 1 :	Structure des molécules organiques utilisées dans cette étude et constantes d'acidité (-log K) de leurs groupes fonctionnels fournies par la base de données Critical (Martell and Smith, 1997).	47
Tableau 2 :	Concentrations utilisées, pH mesurés et logarithme de la constante d'équilibre K_{13} calculée lors des expériences de titration bore-catéchol à 25°C, 1 bar.	49
Tableau 3 :	Concentrations utilisées, pH mesurés et logarithmes des constantes d'équilibre K_{18} et K_{19} calculées lors des expériences de titration bore-acide salicylique à 25°C, 1 bar.	49
Tableau 4 :	Concentrations utilisées, pH mesurés et logarithmes des constantes d'équilibre K_{27} , K_{28} et K_{29} calculées lors des expériences de titration bore-acide citrique à 25°C, 1 bar.	50
Tableau 5 :	Déplacements chimiques observés en RMN de ^{11}B lors de la complexation du bore par différents ligands organiques.	63

CHAPITRE III

Table 1:	Values of parameters in the models describing the acid-base titration of the Aldrich humic acid at I=0.15M and T=25°C. L_C^- and L_P^- stand for carboxylic and phenolic functions, respectively.	79
Table 2 :	Initial conditions and final results of adsorption and isotopic experiments.	80
Table 3:	Modeling of boron adsorption on humic acid and of the related isotopic fractionation. $K_{a_{L_XH}}$ represents the deprotonation constant of surface site L_XH . $K_{BL_X^-}$ corresponds to the equilibrium constant of reaction 7. $\alpha_{BL_X^- - III} = \left(\frac{^{11}B/^{10}B}{^{11}B/^{10}B} \right)_{BL_X^-} / \left(\frac{^{11}B/^{10}B}{^{11}B/^{10}B} \right)_{B(OH)_3}$ is the isotopic fractionation factor between adsorbed complex BL_X^- and aqueous boric acid.	83

CHAPITRE IV

Table 1:	Initial conditions and final results of adsorption and isotopic experiments onto goethite and birnessite. $K_d = (m_{Badsorbed}/m_{solid}) / (m_{Bsolved}/m_{solution})$ is the partition coefficient and $\alpha = \left(\frac{^{11}B/^{10}B}{^{11}B/^{10}B} \right)_{ads} / \left(\frac{^{11}B/^{10}B}{^{11}B/^{10}B} \right)_{sol}$ is the boron isotopes fractionation factor. Initial $^{11}B/^{10}B$ ratio in solution is equal to 4.00072.	106
Table 2:	Modeling of boron adsorption at the surface of goethite and birnessite at 25°C. Surface site densities are equal to 4.53 and 2.54 sites/nm ² for goethite and birnessite respectively. Specific surface areas are equal to 20 and 29 m ² /g for goethite and birnessite respectively. Calculated constants are defined in appendix A.	113
Table 3:	Boron isotopic fractionation factors calculated within the framework of the optimized models of B sorption onto goethite and birnessite surfaces.	116

Table 4:	Different structures expected for boron adsorbed at the surface of goethite and birnessite and corresponding isotopic fractionation factors.	118
-----------------	--	-----

CHAPITRE V

Tableau V-1 :	Synthèse des complexes surfaciques du bore déterminés dans cette étude et des fractionnements isotopiques correspondants.	140
Tableau V-2 :	Propriétés et composition des sols étudiés par Xu et al. (2001).	145
Tableau V-3 :	Paramètres pris en compte et résultats de la modélisation des fractionnements isotopiques du bore lors de son adsorption par les sols chinois.	146

Thèse présentée par **Emmanuel LEMARCHAND**
Directeurs de thèse : **Jacques SCHOTT**
Jérôme GAILLARDET

Etude des mécanismes de fractionnement isotopique du bore lors de son interaction avec les acides humiques et les oxydes de fer et de manganèse.

La complexation du bore par des acides organiques dissous, un acide humique floclé, et des oxydes métalliques (goethite et birnessite) a été caractérisé expérimentalement par potentiométrie, mesure des taux d'adsorption, spectroscopie infrarouge et RMN de ^{11}B , tandis que les fractionnements isotopiques du bore associés ont été mesurés par spectrométrie de masse à source solide. Il ressort de cette étude que le bore est fortement complexé par les composés étudiés et que l'isotope léger (^{10}B) est généralement (sauf dans le cas de la birnessite) préférentiellement adsorbé sur les surfaces solides entraînant un enrichissement en isotope lourd (^{11}B) des eaux superficielles. La modélisation de l'adsorption et du fractionnement isotopique du bore révèle le rôle prépondérant de la structure surfacique du bore sur les valeurs des facteurs de fractionnement isotopique. Ce travail montre que l'interaction du bore avec les sols lors de l'altération peut influencer fortement la composition isotopique des eaux de surface et des océans.

Mots clés : Bore, isotope, fractionnement isotopique, adsorption, infrarouge, RMN, acide humique, goethite, birnessite, modélisation, FITEQL.

Study of boron isotopic fractionation mechanisms during its interactions with humic acids and iron and manganese oxides.

Boron complexation with organic ligands, flocculated humic acids, iron oxyhydroxydes (goethite) and manganese oxides (birnessite) has been characterized using potentiometry, adsorption measurements, DRIFT and ^{11}B NMR spectroscopy. Resulting B isotopic fractionation was measured (TIMS). This work shows that boron is strongly complexed by both organic compounds and metal oxides, with, generally, a preferential enrichment of its light isotope (^{10}B) and heavy isotope (^{11}B) at solid surface and in solution, respectively. Adsorption and isotopic fractionation data were successfully modelled, indicating a strong steric control on the isotopic composition of boron surface complexes. This study shows that boron-soil interactions during weathering are likely to have a strong impact on the isotopic composition of surface waters and oceans.

Keywords: Boron, isotope, isotopic fractionation, adsorption, infrared, NMR, Humic acid, goethite, birnessite, modelling, FITEQL.